

UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO
DE INGENIERÍA
ELÉCTRICA

Capacidad de una E-tongue en la detección y caracterización de cambios físico-químicos de aceite mineral frente a fallos térmicos y eléctricos

Daniel Sebastián Lorca González

Trabajo para optar al título de:
Ingeniero Civil Electricista

Profesor:
Jorge Ardila Rey

11 de junio de 2025

“ Nuestros sentidos nos permiten percibir solo una pequeña porción del mundo exterior”
Nikola Tesla

Agradecimientos

Quisiera agradecer a mi familia y amigos, en especial a mi abuelita Isabel quien es la persona más importante en mi vida y me ha acompañado en cada minuto de alegría, tristeza y frustración a lo largo de este largo camino de aprendizaje y desarrollo personal.

De igual forma dedico este escrito a mi madre Isabel y Pablo, quienes me apoyaron en todo lo que pudieron a lo largo de mi camino académico y siempre tuvieron una palabra de aliento en los momentos difíciles, guiando con sabiduría y paciencia en lo que es una de las etapas más importantes de mi vida.

Académicamente, quisiera agradecer a Jorge, Matías y David quienes confiaron en mí y me guiaron a lo largo de este camino investigativo, entregando todo su conocimiento y experiencia. Gracias por su apoyo incondicional y por facilitarme las instalaciones y recursos del Departamento de Ingeniería Eléctrica.

Índice

Agradecimientos **I**

1. Introducción **1**
1.1. Objetivos de la investigación . . . 3
1.2. Problema e hipótesis de trabajo . . . 3

2. Marco Teórico **3**
2.1. Aislamientos en transformadores de potencia . . . 4
2.1.1. Aceite mineral . . . 4
2.1.2. Papel aislante . . . 5
2.2. Fallas en transformadores de potencia . . . 5
2.2.1. Descargas parciales . . . 8
2.3. Productos de descomposición disuelta . . . 12
2.4. Análisis de gases disueltos . . . 14
2.4.1. Extracción de muestras de aceite . . . 15
2.4.2. Método de gas clave . . . 17
2.4.3. Método de razones de Rogers . . . 18
2.4.4. Método de razones de Doernenburg . . . 18
2.4.5. Triángulo de Duval . . . 19
2.4.6. Pentágono de Duval . . . 20
2.5. E-tongue potenciométrica . . . 21
2.5.1. Transistores de efecto de campo . . . 22
2.6. E-tongue voltamétrica . . . 24
2.6.1. Técnicas voltamétricas de barrido . . . 24
2.7. E-tongue ASTREE . . . 26
2.7.1. AlphaSoft . . . 27
2.7.2. Limitaciones E-tongue Astree . . . 29
2.8. Extracciones líquido-líquido . . . 29
2.9. Análisis estadísticos . . . 32
2.9.1. Análisis de componentes principales . . . 33
2.9.2. Análisis de discriminante lineal . . . 34
2.9.3. Control de calidad estadístico . . . 36
2.9.4. Modelado independiente suave por analogía de clase . . . 37

3. Preparación y acondicionamiento de muestras para el proceso de medición **38**
3.1. Proceso de desgasificado de aceite mineral . . . 39
3.2. Preparación agua de baja conductividad . . . 39
3.3. Extracción líquido-líquido para muestras de aceite . . . 41
3.4. Preparación de muestras de aceite contaminadas de manera artificial con gases . . . 44
3.4.1. Dopaje de gas en agua de baja conductividad . . . 44
3.5. Preparación de muestras de aceite sometidas a descargas parciales . . . 46
3.5.1. Objeto de ensayo . . . 46
3.5.2. Montaje experimental . . . 47
3.6. Muestras de aceite mineral obtenidas desde Rhona . . . 48
3.7. Preparación y configuración de sistema Astree . . . 49

3.7.1. Calibración de sensores sistema Astree 50
3.7.2. Creación de secuencia de muestreo en sistema Astree 51

4. Resultados y análisis **55**
4.1. Medición de aguas 55
4.2. Muestras contaminadas con gases 56
4.3. Muestras de aceite sometido a descargas parciales 57
4.3.1. Contaminación de 5 horas 58
4.3.2. Contaminación de 7 horas 60
4.3.3. Contaminación de 10 horas 64
4.4. Muestras de aceite mineral extraídas desde transformadores Rhona 68

5. Conclusiones **72**

Referencias **78**

1. Introducción

La industria eléctrica con el pasar de los años ha tomado gran relevancia debido a la evolución del sistema de vida de la población. Tareas tan sencillas como iluminar los hogares o cocinar, hoy en día requieren de energía eléctrica. Para lograr llevar energía a todos los usuarios de manera segura y eficiente se requiere mantener un delicado equilibrio entre las distintas infraestructuras que componen el sistema eléctrico de un país, región o comuna [1]. Dentro de estos complejos sistemas es posible identificar tres grandes grupos de infraestructuras, los cuales son vitales para un correcto funcionamiento, estas infraestructuras son: transmisión, distribución y generación, cada una de ellas requiere de altas inversiones, en tiempo y dinero, para llevarse a cabo, y es por esta misma razón que es imprescindible extender su vida útil el máximo tiempo posible, ya sea, mediante planes de mantenimiento preventivo o reemplazo del activo afectado [2] [3].

El activo eléctrico de mayor avalúo comercial en un sistema eléctrico corresponde a los transformadores de potencia , equipos que, por lo general, tienen una expectativa de vida entre 30 a 40 años [2]. En la Figura 1 es posible apreciar una gráfica que ayuda a comprender las probabilidades de fallas, comparándolas con interruptores, líneas y barras. Sin embargo, en ocasiones esta expectativa es superada con creces. En este contexto, es de interés estudiar cómo extender la vida útil de dichos activos y evitar fallos catastróficos que afecten la integridad del activo [4].

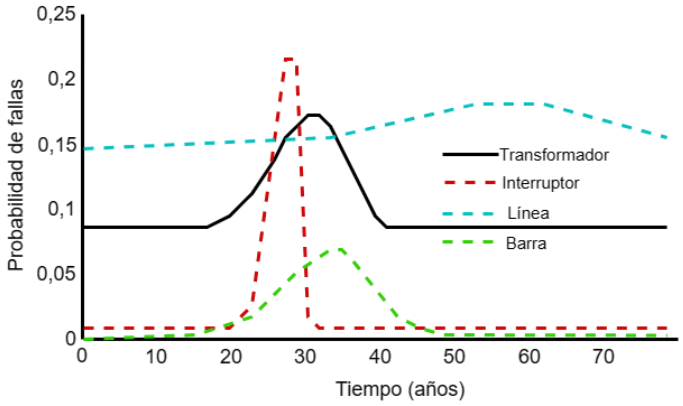


Figura 1: Comparación de densidad de probabilidad de fallo para distintos activos eléctricos [5].

Actualmente, no existe una única opción para lograr la tarea de extender la vida útil de los transformadores de potencia. Sin embargo, el monitoreo preventivo de dichos activos constituye una de las herramientas que mejor resultado puede entregar, siendo su sistema de aislamiento uno de los principales informantes del estado en el que se encuentra el activo. El sistema de aislamiento está formado por celulosa y aceite dieléctrico, que al interactuar producto de una falla incipiente genera una serie de subproductos que son detectables y clasificables. Una de las alternativas de monitoreo utilizada en transformadores de potencia son las denominadas técnicas de análisis de gases disueltos en aceite (DGA, por sus siglas en inglés), las cuales mediante el análisis del contenido gaseoso presente en el sistema de aislamiento del activo, son capaces de identificar la posible fuente de fallos, incluso si esta se encuentra en etapa incipiente.

El uso de técnicas DGA para análisis de transformadores de potencia entrega una valiosa herramienta para determinar el estado del activo, sin embargo, se plantean algunas inquietudes asociadas a dichas técnicas, ya que, ellas sólo se centran en el contenido gaseoso presente en el aceite mineral, pero ¿Qué sucede con el propio aceite?, ¿Mantiene sus propiedades intactas o acaso existen cambios moleculares en las cadenas químicas que lo componen?.

Son interrogantes de este tipo las que impulsan a investigar y desarrollar nuevos métodos y técnicas complementarias de análisis que permitan optimizar el proceso de detección de fallas [6][7].

En los últimos 10 años ha surgido un enorme interés por parte de grupos y centros de investigación en utilizar sistemas bioinspirados que imitan los sentidos humanos [8][9]. En un intento por replicar de manera artificial la detección de gustos, nacen las denominadas lenguas electrónicas (E-tongues, por sus siglas en inglés) alrededor del año 1990, las cuales mediante principios electro-químicos intentan identificar gustos tales como dulzor, amargor, acidez, umami y salado [10]. Las E-tongues pueden llegar a tener gran impacto en diversas industrias, destacando en la alimentaria y farmacéutica gracias a su capacidad de reemplazar paneles sensoriales [11]. Actualmente, las E-tongue basadas en técnicas potenciométricas son las más comunes en la industria y se basan en la medición de un potencial de equilibrio generado por un electrodo en una muestra determinada [11]. Dicho potencial depende fuertemente de factores como, el material de los electrodos, la naturaleza y concentración de los compuestos en la muestra, así como la temperatura de ésta.

De manera comercial, sólo existen dos soluciones de E-tongues disponibles, los modelos se pueden apreciar en las Figuras 2a y 2b.



(a) Insent TS-5000Z [12].



(b) AlphaMOS Astree [13].

Figura 2: Lenguas electrónicas comerciales.

La introducción de las E-tongues en la industria eléctrica plantea una serie de interrogantes respecto a sus capacidades, ya que si el ser humano es capaz de identificar mediante el sabor alimentos que se encuentran en buen estado, ¿Será posible que sistemas como las E-tongues puedan identificar mediante el "sabor" el estado del aceite mineral de los transformadores de potencia?

Se han utilizado E-tongues para analizar aceites vegetales de soya, girasol y canola. En dichos experimentos ha sido posible obtener distintos indicadores de calidad para los aceites y ha permitido presentar las primeras bases para suponer que las E-tongues podrían ser útiles para el análisis de aceite mineral debido a que, en el grupo de muestras ensayadas, el aceite de girasol se caracteriza por tener una tensión de ruptura aproximada de 60 [kV/cm] [14] [15]. Para llevar a cabo pruebas en muestras con ese nivel de tensión de ruptura fue necesario someter a los aceites a distintos procesos químicos, esto debido a que una E-tongue, por lo general, aplica diferencias de potencial del orden de los voltios para entregar resultados.

Otras investigaciones han realizado pruebas en aceite de oliva extra virgen proveniente de distintos países, en dichas pruebas mediante el uso de inteligencia artificial y E-tongues potenciométricas se logró identificar la procedencia de las distintas muestras de aceite con distinto tiempo de almacenamiento, además utilizando el mismo tipo de E-tongue se han podido generar perfiles fenólicos y volátiles para aceite de oliva extra virgen [16][17]. Al igual que en las muestras de aceite de girasol, el aceite de oliva presenta una tensión de ruptura aproximada de $22{,}35$ [kV/mm] lo que demuestra nuevamente la versatilidad que pueden tener las E-tongues al momento de ensayar aceites con propiedades dieléctricas [18].

De acuerdo con lo anterior, se plantea la hipótesis que las E-tongues podrían ser sensibles a las variaciones físico-químicas que se presentan en el aceite dieléctrico producto de fallas térmicas y eléctricas. Por lo tanto, la finalidad de esta memoria es determinar el desempeño de estos sistemas de medición a la hora de analizar muestras de aceite que han sido sometidas a múltiples tipos de fallos, con el fin de utilizarlos como métodos complementarios a las técnicas DGA.

1.1. Objetivos de la investigación

Objetivo general

Evaluar la capacidad de una lengua electrónica (E-tongue) para detectar y caracterizar cambios físico-químicos en aceite mineral para diferentes tipos de fallos eléctricos y térmicos.

Objetivos específicos

1. Revisar bibliografía sobre avances más recientes en el uso de E-tongues para el análisis de sustancias en medios acuosos y no acuosos, con el propósito de establecer un sólido marco contextual para la aplicación de la E-tongue en el análisis de aceite mineral.
2. Diseñar e implementar un enfoque experimental integral que permita realizar pruebas utilizando una E-tongue, específicamente en aceite mineral, asegurando la reproducibilidad y la precisión de los resultados obtenidos.
3. Ejecutar experimentos en muestras de soluciones acuosas derivadas de aceite mineral sometido a condiciones de fallas térmicas y eléctricas, empleando la E-tongue para adquirir datos empíricos sobre su capacidad de diferenciación de muestras.
4. Identificar y cuantificar las correlaciones existentes entre los resultados proporcionados por la E-tongue y los resultados obtenidos mediante técnicas convencionales de análisis de aceite mineral. Esto permitirá validar la utilidad y la precisión de la E-tongue como una herramienta alternativa y complementaria en la caracterización de aceites dieléctricos afectados por fallas eléctricas y térmicas.

1.2. Problema e hipótesis de trabajo

Si bien, analizar los gases disueltos en aceite mineral es una técnica ampliamente utilizada para evaluar el estado los transformadores de potencia, su limitación radica en no capturar cambios físico-químicos sutiles en las cadenas moleculares del aislante líquido. Esta omisión se debe a la compleja influencia de los gases en las propiedades del aceite y/o errores del operario al momento de realizar las extracciones de muestras. Además, los costos elevados de equipos especializados y las restricciones para realizar mediciones electroquímicas directas en el aceite limitan la información disponible a partir de las técnicas de diagnóstico actuales.

Debido a lo anterior, se plantea la hipótesis que la integración de datos obtenidos desde una E-tongue comercial con las técnicas tradicionales de análisis de gases disueltos, mejora la precisión en la detección de alteraciones en el sistema de aislamiento del transformador y por ende complementa y ayuda en la predicción del tipo de falla que generó dichas variaciones.

2. Marco Teórico

Para llevar a cabo los objetivos planteados en la presente memoria es necesario comprender el principio de funcionamiento de las E-tongues, así como sus limitantes al momento de analizar muestras, ya que dicho equipo

se vende principalmente para el análisis de alimentos y control de calidad de productos pertenecientes a la industria alimentaria. Es importante señalar que el análisis de aceites minerales en transformadores de potencia ya tiene un historial establecido. Detrás de cada procedimiento, existe una norma que define y estandariza los métodos para garantizar resultados consistentes y comparables a nivel global. No obstante, la relevancia de estas normas se desvanece si no se comprenden a fondo los fenómenos químicos que acontecen a nivel molecular en el aceite mineral. Ante este escenario, resulta esencial recopilar información actualizada sobre tecnologías emergentes como la E-tongue y las metodologías existentes para el tratamiento de muestras de aceite mineral. Asimismo, es fundamental dilucidar los fenómenos físico-químicos presentes en esas muestras.

Por lo tanto, en la presente sección se expondrá el marco conceptual necesario para comprender el sistema de aislamiento utilizado en transformadores de potencia, el cual se encuentra formado por aceite dieléctrico y papel aislante, así como las causas de degradación y normativa asociada al análisis de este sistema.

De igual forma, debido a la naturaleza de la investigación llevada a cabo, se presenta un sólido marco conceptual respecto al principio constructivo y de funcionamiento de las E-tongue, así como, técnicas utilizadas para llevar a cabo mediciones con este tipo de equipos y sus limitaciones.

2.1. Aislamientos en transformadores de potencia

Los sistemas de aislamiento en transformadores de potencia pueden ser divididos en dos grandes categorías: La primera considera los aceites aislantes utilizados en ellos y la segunda corresponde a el tipo de papel aislante utilizado [19].

En la industria se encuentran dos grandes tipos de aceites aislantes utilizados en transformadores: aceite mineral y aceite vegetal. El primero ha sido utilizado convencionalmente en la industria durante largos años, sin embargo debido al impacto ambiental que este tiene y las desventajas en cuanto a su resistencia al fuego se ha explorado el uso del aceite vegetal como alternativa [19][20]. A pesar de lo anterior, el aceite mineral sigue siendo el más utilizado en la industria para la fabricación de transformadores de potencia.

Por otro lado, el principal constituyente del papel aislante utilizado en la fabricación de transformadores de potencia es la celulosa. La celulosa está compuesta por molécula de glucosa unidas por enlaces $\beta - 1{,}4$ que se encuentra unida por enlaces glicosídicos. Dichos enlaces son conectados por fuertes enlaces de hidrógeno y hacen que la estructura de la cadena sea estable [19].

2.1.1. Aceite mineral

Los transformadores de potencia utilizan aceite mineral como aislante y refrigerante, dicho aceite puede estar constituido por tres principales grupos de hidrocarburos: nafténicos, parafínicos y aromáticos [21].

Algunas de las principales características que presentan los hidrocarburos son presentadas en la Tabla 1:

Tabla 1: Principales propiedades de los posibles hidrocarburos presentes en el aceite mineral [21].

Hidrocarburo	Descripción
Aromático	Bajo coeficiente de expansión, baja estabilidad a la oxidación y alto poder de solvencia frente a resinas de recubrimiento.
Nafténico	Buena estabilidad a la oxidación, excelente fluidez a baja temperatura, baja tendencia a formación de gases, coeficiente de expansión regular y alta tensión interfacial.
Parafínicos	Mayor fluidez, buena estabilidad a la oxidación y baja tendencia a formación de gases

Los aceites convencionales empleados en transformadores de potencia están compuestos por una base mineral en un porcentaje mayor al $99\,\%$ y un aditivo entre $0,2\,\%$ y $0,5\,\%$. Dicha base mineral comúnmente corresponde a naftenos y debido a la predominancia de este hidrocarburo el aceite dieléctrico presenta buenas propiedades como aislante térmico y alta resistencia a la oxidación, permitiendo largos periodos de operación en los transformadores de potencia [22].

Otro elemento presente en el aceite dieléctrico mineral corresponde a la cera, la cual aumenta la viscosidad de este, especialmente a bajas temperaturas y es culpable de generar interrupciones en el óptimo funcionamiento del activo. Un aceite con baja viscosidad es importante para disipar el calor en el sistema y optimizar la fluidez de este. Por lo tanto, el aceite parafínico, que tiene más contenido de cera que el nafténico, es menos preferible.

2.1.2. Papel aislante

El papel aislante más utilizado en la construcción de transformadores corresponde al papel Kraft , el cual es una combinación entre celulosa $(78\,\% - 80\,\%)$, hemicelulosa $(10\,\% - 20\,\%)$ y lignina $(2\,\% - 6\,\%)$ [19][23]. Sin embargo la resistencia térmica del papel Kraft es de solo $105°C$, esto no es suficiente para aislar transformadores de potencia de alta capacidad que se encuentren operando a plena carga [24][25]. Debido a este fenómeno se ha desarrollado una versión mejorada del papel denominada papel Kraft térmicamente mejorado (TUK, por sus siglas en inglés), este papel aislante mejorado es capaz de soportar temperaturas de funcionamiento de hasta $120°C$, teniendo una vida útil 10 veces superior al papel Kraft tradicional [19].

Una alternativa que podría ser viable en el diseño de transformadores y es motivo de estudio corresponde al papel aislante Nomex, el cual es fabricado con una fibra sintética duradera y con propiedades de alta resistencia al calor $(220°C)$ [26][27]. Aunque el papel Nomex ofrece mejores resultados que el papel TUK en cuanto a resistencia térmica, sin embargo se desconoce en profundidad otros parámetros de importancia como lo son las propiedades mecánicas, subproductos de envejecimiento, resistencia a la tracción y el contenido de humedad.

2.2. Fallas en transformadores de potencia

La norma *IEC 60599* [28] describe seis tipos de fallas características en transformadores de potencia, en la Tabla 2 se muestran estos tipos de falla y se realiza una descripción de cada uno de ellos.

Tabla 2: Tipos de fallas en transformadores de potencia de acuerdo a [28]

Tipo de falla	Descripción
Descargas parciales (PD)	Fallas generadas debido a descargas parciales del tipo plasma frío (corona).
Fallas tipo D1	Fallas generadas por descargas de baja energía.
Fallas tipo D2	Fallas generadas por descargas de alta energía.
Fallas tipo T1	Fallas térmicas generadas en el aceite y/o papel las cuales están bajo los $300°C$
Fallas tipo T2	Fallas térmicas generadas en el aceite y/o papel las cuales superan los $300°C$ y están bajo los $700°C$
Fallas tipo T3	Fallas térmicas generadas en el aceite y/o papel las cuales superan los $700°C$

Producto de las distintas fallas que se pueden generar al interior de los transformadores de potencia, las cadenas de hidrocarburos sufren rupturas debido a la energía que estas reciben. Al existir rupturas en las cadenas aparecen una serie de gases, los cuales son identificados por la norma *IEC 60599* [28] como: hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4), acetileno (C_2H_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), propano (C_3H_8) y propileno (C_3H_6).

A modo de esquematizar el proceso descrito anteriormente, se presenta en la Figura 3 todas las posibles cadenas de hidrocarburos que se pueden encontrar en el aceite mineral dieléctrico, así como algunas de las cadenas que conforman los gases generados producto de las rupturas.

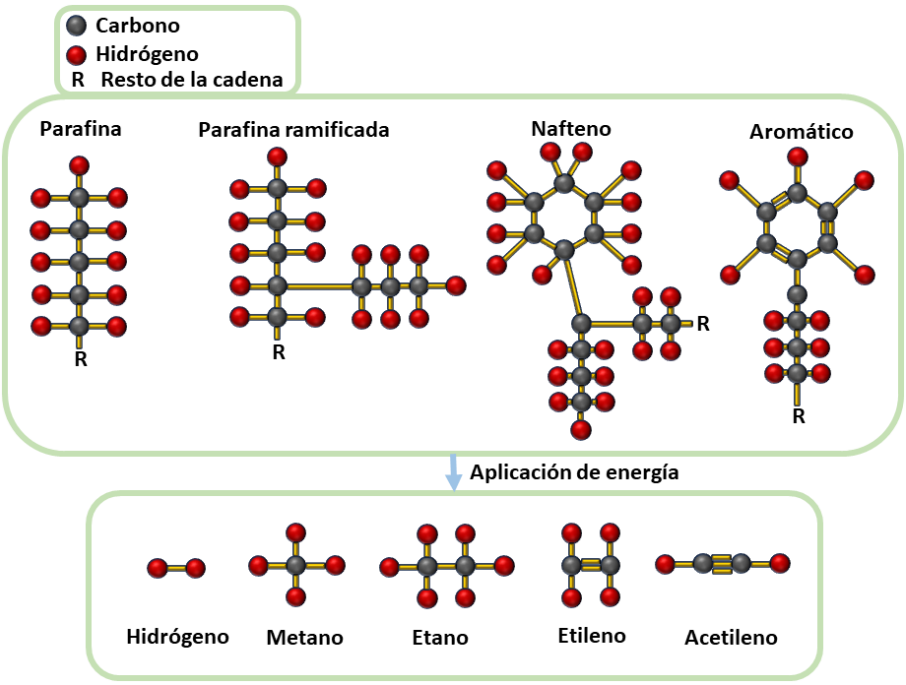


Figura 3: Diagrama de generación de gases a nivel molecular producto de fallas.

Gracias a la presencia de gases disueltos en el aceite es posible establecer relaciones entre el tipo de gas que se encuentra presente y el tipo de falla que lo generó, estas relaciones permiten tomar acciones preventivas antes de una falla catastrófica en el transformador de potencia. Las relaciones detectadas se encuentran normadas y detalladas en las normas *IEC 60599* [28] e *IEEE Std C57.104* [29], algunas de ellas son presentadas en la Figura 4, donde las fallas de baja energía, como descargas parciales de tipo plasma frío, favorecen la ruptura de enlaces carbono-hidrógeno facilitando la formación de H_2 y por consiguiente su acumulación en el transformador de potencia. Sin embargo, para que ocurra la generación de otros tipos de gases debido a la ruptura de enlaces carbono-carbono es necesario que exista presencia de temperatura en los procesos químicos, siendo el principal favorecido el acetileno, el cual aparece en cantidades considerables al superar los $1000°C$ producto de arcos eléctricos. Luego los sigue el etileno el cual se hace presente con fuerza superados los $500°C$ para finalmente detectar metano y etano respectivamente. La aparición de todos los gases anteriormente mencionados, se debe a descomposiciones del aceite propiamente tal, sin embargo esta no es la única causa de aparición de gases, también es posible evidenciar descomposición de la celulosa utilizada en el transformador de potencia, la cual al contar con enlaces débiles entre carbono-oxígeno favorece su ruptura generando presencia de monóxido de carbono y dióxido de carbono

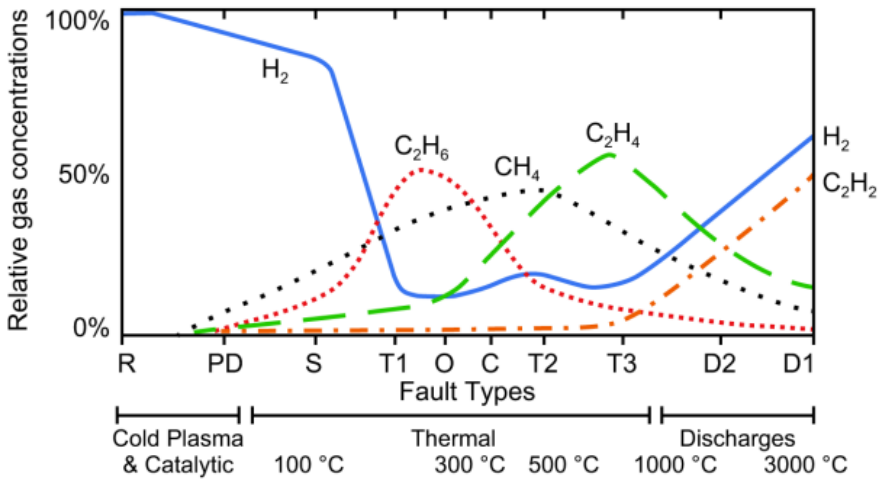


Figura 4: Porcentaje relativo de concentración de gases disueltos en aceite mineral en función de la temperatura y tipo de falla [29].

Todos los gases anteriormente mencionados aparecen como resultado de alguna falla en el transformador de potencia, sin embargo la norma *IEC 60599* [28] establece que la generación de gases en algunos casos puede ser atribuida a otros tipos de mecanismos como corrosión, reacciones químicas entre el material de construcción del equipo y algún tipo pintura aplicada o terminaciones mal trabajadas por el fabricante del transformador de potencia. Incluso puede existir casos en los que la generación de gases sea debido a la exposición del aceite mineral a luz solar producto de algún descuido del fabricante, es por esto que el análisis de gases disueltos requiere de gran experiencia y criterio por parte del profesional que lleva a cabo el estudio, ya que una mala interpretación puede desembocar en grandes pérdidas de dinero, salida de operación de equipos que no presentan fallas y pérdidas de tiempo por parte de áreas de operación.

Otro método para visualizar el estado del sistema dieléctrico presente en el transformador de potencia, alternativo a la detección de gases, consiste en observar el color que presenta el aceite mineral, sin embargo este método es solo referencial y no presenta un nivel de exactitud alto [30]. La Figura 5 presenta la escala de colores definida en la norma *ASTM D-1500* [31], la cual estandariza los colores de productos derivados del petróleo. Dicha escala puede ser representada por números, los cuales comienzan desde el 0 y llegan hasta 8, siendo 8 el estado más contaminado y 0 el estado más limpio.

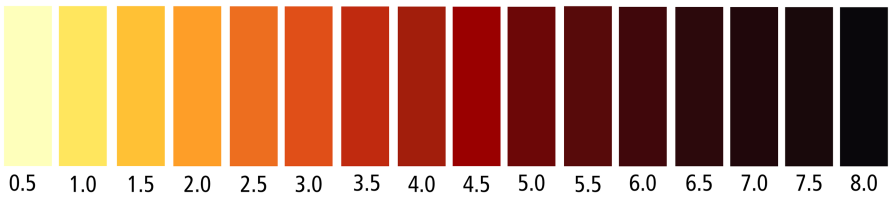


Figura 5: Escala de colores *ASTM D-1500* para productos derivados de petroleo [31].

El artículo *Aged oils reclamation: Facts and arguments based on laboratory studies* [30] realiza una clasificación de los distintos colores presentes en la norma *ASTM D-1500* [31] según el grado de contaminación que presenta el aceite dieléctrico. Dicha clasificación es presentada en la Tabla 3.

Tabla 3: Color de aceite mineral de acuerdo a su estado [30].

Muy bueno	Bueno	Marginal	Malo	Muy malo	Extremadamente malo	>7

2.2.1. Descargas parciales

Las descargas parciales (*Partial Discharges (PD)* por sus siglas en inglés) son un fenómeno que afecta solo a una parte del aislamiento y no necesariamente desencadenan una ruptura inmediata, la norma IEC 60270 [32] define este fenómeno como descargas eléctricas localizadas que une parcialmente los elementos conductores entre aislamientos [33]. Cada evento de descarga provoca un deterioro del dieléctrico debido al impacto energético de electrones de alta energía o iones acelerados, causando transformaciones químicas de muchos tipos [34].

La generación de descargas parciales está asociada a un incremento de la intensidad de campo eléctrico o reducciones locales de este mismo y pueden ser generadas por distintos fenómenos y condiciones, sin embargo para que exista actividad de descargas parciales es necesario que se cumplan dos condiciones de forma simultánea [35][33]:

- Presencia de un campo eléctrico con una magnitud y distribución suficiente tal que se pueda desarrollar una descarga autosostenida [35][36].
- Presencia de electrones libres que permitan comenzar un proceso de ionización [35][36].

Las fuentes de generación de descargas parciales serán variadas y dependerán del tipo de estructura dieléctrica que se esté analizando, se hace la distinción de fuentes de descargas parciales en sólidos, líquidos y gaseosos [33]. A continuación, la Tabla 4 presenta algunas de las fuentes identificadas, de acuerdo al estado en el que se encuentra el sistema de aislamiento [33].

Tabla 4: Fuentes de descargas parciales para distintos estados de estructuras dieléctricas [33]

Tipo de sistema de aislamiento	Principales fuentes
Gaseosa	Puntos y bordes sin redondear (puntas), conductores con diámetros muy pequeños y partículas.
Sólida	Cavidades, laminaciones imperfectas, cavidades en forma de árboles o interfases en estructura dieléctrica.
Líquida	Desprendimiento de gas en forma de burbujas, capas de gases, agua (humedad) y sobreesfuerzos tangenciales de la superficie aislante

El fenómeno de descargas parciales también puede ser dividido de acuerdo al origen de estas. Bajo este criterio se identifican tres tipos de descargas: internas, superficiales y corona [35]. Las descargas parciales internas pueden ser generadas en vacuolas de gas de baja rigidez dieléctrica, partículas contaminantes de la estructura dieléctrica, imperfecciones internas y grietas del material [33] [35]. El origen de este tipo de descargas dependerá fuertemente de la geometría y ubicación de los defectos, el estado de envejecimiento del material y la presencia de electrones libres procedentes de enlaces químicos destruidos [35]. El número de descargas por ciclo, en el caso de utilizar corriente alterna, se ve afectado generalmente por la aparición de carga espacial en la masa del material, lo que explica que su aparición sea altamente probable para la fase en que la pendiente de la tensión aplicada es máxima [35].

Por lo general, el fenómeno de vacuolas o imperfecciones internas en la estructura dieléctrica puede ser representado por medio de un circuito equivalente resistivo-capacitivo en el caso de estar utilizando corriente continua [36]. El modelo divide en tres partes distintas la estructura dieléctrica en análisis, la primera considera la cavidad como un elemento, la superficie sin cavidad como otro elemento y por último los espacios sanos entre la cavidad como un tercer elemento, tal como se presenta en la Figura 6, donde se puede apreciar el modelo descrito.

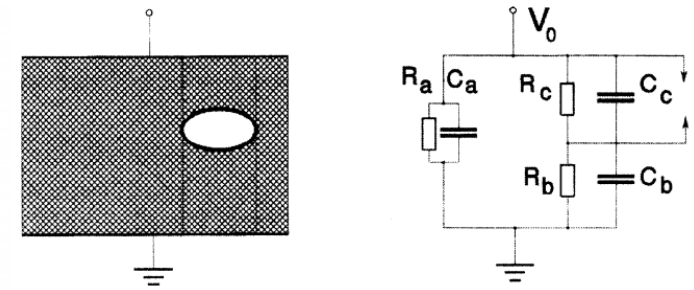


Figura 6: Modelo equivalente de condensadores-resistores para cavidades en estructuras dieléctricas con aplicación de corriente continua [36].

Para el caso de corriente alterna el modelo que representa la cavidad también es divido en tres partes, sin embargo los elementos del modelo corresponden a capacitancias puras, tal como se presenta en la Figura 7 [33].

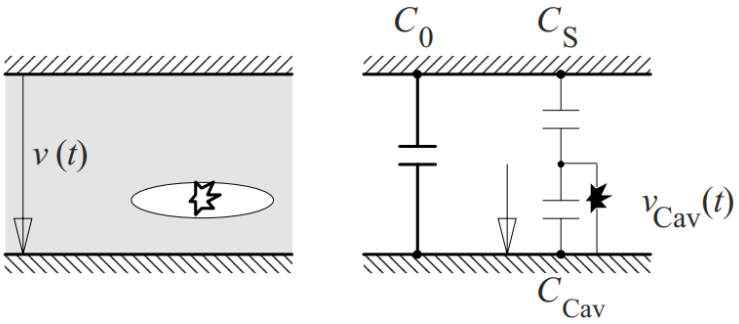


Figura 7: Modelo equivalente de condensadores para cavidades en estructuras dieléctricas con aplicación de corriente alterna [33].

Por otro lado, las descargas parciales superficiales ocurren en las interfaces entre estructuras dieléctricas o entre el conductor y el aislamiento en caso de existir algún tipo de contaminación externa generada por fenómenos como lluvia, nieve, humedad, polución o salinidad [35]. Este tipo de descargas tienen lugar en las fases de mayor tensión aplicada o en otras palabras en las zonas donde la pendiente de la tensión aplicada es nula.

Finalmente, las descargas parciales corona se producen, por lo general, en zonas con geometrías puntiagudas, las cuales son sometidas a niveles de tensión que generan un campo eléctrico no homogéneo que ioniza del gas o estructura dieléctrica que lo rodea [35]. Este fenómeno se aprecia con frecuencia en los conductores de alta tensión y se manifiesta en forma de halos luminosos a su alrededor [37]. Este tipo de descargas ocurren en un semiciclo de la tensión aplicada y son de magnitud casi constante [35].

Uno de los método más utilizado para visualizar descargas parciales es el patrón resuelto en fase de descargas

parciales (*Phase Resolved Partial Discharges*, PRPD por sus siglas en inglés), dicho método permite identificar fuentes de descargas parciales y ruido [37][38]. Con este método clásico es posible graficar la amplitud de las descargas parciales en unidades de carga o tensión, en fase con la señal sinusoidal de la red, mediante este tipo de gráficos es posible identificar la fase y amplitud de las descargas superpuestas con un ciclo de la señal sinusoidal [37].

En el caso de las descargas parciales internas estas se ubican cercanas a los pasos por cero de la onda de tensión de los patrones PRPD [35][37][33], tal como se presenta en la Figura 8:

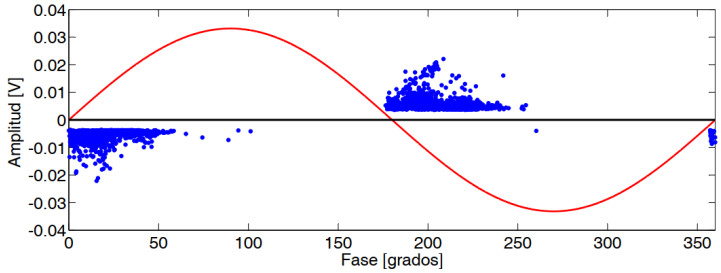


Figura 8: PRPD característico de descargas parciales internas [37].

Por otro lado, las descargas parciales superficiales se ubican en los máximos de la señal de tensión del patrón PRPD [35][37][33], tal como se indica en la Figura 9:

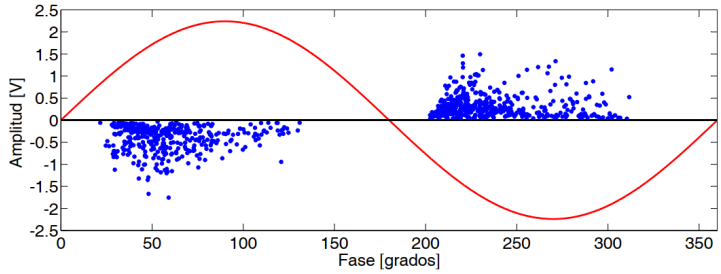


Figura 9: PRPD característico de descargas parciales superficiales [37].

En el caso de las descargas parciales corona, su ubicación en el patrón PRPD es muy característica debido a que estas sólo se presentan en el máximo de un semiciclo de la señal de tensión en el PRPD, tal como se presenta en la Figura 10 [35][37][33]:

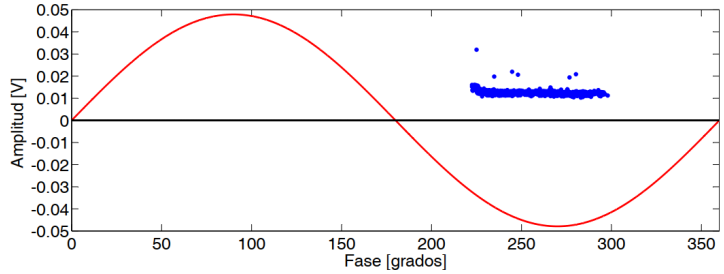


Figura 10: PRPD característico de descargas parciales corona [37].

Cabe destacar que el fenómeno de descargas parciales es totalmente estocástico, por lo que la medición de un solo evento no es significativa. Esta es la razón por la cual los parámetros asociados a los impulsos detectados deben ser tratados de forma estadística.

Para el análisis de magnitudes, la herramienta más común para caracterizarlas es la distribución probabilística de Weibull , la cual se representa mediante la ecuación (1) [39]:

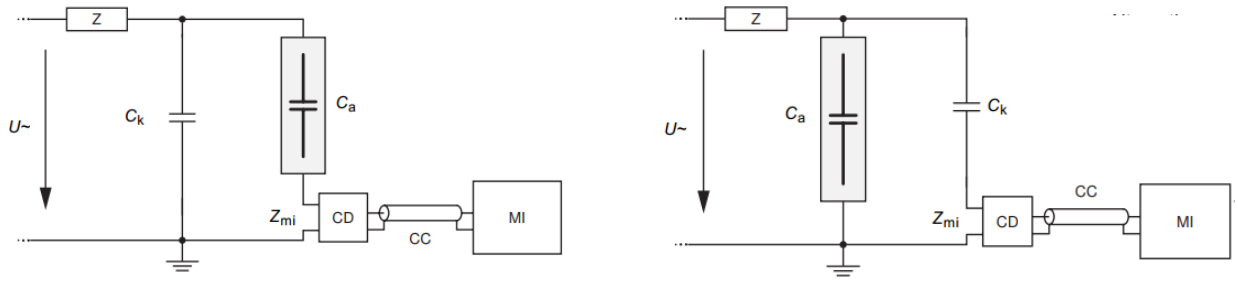
$$P(q) = 1 - e^{(-\frac{q}{\alpha})^{\beta}} \tag{1}$$

Donde $P(q)$ corresponde a la probabilidad de tener una descarga de amplitud igual o menor a q, α corresponde a la magnitud de descarga que han alcanzado el $63{,}2\,\%$ de los pulsos y β corresponde a la variabilidad de las magnitudes de descargas parciales, los cuales para bajos valores se asocia alta variabilidad [35].

La detección de las descargas parciales se basa en los intercambios de energía que tienen lugar durante el fenómeno, estos intercambios pueden manifestarse de diferentes maneras siendo algunos de ellos [34]:

- Corrientes de impulsos eléctricos.
- Pérdidas dieléctricas.
- Radiación electromagnética (luz).
- Sonido.
- Aumento de la presión del gas.
- Reacciones químicas.

La norma *IEC 60270* [32] establece dos circuitos de medición para análisis de descargas parciales. Ambos cumplen con generar un camino de baja impedancia para el pulso y se diferencian en la locación de la impedancia de medida respecto al objeto de ensayo [37]. En el circuito indirecto la impedancia de medida se encuentra en serie con el condensador de acoplamiento mientras que en el circuito directo dicha impedancia se encuentra en serie con el objeto de ensayo. La Figura 11 presenta los circuitos propuestos por la norma:



(a) Circuito directo. **(b)** Circuito indirecto.

Figura 11: Circuitos de medición para descargas parciales [32].

Cada una de las configuraciones cuenta con los siguientes elementos:

- U: Fuente de alta tensión.
- Z_{mi}: Impedancia de entrada de sistema de medición.
- C_k: Condensador de acoplamiento el cual facilita el paso de pulsos de corriente en alta frecuencia [37].

- Z: Filtro de bloqueo de ruido, reduce las perturbaciones producidas por la fuente e impide que los pulsos de descargas parciales pasen a ésta [37].
- CC: Cable de conexión.
- MI: Instrumento de medición.
- CD: Dispositivo de acoplamiento.
- C_a: Objeto de ensayo.

2.3. Productos de descomposición disuelta

Existen dos puntos de vista para realizar el análisis de aceite mineral de un equipo. El primero considera los gases disueltos que se han generado debido a la presencia de alguna anomalía, por otro lado, existe la perspectiva que busca analizar otros subproductos generados por la descomposición del aceite o la celulosa del transformador. La generación de dichos elementos en la fase líquida del aceite es atribuida a la propia oxidación en el aceite o hidrólisis, pirólisis u oxidación del conjunto celulosa-aceite [19]. El análisis de los subproductos disueltos por descomposición en la fase líquida del equipo puede ser considerada como un método complementario al análisis de gases disueltos e intenta rescatar información que podría ser obviada por las técnicas DGA, además de existir situaciones donde la generación de gases es reducida, caso en el cual el análisis de los subproductos adquiere relevancia. La norma *ASTM D6802-02* [40] establece que es posible identificar peróxidos, aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos en el aceite producto de la descomposición generada en este medio y/o en la celulosa, además otras investigaciones han informado que mediante la técnica de productos de descomposición disuelta (DDP, por sus siglas en inglés), aparte de los productos mencionados por la norma, se han identificado alcoholes, ácidos anhídridos y virutas de metal [41]. Esta técnica se vuelve de interés para los objetivos analizados en la presente memoria debido a que muchos de los compuestos identificados por las técnicas DDP son medibles y detectables por las E-tongues.

Existen variadas investigaciones que han asociado productos presentes en el aceite con una determinada reacción, ya sea en el aceite mineral o interacciones entre celulosa (papel) y aceite. En la Tabla 5 y 6 se presentan los distintos productos identificados en dichas investigaciones:

Tabla 5: Productos generados por distintos tipos de estrés en aceite dieléctrico [42][43][44][45].

Estrés	**Reacción**	**Temperatura** $^{\circ}C$	**Productos**
Eléctrico	Arco eléctrico	700 - 1200	metano, monóxido de carbono, hidrógeno, agua, partículas cargadas
Térmico	Descarga parcial	700	humedad, ácidos, trazas de acetileno, hidrógeno

Tabla 6: Productos generados por estrés térmico y reacciones entre aceite dieléctrico y papel [46][47][48][49].

Reacción	**Temperatura** $^{\circ}C$	**Productos**
Hidrólisis	60-150	Glucosa, ácido fórmico, levo glucosan, monóxido de carbono, dióxido de carbono
Pirólisis	$>$120	Levo glucosan, etanol, metanol
Oxidación	60-65	Aldehídos, óxido de carbono, ácido carboxílico, ketonas, compuestos furánicos, humedad

La norma *ASTM D6802-02* [40] establece que para determinar el contenido de productos disueltos en el aceite mineral se debe colocar una muestra de aceite mineral en una cubeta de vidrio de 10 [mm] de longitud de paso, la cual debe ser instalada en un espectrofotómetro de barrido UV-VIS. Dicho instrumento debe ser configurado en cero primero utilizando heptano de grado espectral, a continuación debe ser registrada la curva de absorbancia, la cual en el caso del aceite mineral considera desde los 360 [nm] hasta 600 [nm].

La integración del área bajo la curva indicará el valor numérico de los productos disueltos en la muestra, de acuerdo a la norma *ASTM D6802-02* [40] los aceites nuevos suelen tener un área relativa bajo la curva inferior a 25 [Abs x nm].

En caso de que la curva de absorbancia se desplace hacia longitudes de onda más largas implicará una mayor cantidad de productos disueltos mientras que si el desplazamiento es hacia longitudes de onda menores, y la muestra se trata de un aceite utilizado, esto implicará que existe eliminación selectiva de los productos disueltos en la muestra.

El método descrito anteriormente por la norma *ASTM D6802-02* [40], aparte de identificar la cantidad de productos disueltos, permite clasificar el tipo de productos que presenta la muestra. Para llevar a cabo la clasificación de todos los productos presentes en la muestra es necesario conocer la longitud de onda de cada uno de ellos, es decir, se debe conocer la contaminación que presentará la muestra antes de llevar a cabo el ensayo. El conocer dicha información, dada la complejidad de las muestras de aceite y los múltiples fallos a los que puede ser sometido, complejizan el realizar una identificación exacta de cada uno de los productos.

La curva de la Figura 12 representa una muestra de aceite nueva fabricada en Norteamérica, el valor promedio del área bajo la curva corresponde a $18{,}69$ [Abs x nm] lo cual, de acuerdo a los valores informados por la norma *ASTM D6802-02* [40], corresponde a una muestra nueva y saludable.

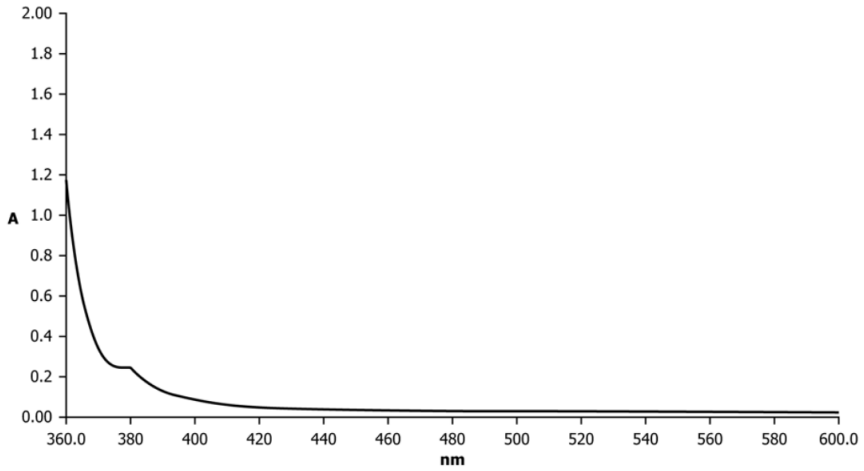


Figura 12: Absorbancia en el espectro visible para muestra de aceite nueva fabricado en Norteamérica [40].

Sin embargo, en el mismo documento se presenta una curva correspondiente al análisis realizado en una muestra de aceite envejecido obtenido desde Sudamérica, la Figura 13 presenta la curva de absorbancia para dicho caso, donde el valor promedio del área bajo la curva es de $450{,}11$ [Abs x nm], el cual, es mucho mayor a la cota superior impuesta por la norma *ASTM D6802-02* [40] para clasificar la muestra como aceite mineral nuevo. También es apreciable un desplazamiento de la curva hacia longitudes de onda mayores, lo cual se traduce en un mayor contenido de productos disueltos en la muestra.

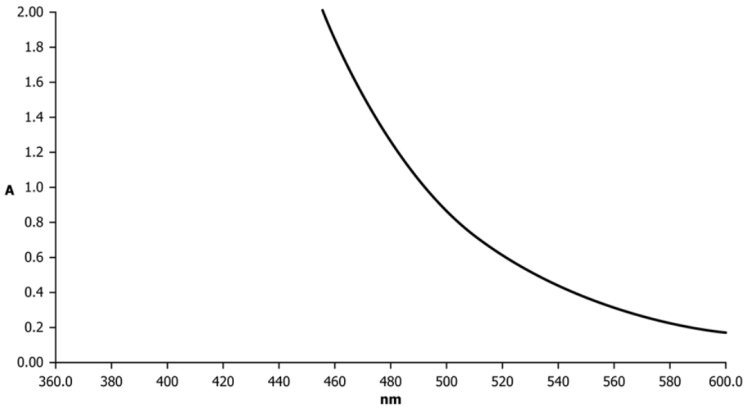


Figura 13: Absorbancia en el espectro visible para muestra de aceite envejecido obtenida desde Sudamérica [40].

2.4. Análisis de gases disueltos

El estándar *IEEE Std C57.104-2019* [29] define el análisis de gases disueltos (DGA) como el proceso de medición, identificación e interpretación de los gases disueltos en un aislamiento líquido, en este caso aceite mineral. Para realizar una correcta extracción de muestras desde el transformador, como se presentó anteriormente, la norma ASTM D923-15 [50] propone el procedimiento que debe ser llevado a cabo.

Al momento de realizar la identificación de los gases disueltos en el aislamiento líquido, comúnmente se utiliza la cromatografía de gases, la cual, mediante una muestra de aceite obtenido del equipo, separa y entrega la proporción de gases disueltos que presenta la muestra en partículas por millón (ppm), dicho procedimiento se encuentra descrito en la norma ASTM D3612 [51]. Para realizar una correcta interpretación de los datos obtenidos con la cromatografía, la norma *IEEE Std C57.104-2019* [29] propone distintos métodos de procesamiento.

Para llevar a cabo la cromatografía se utilizan equipos denominados cromatógrafos de gases, los cuales existen en variados formatos, siendo algunas de ellos portátiles mientras otros fijos. La Figura 14 muestra un ejemplo de equipo portátil.



Figura 14: Cromatógrafo mobilGC2 [52].

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados los cuales tiene como finalidad [53]:

- Proporcionar un flujo constante del gas transportado.
- Permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye.
- Contener la longitud apropiada de fase estacionaria.
- Mantener la columna a la temperatura apropiada.
- Detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna.
- Proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de componentes.

Durante el desarrollo de la cromatografía de gases, se han investigado y utilizado docenas de detectores, siendo algunos de los más utilizados[53]:

- Detector de ionización de llama (FID por sus siglas en inglés): El detector ionizado de llama es uno de los detectores más extensamente utilizado y, por lo general, uno de los más aplicables. Su principio fundamental consiste en un quemador, en el cual el afluente de la columna se mezcla con hidrógeno y aire para luego encenderse eléctricamente [53].
- Detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés): Es uno de los primeros detectores que se utilizaron en la cromatografía de gases. Se basa en los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas ocasionada por la presencia de moléculas de analito [53].

2.4.1. Extracción de muestras de aceite

Para llevar a cabo un correcto análisis de los gases disueltos en el aceite del transformador de potencia, es necesario realizar la extracción de una muestra de aceite. Dicho proceso se rige por la norma *ASTM D923-15* [50] y considera una serie de pasos y precauciones que deben llevarse a cabo para considerar la muestra como viable para análisis. La norma *ASTM D923-15* [50] recomienda la utilización de material de vidrio, por lo que a continuación se detalla el proceso de extracción mediante la utilización de jeringas de vidrio. Previo al proceso de extracción la norma *ASTM D923-15* [50] detalla que es frecuente obtener muestras que son poco representativas debido a la preparación incorrecta de los puertos de muestreo montados en las válvulas de drenaje, para evitar estos errores se recomienda colocar un recipiente de aceite bajo la válvula de drenaje principal y retirar el tapón de dicha válvula, luego se procede a limpiar el interior de la válvula y las roscas con un paño limpio y sin pelusas, asegurándose de eliminar todos los residuos, el agua y los materiales de sellado del tapón. Posteriormente se vacía al menos 2 litros de muestra (preferentemente 4 litros) con el fin de limpiar la válvula de drenaje y la extensión de la dicha válvula.

La norma *ASTM D923-15* [50] establece dos procedimientos para preparar la válvula de drenaje:

- Procedimiento A: Se instala un adaptador de muestra en la válvula de drenaje (bushing adapter NPT 3/8 [in] o 1/4 [in] bayonet) con un trozo de tubo resistente al aceite conectado. Los adaptadores y tubos de acero inoxidable han sido utilizados con buenos resultados para estas aplicaciones por lo que la norma *ASTM D923-15*[50] recomienda utilizarlos, posterior a esto se procede a enjuagar la válvula y el adaptador vertiendo al menos 1 litro de aceite en el recipiente de enjuague antes de extraer la muestra definitiva.
- Procedimiento B: Este procedimiento es utilizado como método alternativo de purga de válvulas para casos en los cuales no es posible limpiar extrayendo aceite desde la válvula de drenaje, para llevar a cabo este procedimiento es necesario instalar el tapón de la válvula de drenaje y conectar la tubería resistente al aceite en el puerto de muestreo al costado de la válvula de drenaje por la cual se deja fluir al menos 2 litros de aceite en el recipiente de enjuague antes de extraer la muestra definitiva.

Con los pasos y procedimientos descritos anteriormente se procede a conectar la jeringa con el tubo resistente al aceite, tal como se presenta en la Figura 15:

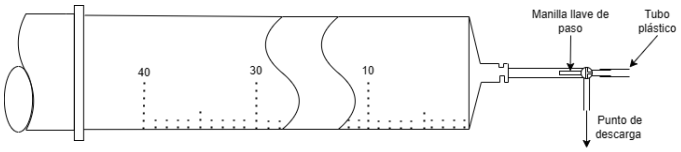


Figura 15: Jeringa de vidrio conectada a llave de 3 vías [50].

Antes de realizar cualquier operación con la jeringa presentada en la Figura 15 es necesario asegurarse que la llave de paso se encuentre correctamente instalada y que no existen residuos ni obstrucciones que puedan afectar la correcta extracción de la muestra. Para realizar una correcta ambientación de la llave de tres pasos, se utiliza la configuración presentada en la Figura 15 y se ajusta la válvula de drenaje o la válvula del puerto de muestreo para obtener un flujo suave de líquido aislante a través de la tubería y la llave de 3 vías, es importante tener cuidado con el punto de descarga de la jeringa ya que comenzará a salir aceite por este, dicho flujo debe ser depositado en el recipiente de aceite.

Luego de ambientar la llave de 3 vías y con el flujo aun siendo evacuado por el punto de descarga de la jeringa (Figura 15) se procede a girar lentamente la manilla de la llave de paso de tal forma que esta quede paralela al punto de descarga, al realizar esta maniobra el aceite comenzará a llenar la jeringa teniendo la precaución de recolectar aceite hasta el punto máximo indicado en los bordes de la jeringa, tal como se presenta en la Figura 16:

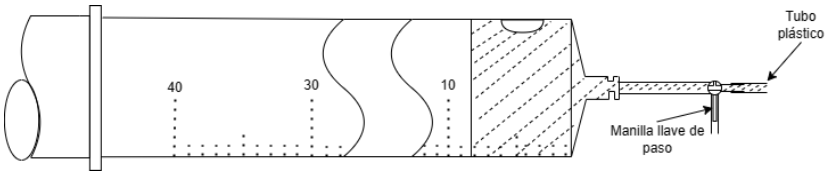


Figura 16: Jeringa en proceso de acondicionamiento y llenado. Mango de la llave de paso paralela al punto de descarga [50].

Una vez alcanzado el máximo de la jeringa se debe cambiar la posición de la manilla de la llave de paso de tal forma que este quede paralela al tubo plástico (Figura 17), luego es necesario presionar el émbolo de la jeringa hasta que todo el líquido recolectado sea evacuado al recipiente de desechos, este procedimiento corresponde al proceso de acondicionamiento de la jeringa y debe ser repetido al menos una vez más y preferentemente dos veces más, tal como se representa en la Figura 17:

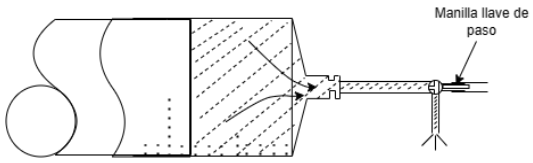


Figura 17: Proceso de acondicionamiento de la jeringa. Manilla de llave de paso paralela al tubo plástico [50].

Posterior al proceso de condicionamiento y con la llave de paso en la posición de la Figura 16 se extraen 10 [ml] de aceite, luego con la jeringa en posición vertical y con la llave de paso en la posición de la Figura 17

se expulsan las burbujas de aire generadas presionando cuidadosamente el émbolo de la jeringa lo suficiente para dejar entre 1 [ml] y 2 [ml] de muestra, posteriormente se cierra la llave de paso moviendo la llave de paso hacia la jeringa, el objetivo de este procedimiento es eliminar cualquier posibilidad de generar burbujas de aire durante la extracción.

Finalmente, se deja la manilla de la llave de paso en la posición de la Figura 16 y se deja que la presión del aceite empuje el émbolo hasta que la jeringa se encuentre con un $80\,\%$ de muestra, tal como se muestra en la Figura 18. Se enfatiza que no se debe tirar del émbolo para llenar la jeringa ya que esta acción puede desencadenar en la generación de burbujas. Una vez completada la extracción se cierra la llave de paso y se separa la jeringa del tubo para inspeccionar visualmente la muestra.

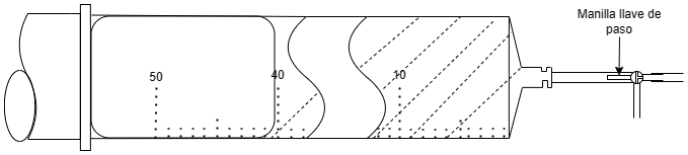


Figura 18: Jeringa en estado final con muestra de aceite extraída [50].

La muestra final debe ser protegida de la luz solar y en el caso que, luego de un periodo de asentamiento, se presenten burbujas de gas, estas no deben ser liberadas ya que dichas burbujas corresponden a gas procedentes de la muestra extraída por lo que es información de interés para análisis.

2.4.2. Método de gas clave

El análisis cromatográfico es el encargado de obtener el contenido gaseoso disuelto en una muestra, en este caso aceite mineral, sin embargo los gases por si solos no son capaces de entregar el tipo de falla a la cual se encuentra expuesta un transformador. Para el procesamiento de información la norma *IEEE Std C57.104-2019* [29] presenta una serie de métodos que relacionan proporción de gases y fallas siendo el primero de estos el método de gases claves, el cual permite plantear la posible falla que ha sufrido un equipo debido a la presencia de cuatro gases claves: etileno (C_2H_4), monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2) y acetileno (C_2H_2).

Ante la presencia de cualquiera de estos gases claves la norma *IEEE Std C57.104-2019* [29] establece una serie de relaciones presentadas en la Tabla 7.

Tabla 7: Clasificación de fallas mediante método de gases clave [29].

Gas clave	Tipo de falla	Proporciones típicas de gases combustibles generados
Etileno	Falla térmica en aceite mineral	Predominancia de etileno con pequeñas proporciones de etano, metano e hidrogeno. Trazas de acetileno y altas temperaturas de falla.
Monóxido de carbono	Falla térmica en aceite mineral y celulosa	Predominancia de monóxido de carbono con pequeñas cantidades de gases hidrocarburos, predominantemente etileno con pequeñas proporciones de etano, metano e hidrógeno.
Hidrógeno	Descarga parcial de baja energía	Predominantemente hidrógeno con pequeñas cantidades de metano y trazas de etileno y etano.
Hidrógeno y Acetileno	Falla eléctrica de alta energía (arco)	Predominancia de hidrógeno y acetileno con trazas menores de metano, etileno y etano. También puede existir monóxido de carbono cuando existe celulosa involucrada.

Las limitaciones introducidas por este método de clasificación son principalmente el error al momento de clasificar el tipo de falla, esto debido a que en variados casos no es posible determinar cuál es el gas principal formado o el principal gas formado no es parte de la Tabla 7.

2.4.3. Método de razones de Rogers

El segundo método propuesto por la norma *IEEE Std C57.104-2019* [29] corresponde a las razones de Rogers. Este método es similar al de gases claves, sin embargo, Rogers establece relaciones entre los siguientes gases: acetileno (C_2H_2) - etileno (C_2H_4), metano (CH_4) - hidrógeno (H_2) y etileno (C_2H_4) - etano (C_2H_6).

A partir de las relaciones presentadas anteriormente, la norma *IEEE Std C57.104-2019* [29] establece cinco diferentes casos donde cada uno de ellos corresponde a una posible falla del equipo. La principal desventaja de este método es que en muchos casos de análisis las relaciones no corresponden a ninguno de los casos presentados por la norma, por lo que no es posible determinar la posible falla.

En la Tabla 8 se presentan los casos establecidos por la norma *IEEE Std C57.104-2019*.

Tabla 8: Clasificación de fallas mediante método de Rogers [29].

Caso	C2H2/C2H4	CH4/H2	C2H4/C2H6	Posible falla diagnosticada
0	<0,1	0,1 a 1,0	<1,0	Unidad normal
1	<0,1	<0,1	<1,0	Arco de baja energía-Descarga Parcial
2	0,1 a 3,0	0,1 a 1,0	>3,0	Arco-Descarga de alta energía
3	<0,1	0,1 a 1,0	1,0 a 3,0	Falla térmica de baja temperatura
4	<0,1	>1,0	1,0 a 3,0	Falla térmica <700°C
5	<0,1	>1,0	>3,0	Falla térmica >700°C

2.4.4. Método de razones de Doernenburg

Otro método mencionado en la norma *IEEE Std C57.104-2019* [29] corresponde al de razones de Doernenburg, dicho método es uno de los menos utilizados hoy en día, presenta las mismas limitaciones del método de Rogers y establece cuatro relaciones entre gases:

- Relación 1 (R1): metano (CH_4) e hidrógeno (H_2) extraído desde el aceite mineral-espacio de gas.
- Relación 2 (R2): acetileno (C_2H_2) y etileno (C_2H_4) extraído desde el aceite mineral-espacio de gas.
- Relación 3 (R3): acetileno (C_2H_2) y metano (CH_4) extraído desde el aceite mineral-espacio de gas.
- Relación 4 (R4): etano (C_2H_6) y acetileno (C_2H_2) extraído desde el aceite mineral-espacio de gas.

En la Tabla 9 se presentan las relaciones entre razones y fallas de acuerdo a Doernenburg.

Tabla 9: Clasificación de fallas mediante método de Doernenburg [29].

Posible falla diagnosticada	R1		R2		R3		R4	
Falla térmica	>1,0	>0,1	<0,75	<1,0	<0,3	<0,1	>0,4	>0,2
Corona (Descarga parcial de baja intensidad)	<0,1	<0,01	Insignificante		<0,3	<0,1	>0,4	>0,2
Arco (Descarga parcial de alta intensidad)	>0,1 <1,0	>0,01 <0,1	>0,75	>1,0	>0,3	>0,1	<0,4	<0,2

2.4.5. Triángulo de Duval

Uno de los métodos más detallado en la norma *IEEE Std C57.104-2019* [29] corresponde al de triángulo de Duval, esta relación utiliza el análisis proporcional de tres gases: metano (CH_4) el cual aparece generalmente en fallas de baja energía y térmicas, etileno (C_2H_4) el cual aparece en fallas de alta temperatura y acetileno (C_2H_2) el cual aparece ante presencia de fallas de alta temperatura, alta energía y arcos.

El método para ubicar dichas fallas utiliza un diagrama triangular donde cada una de sus aristas corresponde a uno de los gases, los cuales están ponderados de $0\,\%$ a $100\,\%$. Para obtener las ponderaciones mencionadas anteriormente es necesario seguir el siguiente procedimiento:

- Obtener las concentraciones de metano (CH_4), etileno (C_2H_4) y acetileno (C_2H_2) en partículas por millón (ppm), este resultado puede ser obtenido mediante un análisis cromatográfico. Dichas concentraciones deben ser sumadas:

$$C_2H_2 = x \qquad C_2H_4 = y \qquad CH_4 = z$$

- Obtener los porcentajes de cada uno de los gases presentes en la muestra de aceite mineral, para ello se divide la concentración individual de cada gas por la suma de todas las concentraciones tal como se presenta a continuación:

$$C_2H_2\ [\%] = 100 \cdot \frac{x}{x+y+z} \tag{2}$$

$$C_2H_4\ [\%] = 100 \cdot \frac{y}{x+y+z} \tag{3}$$

$$CH_4\ [\%] = 100 \cdot \frac{z}{x+y+z} \tag{4}$$

- Se ubica cada uno de los porcentajes en los ejes de la Figura 19, realizando una proyección lineal en cada uno de los ejes e identificando la intersección de las tres proyecciones:

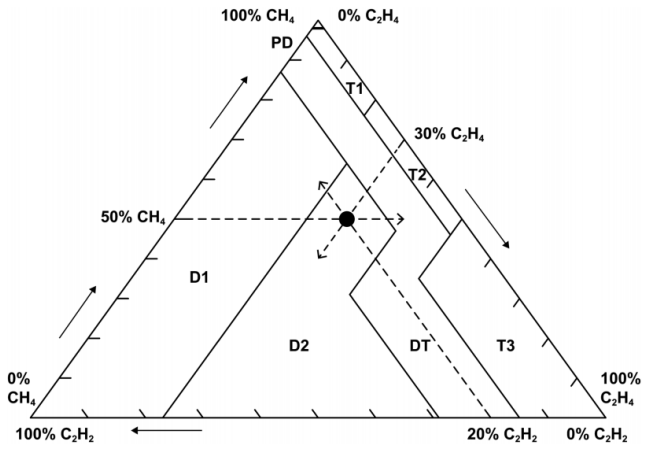


Figura 19: Ejemplo triángulo de Duval [29].

Como se aprecia en la Figura 20, es posible identificar cada una de las seis fallas descritas en la Sección 2.2, siendo esta una de las principales ventajas que presenta el método, sin embargo, para poder utilizarlo es necesario tener presencia de los tres gases que componen las aristas del triángulo, ante ausencia de alguno, el método pierde efectividad y puede inducir a errores al momento de diagnosticar el equipo.

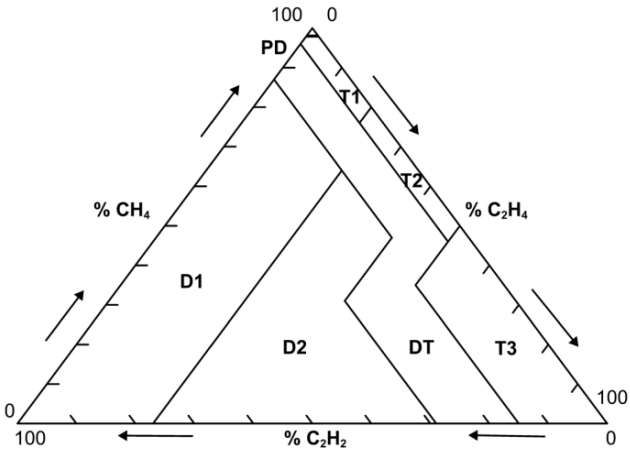


Figura 20: Triángulo de Duval [29].

2.4.6. Pentágono de Duval

El pentágono de Duval es una técnica basada en el mismo principio del triángulo de Duval, sin embargo, esta técnica considera más gases, los cuales son listados a continuación: hidrógeno (H_2), metano (CH_4), etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4) y acetileno (C_2H_2).

El artículo *The Duval Pentagon-A New Complementary Tool for the Interpretation of Dissolved Gas Analysis in Transformers* [54] presenta el pentágono de Duval como una técnica complementaria para la interpretación del análisis de gases disueltos, además de describir el proceso para utilizar dicha herramienta. La Figura 21 presenta el esquema base del pentágono de Duval.

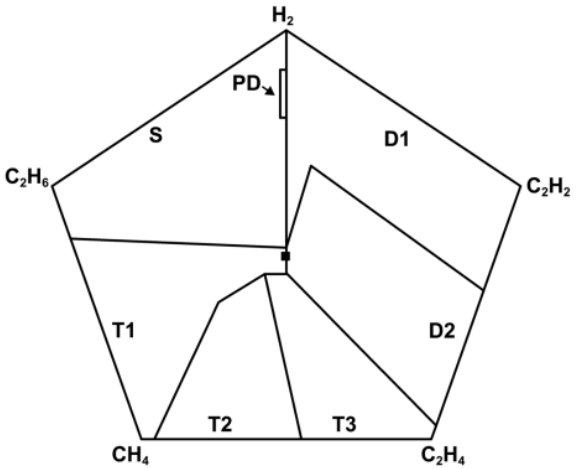


Figura 21: Pentágono de Duval [29].

Para identificar el tipo de falla de acuerdo a las concentraciones de gases disueltos en aceite se propone los siguientes pasos a seguir [54]:

- Obtener la concentración en partículas por millón (ppm) de cada uno de los gases presentes en el pentágono de la Figura 21.
- Obtener el porcentaje relativo de cada uno de los gases de manera análoga al caso presentado en la Sección 2.4.5.
- Ubicar los porcentajes relativos obtenidos en el paso anterior en su eje respectivo, considerando que el centro del pentágono corresponde al $0\,\%$ de gas y los vértices del pentágono corresponden al $100\,\%$ del gas.
- Con los vértices obtenidos en el paso anterior, se genera un polígono irregular al cual se le obtiene su centroide.

La Figura 22 presenta un ejemplo gráfico utilizado en el artículo *The Duval Pentagon-A New Complementary Tool for the Interpretation of Dissolved Gas Analysis in Transformers* [54], en dicho artículo consideran un resultado cromatográfico con la siguiente presencia de gases: 31 [ppm] de hidrógeno (H_2), 130 [ppm] de etano (C_2H_6), 192 [ppm] de metano (CH_4), 31 [ppm] de etileno (C_2H_4). En el caso de acetileno no existe presencia de este en la muestra por lo cual aplicando la metodología presentada anteriormente se obtiene el siguiente resultado:

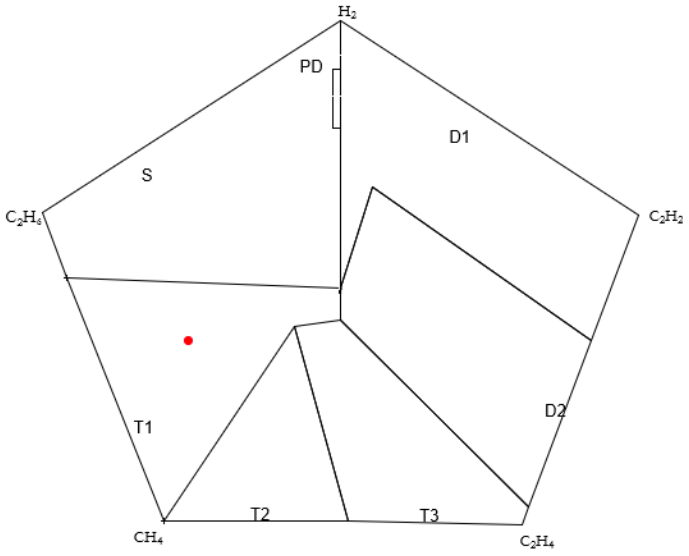


Figura 22: Ejemplo pentágono de Duval [54].

2.5. E-tongue potenciométrica

La potenciometría es una técnica que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos ante ausencia de circulación de corriente. Dicha técnica requiere que ambos electrodos se encuentren sumergidos en la disolución, la diferencia de potencial vendrá dada por la resta entre el potencial del electrodo de trabajo y el potencial en el electrodo de referencia. Los valores pueden variar dependiendo del tipo de muestra analizado, el material de los electrodos de trabajo y referencia como la temperatura a la cual se encuentra la muestra [11]. La Figura 23 muestra un esquema representativo para una medición potenciométrica:

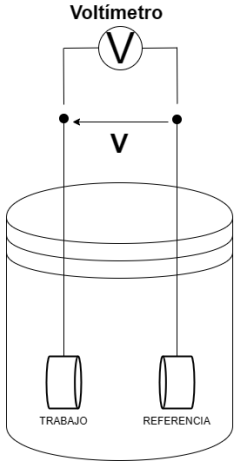


Figura 23: Esquema representativo para medición potenciométrica.

Al realizar mediciones potenciométricas es necesario mantener constante el valor de potencial en el electrodo de referencia ante variaciones en la concentración de soluto en la disolución, ya que los valores de interés serán los generados en la interfase del electrodo de trabajo, el cual es sensible ante variaciones de concentración en el soluto [11]. Para realizar las mediciones, las E-tongues potenciométricas basan su funcionamiento en la utilización de transistores de efecto de campo, específicamente transistores de efecto de campo químicamente sensibles (Chemically-sensitive Field Effect Transistor ,CHEMFET).

Las E-tongues potenciométricas son las más utilizadas. Dicho tipo fue la primera en aparecer debido a que su principio de funcionamiento es el que más se asemeja al funcionamiento del gusto biológico [11]. Actualmente existen dos tipos de lenguas comerciales las cuales basan su funcionamiento en la potenciometría, dichas alternativas son las presentadas en la Figura 2, siendo la desarrollada por la empresa AlphaMOS la utilizada durante la presente investigación.

A pesar de la existencia de E-tongues comerciales, son variados los desarrollos por parte de grupos investigadores, los cuales han centrado su uso principalmente en la industria alimentaria, específicamente en bebidas alcohólicas y no alcohólicas, a pesar de lo anterior existen aplicaciones en la industria militar, médica y farmacéutica, entre otras [11].

2.5.1. Transistores de efecto de campo

Como se indicó en la sección anterior, las lenguas electrónicas potenciométricas utilizan transistores de efecto de campo para llevar a cabo las mediciones. En la presente sección se describe el funcionamiento de dichos transistores destacando el hecho de que el equipo utilizado durante la investigación, el cual corresponde al fabricado por la empresa francesa AlphaMOS, utiliza sensores CHEMFET, los cuales son transistores basados en los transistores de efecto de campo sensible a iones (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*, ISFET).

Los ISFET son propuestos por primera vez en 1970 [55], son definidos como sensores químicos de estado sólido sensibles al pH [56], el cual combina principios de sensores químicos potenciométricos y amperométricos.

Estructuralmente un ISFET es similar a un transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*, MOSFET), sin embargo, los ISFET reemplazan la compuerta de metal que incorporan los MOSFET por una combinación en serie de un electrodo de referencia, un electrolito y un aislante químico sensible o membrana [56]. Las Figuras 24a y 24b presentan esquemas para ambos tipos de transistores.



(a) MOSFET **(b)** ISFET

Figura 24: Esquema de transistores de efecto de campo [57].

De acuerdo a la Figura 24a, los MOSFET se componen por dos regiones tipo n (*source* y *drain*) y una estructura tipo p la cual se encuentra cubierta por una capa aislante de óxido de silicio (SiO_2), la cual a su vez conecta a la compuerta metálica.

En caso de aplicar una diferencia de potencial positiva (respecto a la estructura tipo p) al *gate* ($U_g > 0$), los electrones son atraídos a la superficie del semiconductor. En consecuencia, se crea un canal de conducción entre *source* y *drain*, donde dicho canal puede ser modulado mediante la variación de campo eléctrico al ajustar la tensión U_g. De manera simultánea, es posible aplicar una diferencia de potencial U_d, lo cual desencadena en una corriente de *drain* (I_D) entre *drain* y *source* [58].

Para el caso de los ISFET, al no existir la compuerta metálica y ser reemplazada por los elementos presentados en la Figura 24b, la capa de óxido de silicio entra en contacto directo con el analito mientras que la parte metálica del electrodo de referencia puede ser considerada como la puerta metálica del MOSFET. La corriente I_D, al igual que en el caso de los MOSFET, dependerá de la modulación del voltaje U_g que es aplicado en el electrodo de referencia.

Los CHEMFET son transistores ISFET modificados a los cuales se les incorpora una membrana orgánica. Dicho recubrimiento orgánico determina la sensibilidad y selectividad de cada sensor. Según el material de recubrimiento es posible obtener distintas selectividades en función del gusto de las muestras, pero también de los compuestos disueltos. La empresa AlphaMOS ha desarrollado y patentado sus propios transistores CHEMFET para su lengua electrónica ASTREE, los cuales se han desarrollado con revestimientos específicos para garantizar una buena repetibilidad, sensibilidad y selectividad [13]. La Figura 25 presenta el esquema de los transistores CHEMFET utilizados por AlphaMOS.

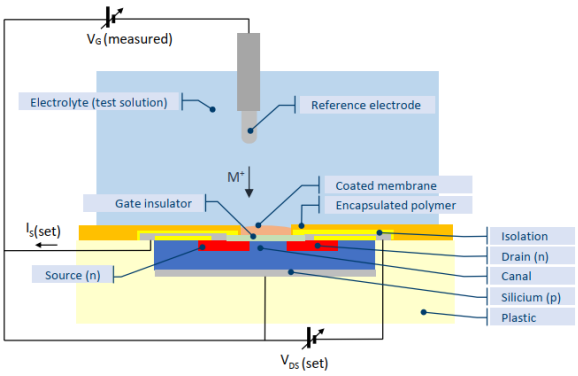


Figura 25: Esquema representativo transistor CHEMFET [13].

2.6. E-tongue voltamétrica

El desarrollo de las E-tongue no solo se ha limitado a utilizar técnicas potenciométricas como su principio de funcionamiento, también existen algunos desarrollos de E-tongues las cuales utilizan principios voltamétricos. La voltametría es una técnica la cual se basa en la aplicación de tensión controlada y el registro de corrientes circulantes [11], para llevar a cabo dichas mediciones es posible encontrar distintas configuraciones siendo la más común aquella que utiliza 3 electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. La Figura 26 presenta un esquema para mediciones con 3 electrodos.

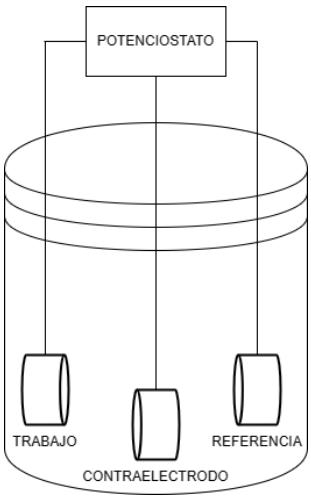


Figura 26: Ensayo de voltametría en configuración a 3 electrodos.

Cada uno de los electrodos utilizados cumple una vital función en el desarrollo del experimento, siendo el electrodo de trabajo aquel en donde se desea aplicar tensión y registrar corriente. Por otro lado, el electrodo de referencia debe cumplir dos importantes condiciones siendo la primera que el electrodo se encuentre conectado en una entrada de alta impedancia en el potenciostato de forma que no se produzca circulación de corriente por él. La segunda condición a cumplir es que el electrodo debe ser estable ante cambios de concentración en la muestra [11]. Finalmente, el contraelectrodo y/o electrodo auxiliar se caracteriza por presentar mayor área de contacto que el resto de electrodos y es utilizado como medida de seguridad en el experimento, debido a que muchas veces no se conocen las posibles reacciones que pueda tener la muestra en análisis, las cuales pueden terminar dañando el electrodo de trabajo, a pesar de lo anterior, es posible realizar el montaje sin considerar dicho electrodo.

2.6.1. Técnicas voltamétricas de barrido

La voltametría, al ser una técnica que depende principalmente de la aplicación de diferencias de potencial y mediciones de corriente, puede ser aplicada mediante distintas técnicas, siendo una de las más relevantes la voltametría de barrido, la cual consiste en la aplicación de tensión con variaciones lentas a lo largo del tiempo [11]. Dependiendo de la forma de aplicar la diferencia de potencial es posible identificar 3 tipos de voltametría de barrido:

- Voltametría de barrido lineal (Linear Sweep Voltammetry LSV): Esta técnica se basa en la aplicación de potencial en el electrodo de trabajo, el cual va aumentando de manera lineal a lo largo del tiempo del ensayo, por lo general la pendiente con la que varía el potencial va desde los 10 [mV/s] pudiendo llegar hasta los 10 [V/s] dependiendo de las capacidades del potenciostato utilizado en la medición [11].

Al aplicar este tipo de ensayo es posible representar de manera gráfica la evolución de la corriente en función del potencial aplicado, este tipo de representación gráfica se conoce con el nombre de voltagrama o voltamograma.

La Figura 27 presenta un ejemplo de voltametría de barrido lineal donde se aprecia que al alcanzar el potencial de reacción de alguna de las especies presentes en la disolución se produce un aumento significativo de la corriente el cual queda evidenciado en el voltagrama. Sin embargo, conforme la reacción transcurre, la concentración de la especie que reacciona disminuye y, si no hay ningún proceso hidrodinámico, la corriente empezará a caer [11].

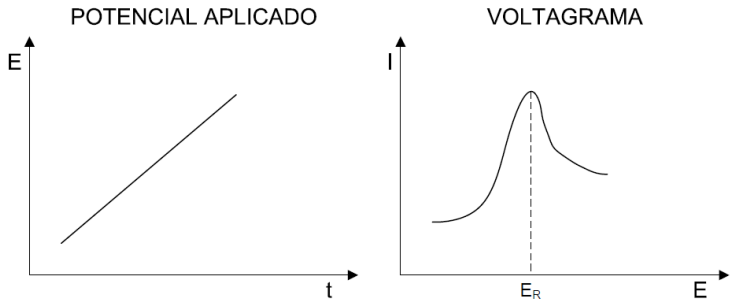


Figura 27: Voltametría de barrido lineal [11]

- Voltametría de redisolución (Stripping Voltammetry SV): Esta técnica de barrido es muy similar a la de barrido lineal, sin embargo incluye dos etapas más al principio del proceso. En primer lugar, se deposita el analito en la superficie del electrodo a través de una oxidación o de una reducción aplicando un potencial constante. Para aumentar la eficacia de la deposición, durante este proceso se realiza una agitación o se hace girar el electrodo. A continuación, viene una etapa de reposo y, por último un barrido lineal que producirá la reacción inversa a la desarrollada en la fase de deposición, de forma que el analito será retirado de la superficie del electrodo [11].
- Voltametría cíclica (Cyclic Voltammetry CV): Es una técnica de barrido muy similar a la de barrido lineal con la diferencia de que, una vez alcanzado el potencial máximo, se lleva a cabo un nuevo barrido en sentido contrario hasta alcanzar el potencial inicial [11]. Este proceso permite visualizar en el voltagrama los procesos de oxidación y reducción de la muestra sometida a análisis, además de verificar si dichos procesos son reversibles o no. La Figura 28 muestra el voltagrama correspondiente a esta técnica de barrido, así como la evolución del potencial a lo largo del tiempo que dura el ensayo.

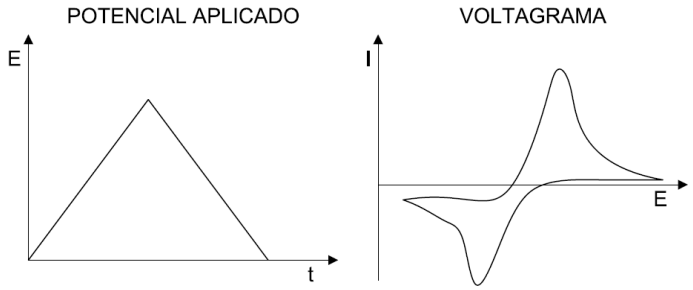


Figura 28: Voltametría cíclica [11]

2.7. E-tongue ASTREE

Para llevar a cabo la investigación se utilizó la solución de la empresa AlphaMOS. En la presente sección se detallan las especificaciones técnicas del equipo adquirido en Francia, además de presentar las opciones y herramientas que permite utilizar dicho sistema. Cabe destacar que la solución propuesta por la empresa japonesa Insent utiliza el mismo principio electroquímico para detectar sabores, siendo la principal diferencia entre ambas el tiempo que llevan disponibles en el mercado.

La Figura 29 presenta los equipos y componentes que conforman la E-tongue fabricada por AlphaMOS:

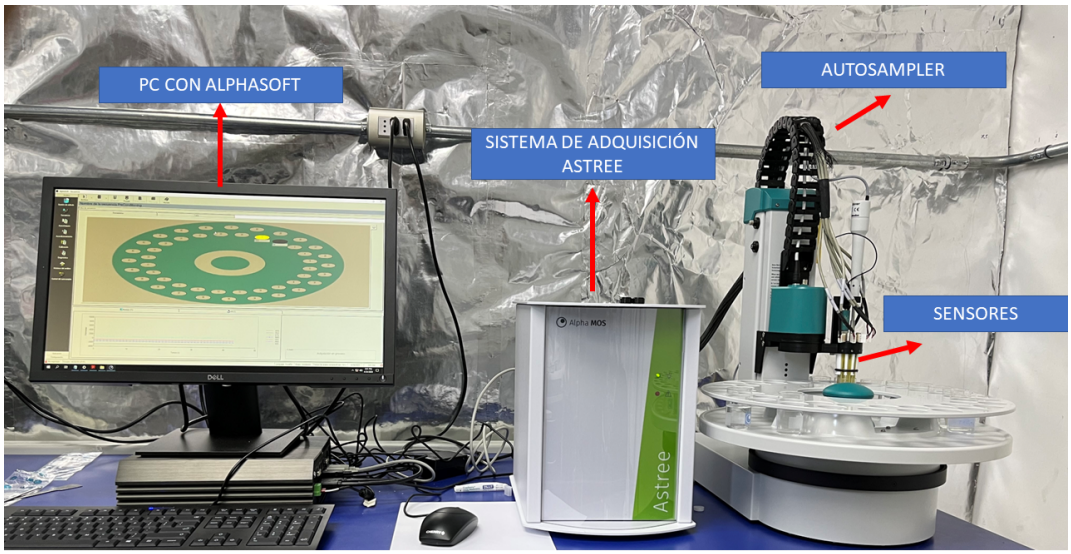


Figura 29: Componentes sistema ASTREE.

Donde cada uno de los componentes presentados anteriormente cumplen las siguientes funciones:

- Computador con software AlphaSoft: Computador con procesador Intel Core ™ I3-8100 con 8GB de RAM, el cual incorpora el software AlphaSoft para control y procesamiento de datos.
- Sistema de adquisición: Elemento que incorpora la electrónica, propia de la marca AlphaMOS, para lectura y traspaso de señales a computador.
- Autosampler: Elemento que incorpora las muestras y sensores, el cual de manera controlada vía computador introduce los sensores en cada uno de los viales de manera secuencial.
- Sensores de medición: Siete sensores de tecnología CHEMFET con sensibilidad cruzada, los cuales miden iones con el propósito de identificar sabores. Cada uno de los sensores incorporados presentan el diseño de la Figura 30:



Figura 30: Sensor de medición diseñado por AlphaMOS [13].

- Electrodo de referencia y agitador: El conjunto de sensores incorporado en el autosampler también considera un agitador y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, tal como se presenta en la Figura 31:

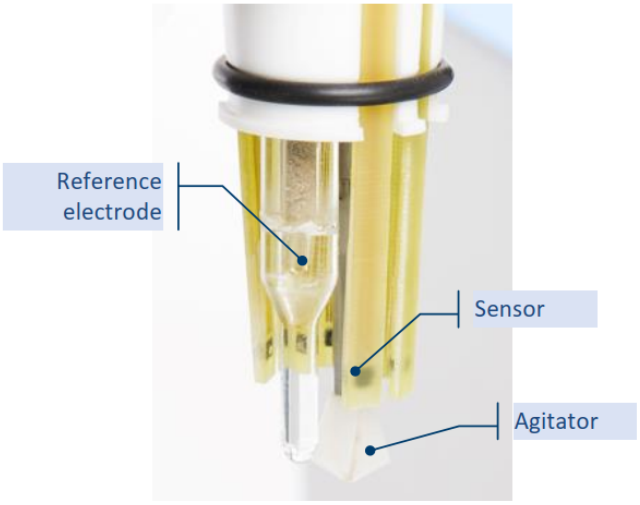


Figura 31: Acercamiento de sensores, agitador y electrodo de referencia incorporado en autosampler [13].

2.7.1. AlphaSoft

El computador incorporado con la E-tongue Astree cuenta con el software AlphaSoft 2023, diseñado por AlphaMOS, el cual tiene como objetivo configurar secuencias de muestreo, gestionar procesos de mantenimiento del equipo, post-procesar información adquirida por los sensores y registrar cambios realizados al equipo de adquisición por parte del usuario.

La interfaz de AlphaSoft viene separada en tres secciones, siendo la primera de estas la referente a creación de ensayos y procesos de mantenimiento precargados por parte de la empresa francesa, dentro de las opciones disponibles es posible encontrar

- Gestión de método: Permite crear nuevos métodos de análisis para muestras específicas, por ejemplo configurar el tiempo de muestreo de dicha sustancia, la velocidad que deberá tener el agitador, etc.
- Secuencia: Permite configurar el orden de la secuencia de análisis. En este apartado se indica la posición y el tipo de muestra colocado en el autosampler, además se configura el número de veces que se repetirá el ciclo de muestreo.
- Autochequeo: Esta opción permite que el software realice una comprobación de las conexiones del sistema de adquisición y autosampler además de las configuraciones del mismo software. Es un análisis rápido y general del equipo.
- Acondicionamiento: Proceso en el cual los sensores son acondicionados e hidratados. En este proceso se busca que las señales medidas por los sensores sean estables y no tengan oscilaciones abruptas.
- Calibración: Este proceso regula el nivel de offset de los sensores para que estos puedan alcanzar sus valores objetivo indicados por el fabricante.
- Diagnóstico: Realiza un diagnóstico de todos los sensores, evaluando su desempeño en 3 muestras distintas y comparándolo de manera interna con el historial de diagnósticos.

- Histórico de análisis: Permite revisar los distintos análisis realizados con el equipo. La información se ordena en carpetas por año, mes y día.
- Control del autosampler: Despliega un menú que permite controlar de manera manual los distintos movimientos del autosampler.

La segunda sección de la interfaz de AlphaSoft presenta todas las opciones y configuraciones relacionadas al procesamiento de datos obtenidos por parte del equipo, esta sección se encuentra separada del resto de pestañas para que el usuario pueda procesar información de manera ordenada y por carpetas, reduciendo el riesgo de intervenir la información referente a las secuencias de muestreo. El software por defecto incorpora una serie de tratamientos estadísticos para la información adquirida por el sistema de medición, sin embargo algunas de ellas no son aplicables al sistema Astree, esto se debe a que el software está diseñado para funcionar con cualquiera de las soluciones ofertadas por AlphaMOS, es por esto que se debe tener criterio al momento de utilizar las herramientas presentes el software. Las principales opciones disponibles para el usuario son:

- Cargar archivo: En esta opción es posible obtener una visualización de los distintos resultados obtenidos. Es importante recalcar que en esta opción no es posible realizar análisis estadísticos de los resultados y sólo tiene el objetivo de visualizar información.
- Estadísticas multivariables: Está opción permite procesar los datos adquiridos por los sensores, para ello se pueden crear distintas librerías y etiquetar las distintas muestras. También en esta sección es posible utilizar las distintas herramientas estadísticas incorporadas en el software.
- Cargando modelo: En esta opción se pueden cargar gráficos y análisis estadístico realizado a lo largo del tiempo y previamente guardados en el computador. También permite exportar gráficos de muestras realizadas en otros equipos de la empresa AlphaMOS.
- Cargando resultados: Esta opción permite ver resultados y modelos estadísticos previamente guardados.

Finalmente, la última sección disponible para el usuario corresponde a las configuraciones del sistema y software, en ellas es posible gestionar los usuarios que tienen acceso al equipo, así como ver información relativa a la versión de software ejecutada por el computador y preferencias para exportar informes desde el equipo. Las principales opciones disponibles para el usuario son:

- Parámetros de utilización: Permite modificar contraseñas y lenguaje del software para usuarios ya creados en el sistema. Desde esta opción también es posible cerrar sesión en el software AlphaSoft.
- Administrador de usuarios: Esta opción permite crear sesiones para nuevos usuarios, además si existen cuentas que fueron removidas también es posible reactivarlas. En caso de tener que restablecer la contraseña de algún usuario también es posible hacerlo desde esta opción.
- Gestión del sistema: Esta opción es utilizada para realizar seguimiento de los sensores y soluciones, es decir, permite visualizar información de duración estimada de cada uno de estos elementos y en caso de tener que reemplazar alguna permite ingresar los códigos seriales correspondientes.
- Preferencias: Permite gestionar configuraciones de seguridad, aspectos relacionados al proceso de condicionamiento, calibración y diagnóstico entre otros.
- Gestión de informe:
- Libro de registros: Permite configurar el estilo de las plantillas con las que se pueden exportar los resultados obtenidos por ASTREE.
- Archivar: Permite navegar por los distintos archivos guardados en el software AlphaSoft.

- Acerca de: Entrega información general del sistema, versión del software y aspectos de la licencia.

2.7.2. Limitaciones E-tongue Astree

La E-tongue de AlphaMOS, al utilizar sensores CHEMFET en sus mediciones, presenta una serie de limitantes y requerimientos para poder analizar muestras sin dañar la membrana que cubre los sensores. Estas limitantes reducen en gran medida el espacio de muestras aceptables por el equipo, siendo algunas condiciones:

- Las muestras deben ser soluciones acuosas a temperatura ambiente.
- Las soluciones a analizar deben contar con un pH entre 2 y 10.
- El agua para realizar limpieza de los sensores debe ser desionizada de baja conductividad ($0,1$ $[\mu S/cm]$ a 5 $[\mu S/cm]$).
- La muestra no debe contener partículas sólidas.
- Queda prohibido el uso de las siguientes sustancias: cetonas, cloro, nitrilos, H_2SO_4 y HNO_3.
- Muestras de aceite no pueden ser medidas directamente.
- Las muestras pueden contener como máximo un $50\,\%$ de alcohol.

2.8. Extracciones líquido-líquido

Debido a la alta capacidad dieléctrica que presenta el aceite mineral y a las limitaciones presentadas en la Sección 2.7.2, las cuales afectan principalmente a los sensores CHEMFET, utilizados por el sistema Astree, es necesario indagar en posibles técnicas para poder llevar la información (subproductos) contenida en el aceite a soluciones admisibles por el sistema de medición. Debido a los problemas anteriores se propone la extracción líquido-líquido como una de las mejores alternativas para solventar dichas limitaciones.

La extracción líquido-líquido se basa en la transferencia de una o más sustancias, llamadas analitos, entre dos fases líquidas inmiscibles denominadas fase acuosa y fase orgánica [59]. Para efectos de la presente investigación la fase acuosa corresponde al " agua de trabajo", la cual es agua con conductividad entre 220 $[\mu S]$ y 240 $[\mu S]$, mientras que la fase orgánica corresponde a la muestra de aceite mineral y el analito los subproductos que se desean transferir.

La Figura 32 presenta un esquema de cada una de las fases descritas anteriormente durante el proceso de extracción líquido-líquido:

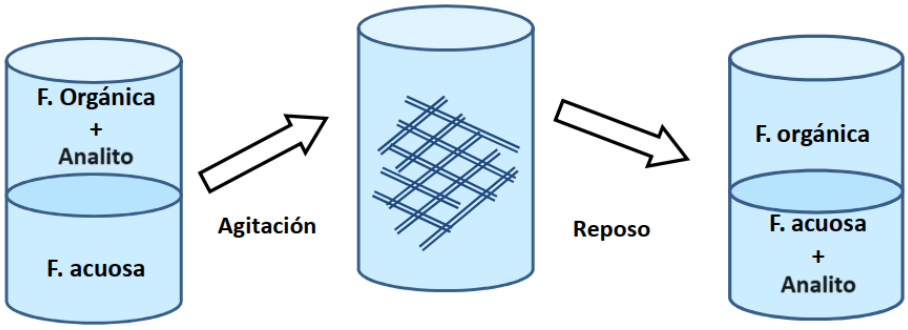


Figura 32: Esquema de extracción líquido-líquido con cada una de sus fases [59].

Las extracciones líquido-líquido son propensas a generar una serie de inconvenientes los cuales pueden afectar la extracción, algunos de ellos son [59]:

- Necesidad de volúmenes de fase orgánica elevados.
- El rendimiento de la extracción puede ser limitado debido al arrastre.
- Posible contaminación de la fase acuosa debido a la fase orgánica.

La eficiencia de la extracción, es decir, el porcentaje de analito que se desplaza desde una fase a otra, está determinada por el coeficiente de partición K_D, el cual es definido para extracciones que traspasan analito desde la fase acuosa a la fase orgánica [60]. La ecuación (5) representa el coeficiente de partición, el cual es la relación entre la concentración total de analito entre la fase orgánica (S_{org}) y acuosa (S_{aq}).

$$K_D = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]} \tag{5}$$

Un gran valor para K_D indica que la extracción de analito hacia la fase orgánica es favorable. La Figura 33 representa el traspaso de analito entre ambas fases.

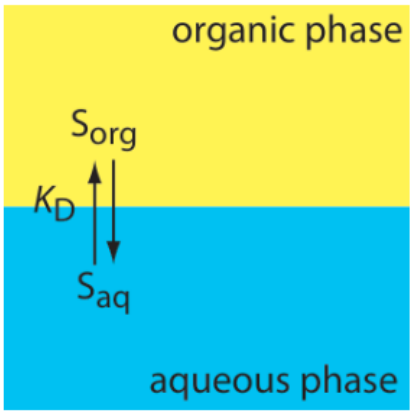


Figura 33: Esquema para una extracción líquido-líquido simple [60].

Debido a que la extracción líquido-líquido requerida en la presente investigación busca traspasar analito desde la fase orgánica a la fase acuosa, una buena aproximación para verificar la eficiencia de esta es utilizar el inverso del coeficiente de partición, tal como se presenta en la ecuación (6):

$$K_D^{-1} = \frac{[S_{aq}]}{[S_{org}]} \tag{6}$$

En el artículo *Odor recognition of deteriorated mineral oils using an odor-sensing array* [61] se realizó cromatografía de masa a muestras de aceite deterioradas, oxidadas y sin uso. Mediante estos resultados se generó la Tabla 10, la cual presenta los subproductos de cadena más grande y su grado de miscibilidad en el agua. Con esta información es posible identificar aquellos subproductos que logran ser extraídos desde la fase orgánica a la fase acuosa en las extracciones líquido-líquido.

Tabla 10: Compuestos detectados en aceite mineral bajo tres condiciones distintas y la miscibilidad de estos en agua [61].

Nombre	Aceite mineral			Miscibilidad en agua
	Sin uso	Deteriorado	Oxidado	
Acetaldehído	Detectado	Detectado	Detectado	Miscible
Etanol	Detectado	Detectado	Detectado	Miscible
Ácido Fórmico	No detectado	Detectado	Detectado	Miscible
Acetona	Detectado	Detectado	Detectado	Miscible
Propanal	No detectado	No detectado	No detectado	Miscible
1-Propanol	No detectado	No detectado	Detectado	Miscible
Ácido Acético	No detectado	Detectado	Detectado en altas concentraciones	Miscible
2- Butanona	Detectado	Detectado	Detectado	Miscible
2 Metil Propanol	Detectado	No detectado	No detectado	Inmiscible
Butanol	No detectado	Detectado	Detectado	Inmiscible
1-Metoxi , 2-Propanol	Detectado	No detectado	No detectado	Miscible
2 Pentanona	No detectado	No detectado	Detectado	Miscible
Heptano	No detectado	Detectado	No detectado	Inmiscible
Pentanal	No detectado	No detectado	Detectado	Miscible levemente
Metil Ciclohexano	No detectado	Detectado	Detectado	Inmiscible
Metil isobutil cetona	Detectado	No detectado	No detectado	Inmiscible
2 metil, Heptano	No detectado	Detectado	No detectado	Inmiscible
Ácido Butanoico	No detectado	No detectado	Detectado	Miscible
1- Pentanol	No detectado	No detectado	Detectado	Miscible

De acuerdo al documento *Extracción líquido-líquido* [62], es posible establecer una serie de pasos y consideraciones para realizar una extracción exitosa mediante la utilización de embudos de decantación:

- De manera general, es conveniente realizar dos o tres extracciones con un tercio de muestra, esto con el fin de minimizar riesgos al momento de realizar la extracción y perder todo el materia disponible.
- Colocar en el embudo de decantación la solución a extraer (fase orgánica) y el medio extractante (fase acuosa). Al ser soluciones inmiscibles aparecerán dos capas separadas por una interfase, esto queda representado en la Figura 34.

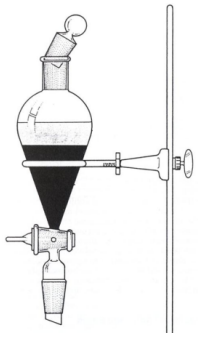


Figura 34: Embudo de decantación con solución a extraer y disolvente [62].

- Es importante verificar que el embudo se encuentre correctamente tapado para luego sujetar con una mano, agitando con fuerza e invirtiendo el embudo hasta generar una mezcla completa entre las dos fases. Con la otra mano se sujeta la llave, la cual será abierta en algunas ocasiones para favorecer la expulsión de gases. El proceso de agitación es ilustrado en la Figura 35.

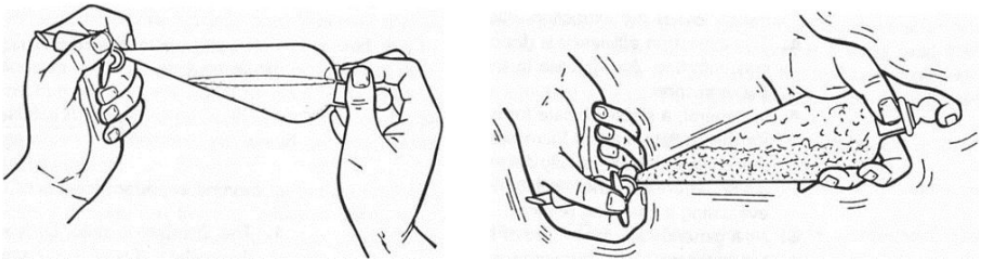


Figura 35: Cerrado y agitación de embudo [62].

- Tras repetidas agitaciones y la generación de la mezcla entre las dos fases, se coloca el embudo sobe un soporte y se espera hasta lograr una separación entre ambas fases. Para realizar la extracción es necesario quitar la tapa del embudo y abrir la llave, esto generará que fluya la capa más densa teniendo la precaución de cerrar la llave al aproximarse a la interfase. Este proceso es ilustrado en la Figura 36.



Figura 36: Extracción final de muestra [62].

2.9. Análisis estadísticos

El sistema Astree es capaz de analizar gran variedad de muestras gracias a sus múltiples sensores, sin embargo, uno de los principales desafíos a considerar es el procesamiento de la información que es capaz de obtener. Cabe destacar que por cada muestra analizada el sistema registra 7 valores de tensión distinto, cada valor corresponde a una dimensión distinta de análisis por lo que se hace imperativo determinar técnicas estadísticas que permitan facilitar el procesado de cada uno de los datos para obtener conclusiones razonables.

Debido a la problemática anterior la empresa AlphaMOS incorpora en su sistema variadas herramientas de procesamiento de información, siendo las más relevantes el análisis de componentes principales, el análisis de discriminante lineal, el control de calidad estadístico y el modelado independiente suave por analogía de clases. Dichas herramientas serán detalladas en secciones posteriores.

2.9.1. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (Principal Component Analysis PCA), de acuerdo a J. Amat [63], es utilizado como método de reducción de dimensionalidad para conjuntos de datos que presentan múltiples dimensiones conservando la información de cada una de ellas. Debido a que el presente estudio considera la utilización de una lengua electrónica, la cual para realizar el análisis y caracterización de una muestra utiliza siete sensores simultáneamente, la técnica de análisis de componentes principales es una poderosa herramienta para procesar la información.

Para describir de manera detallada el análisis de componentes principales es necesario definir algunos conceptos de álgebra lineal, estos corresponden a los *eigenvectors* y *eigenvalues*.

Los *eigenvectors*, de acuerdo al autor J. Amat [63], son un caso particular de la multiplicación entre una matriz y un vector. Nótese el siguiente caso:

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} D \\ F \end{bmatrix} = K \cdot \begin{bmatrix} D \\ F \end{bmatrix} \tag{7}$$

De la Ecuación 7 es posible observar que la multiplicación de una matriz por un *eigenvector* entrega como resultado un múltiplo entero del vector original. De acuerdo a [63] los *eigenvectors* son todos aquellos vectores que, multiplicados por una matriz, entregan como resultado el mismo vector o un múltiplo entero del mismo. El autor del artículo define una serie de características que deben cumplir dichos vectores:

- Los *eigenvectors* solo existen para matrices cuadradas y pueden existir casos en los que no existan *eigenvectors*.
- Sea una matriz de nxn, en caso de existir *eigenvectors* el número de ellos corresponde a *eigenvectors*.
- Si se escala un *eigenvectors* antes de multiplicarlo por una matriz, se obtiene un múltiplo del mismo *eigenvectors*. Esto se debe a que al escalar un vector lo único que se genera es cambiar su magnitud, sin embargo, la dirección de dicho elemento se mantiene constante.
- Todos los *eigenvectors* de una matriz son ortogonales entre sí, independiente de las dimensiones que tengan.

Dado que los *eigenvectors* pueden ser representados gráficamente como vectores, dichos elementos también pueden ser estandarizados por su longitud.

Por otro lado, la constante K presentada en la ecuación (7) recibe el nombre de *eigenvalues*. Para cada uno de los *eigenvectors* existentes se le asocia un *eigenvalue* y viceversa.

Al utilizar el método de componentes principales, cada una de las componentes se asocia con un *eigenvector*, y el orden de componente se establece por orden decreciente de *eigenvalues*, es decir, la primera componente es el *eigenvector* con mayor *eigenvalue*.

Dado los conceptos previamente definidos es necesario determinar las componentes principales, para ello se define cada componente como Z_i, las cuales se obtienen de combinaciones lineales de las variables originales con las cuales se dispone. De acuerdo a la definición anterior, si se desea obtener la primera componente principal de un conjunto de variables $X_1, X_2, \ldots, X_p$, dicha componente se obtiene de:

$$Z_1 = \phi_{11}X_1 + \phi_{21}X_2 + \cdots + \phi_{p1}X_p \tag{8}$$

Donde dicha componente principal es la combinación lineal normalizada del conjunto de variables. Además, al

estar normalizada la componente, se cumple que:

$$\sum_{j=1}^{p} \phi_{j1}^2 = 1 \tag{9}$$

Donde los términos $\phi_{11}, \ldots, \phi_{1p}$ reciben la denominación de *loadings* y pueden ser interpretados como el peso o importancia que tiene cada variable en cada componente. De manera general, el proceso para obtener las componentes principales debe pasar por los siguientes pasos:

- Centrar variables: se resta a cada valor la media de las variables a la que pertenece. Con este proceso se consigue que todas las variables tengan media cero.
- Se resuelve un problema de optimización para determinar el valor de los *loadings* con los cuales se maximiza la varianza. Una forma de resolver dicho problema es mediante el cálculo de *eigenvectors* y *eigenvalues* de la matriz de covarianzas, la cual corresponde a una matriz cuadrada cuyos elementos ubicados en la diagonal principal son la varianza de cada variable, mientras que los elementos restantes corresponden a la covarianza entre variables.

El proceso previamente descrito se repite de forma iterativa hasta calcular todas las posibles componentes, teniendo la precaución que la combinación lineal no puede estar correlacionadas con la primera componente, es decir, las componentes deben ser perpendiculares.

2.9.2. Análisis de discriminante lineal

El análisis de discriminante es una técnica estadística que sirve para clasificar individuos u objetos según el grupo al que es más probable que pertenezca [64]. Dada la naturaleza de la investigación a desarrollar y el gran número de variables que se obtiene de la utilización de la lengua electrónica la herramienta de análisis de discriminante es un posible camino para procesar y analizar la información.

De acuerdo al autor J. L. Sánchez [64], los principales objetivos del análisis de discriminante se pueden resumir en dos:

- Describir las características que distinguen a los individuos de un grupo.
- Clasificar a nuevos individuos en los grupos que ya se encuentran diferenciados.

Para realizar de manera correcta el análisis, la autora Ana García [65], establece una serie de supuestos que deben ser considerados:

- Disponer de una matriz que contenga una variable categórica, donde se recoge el grupo de pertenencia, y el resto de variables ser de intervalo o de razón.
- Debe haber al menos dos grupos y cada uno de los grupos debe contener al menos dos individuos.
- El número de variables discriminantes debe ser menor que el número de individuos menos dos. Esto es, si $(X_1, \ldots, X_p)$ es el vector de variables, tiene que verificarse que $p < (N - 2)$, siendo N el número de objetos.
- Debe existir ausencia de multicolinealidad, es decir, ninguna variable discriminante puede ser combinación lineal de otras variables discriminantes.
- Debe existir igualdad de matrices de varianza-covarianza, es decir, las matrices de varianza-covarianza dentro de cada grupo deben ser aproximadamente iguales.

- Debe existir normalidad multivariante, es decir, las variables deben seguir una distribución normal multivariante.

El principal desafío presente en el análisis de discriminante es determinar una función discriminante capaz de minimizar la variabilidad dentro de los grupos y maximizar la variabilidad entre los grupos que sea combinación lineal de las p variables de las que se dispone [64]:

$$D = \omega_1 X_1 + \omega_2 X_2 + \cdots + \omega_p X_p \tag{10}$$

La expresión D presentada anteriormente corresponde a la función discriminante, donde los términos ω son los coeficientes correspondientes a cada variable y el coeficiente que se desea hallar, X el valor de cada variable y p el número de variables explicativas.

Teniendo definida la función discriminante es posible llevar a cabo la clasificación de un nuevo registro, en [64] se propone clasificar un individuo p entre dos grupos cuya variable viene dada por X_0. Para ello se calcula la función discriminante d_0, sustituyendo los valores correspondientes de las p variables.

Para definir el eje discriminante se considera la recta [65]:

$$C = \frac{\overline{X_I} + \overline{X_{II}}}{2} \tag{11}$$

Donde $\overline{X_I}$ corresponde a la media muestral de la variable X_0 en el grupo 1 y $\overline{X_{II}}$ la media muestral de la variable X_0 en el grupo dos. La definición de dicha recta C se realiza debido a la existencia de una zona problemática al momento de clasificar las variables. La Figura 37 presenta un ejemplo de la zona problemática generada.

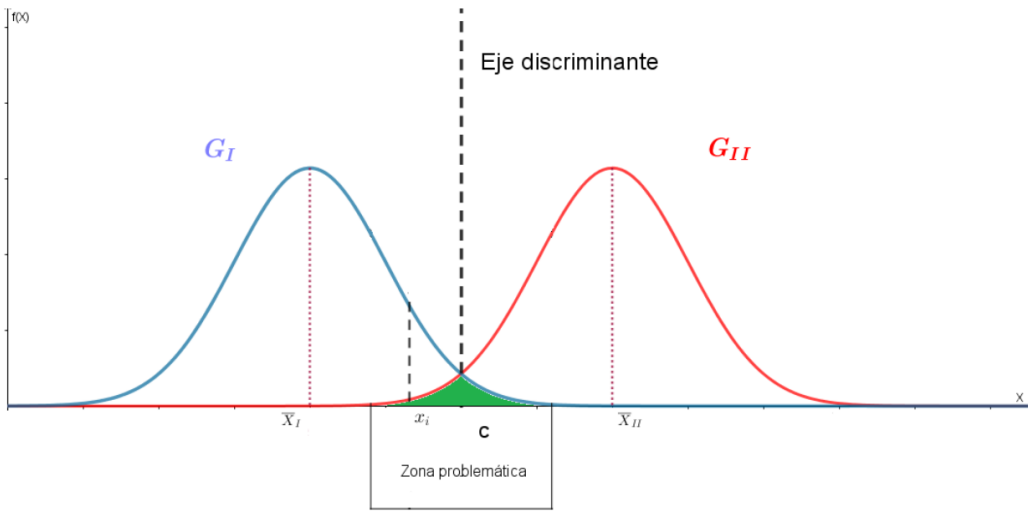


Figura 37: Análisis del problema en dos grupos con una sola variable discriminante [65].

Gracias al trabajo anterior, la zona problemática presentada en la Figura 37 queda minimizada, por lo tanto, al usar la función discriminante se cometerá un error mínimo para el problema de clasificación.

Finalmente, la pertenencia de la variable X_0 al grupo 1 o 2 quedará determinada por:

- Pertenece al grupo 1 si:

$$d_0 < C \tag{12}$$

- Pertenece al grupo 2 si:

$$d_0 > C \tag{13}$$

El análisis anteriormente presentado puede ser extrapolado a un sistema multivariable.

2.9.3. Control de calidad estadístico

El control de calidad estadístico (SQC por sus siglas en inglés) se define como la aplicación de diferentes técnicas estadísticas a procesos industriales, administrativos y/o servicios con objeto de comprobar si todas y cada una de las partes del proceso o servicio cumplen ciertas exigencias de calidad [66]. En el caso de los resultados obtenidos por la E-tongue, durante la calibración, es posible seleccionar un grupo de referencia para crear una zona de conformidad. Todas las muestras que sean ubicadas en dicha zona de conformidad se consideran similares al grupo de referencia y que por ende cumplen los estándares de calidad definidos [13].

La Figura 38 presenta un ejemplo de control de calidad estadístico, en dicho caso las muestras *UPSA* son utilizadas para generar la zona de conformidad, de manera gráfica dicha zona es representada por un rectángulo azúl en la gráfica. El resto de muestras queda ubicado fuera de la zona de calidad, por lo que no se cumple el estándar de calidad impuesto en el ejemplo.

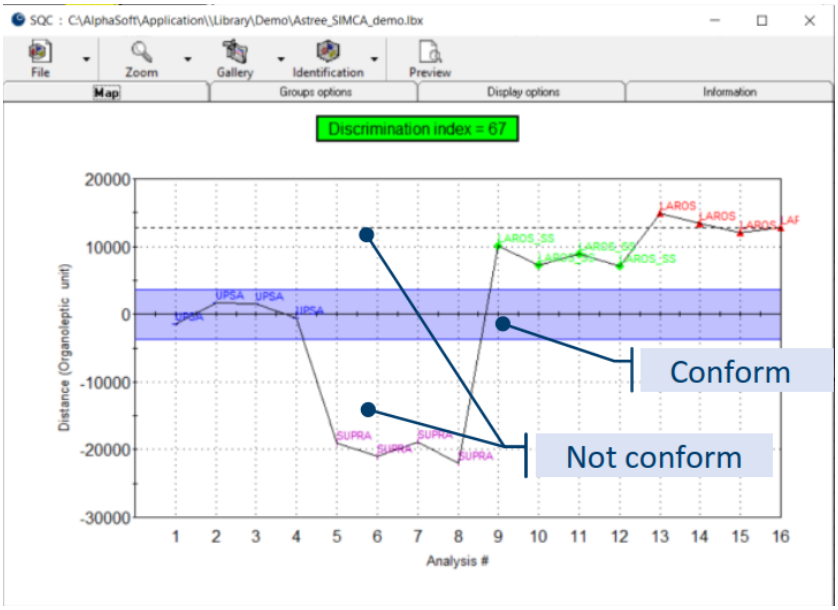


Figura 38: Ejemplo de SQC aplicado en AlphaSoft [13].

Al utilizar este enfoque estadístico, es necesario analizar varias muestras que cumplan un estándar de calidad, ya que a partir de ellas se calcula el valor medio y la desviación estándar de la respuesta de cada uno de los sensores utilizado por la E-tongue [13].

De manera general, en la literatura se utilizan las siete herramientas de Ishiwaka, las cuales son un conjunto de técnicas de control estadístico que son utilizadas durante el proceso de fabricación del producto o de prestación del servicio para mejorar la calidad y la productividad [66]. Entre ellas es posible encontrar:

- Plantillas para recogida de datos: Son plantillas, que como su nombre indica, se encargan de recolectar datos de una característica de calidad.
- Histogramas: Representan gráficamente las variables en estudio.
- Diagramas causa-efecto: Se utilizan para determinar el principal factor de los problemas detectados en las muestras.
- Diagramas de Pareto: Se encargan de graficar las variables cualitativas bajo estudio.
- Diagramas de dispersión: Se encargan de estudiar la relación existente entre dos variables bajo estudio.
- Gráficos de flujo: Esquemas utilizados para describir el proceso en sus múltiples partes con el fin de identificar el problema.
- Gráficos de control: Se encargan de representar una característica de la calidad con límites de control.

2.9.4. Modelado independiente suave por analogía de clase

El modelado independiente suave por analogía de clase (SIMCA por sus siglas en inglés), corresponde a un método de clasificación basado ene el análisis de componentes principales (PCA), el cual permite identificar y separar grupos de objetos o individuos según sus características [67].

Para generar un modelo SIMCA es necesario construir un modelo PCA de cada clase o grupo, utilizando solo los datos de ese grupo. Luego, se calcula la distancia de cada objeto a cada modelo, y se asigna el objeto a la clase cuyo modelo tenga menor distancia. De esta forma, se puede determinar si un objeto pertenece o no a una clase, además de identificar si dicho objeto presenta anomalías [68].

En la Figura 39 se presenta un ejemplo de modelo SIMCA, en donde de manera análoga al control estadístico de calidad, se genera una zona de conformidad con las muestras *UPSA*, dicha zona es identificada mediante un cuadrado verde. Toda muestra que sea ubicada en dicho sector es identificada como una muestra que cumple el estándar de calidad mientras que las muestras que se encuentran fuera de esta zona no cumplen los estándares de calidad impuestos [13].

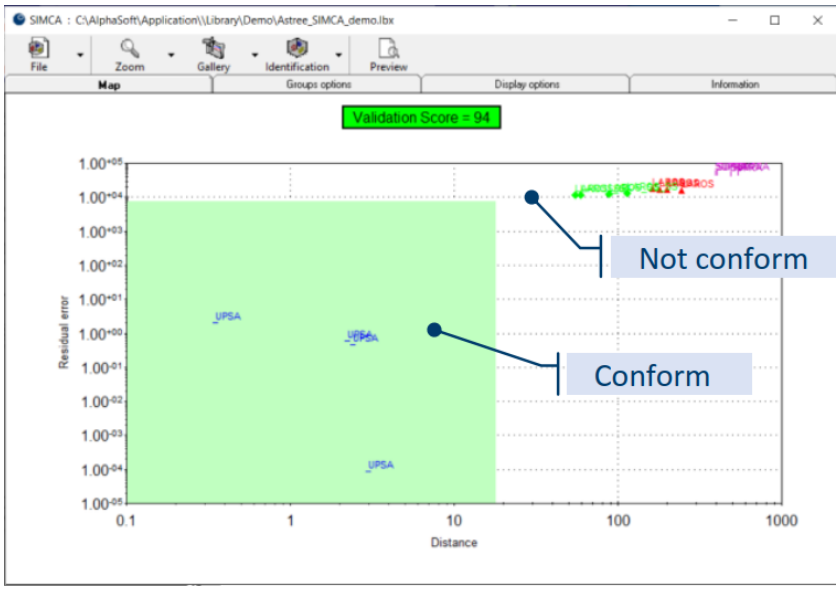


Figura 39: Ejemplo de modelo SIMCA aplicado en AlphaSoft [13].

3. Preparación y acondicionamiento de muestras para el proceso de medición

Con el fin de cubrir los objetivos planteados en la presente memoria se presenta un plan de trabajo el cual consta de tres etapas diferentes, donde cada una de ellas tiene la misión de evaluar el desempeño de la E-tongue Astree en cuanto a la detección de variaciones físico-químicas en aceite mineral bajo distintas condiciones de preparación de muestras.

En la primera etapa de evaluación se someten a prueba distintas muestras de agua de baja conductividad las cuales, de manera artificial, fueron dopadas con metano, hidrógeno y gas patrón. El gas patrón utilizado en el laboratorio es una preparación que combina los gases presentados en la Tabla 11, dicha mezcla contienen los gases típicos que pueden ser detectados en una muestra de aceite obtenida de un activo eléctrico que ha sufrido fallos.

Tabla 11: Composición gas patrón *Linde*

Gas	Proporción
Acetileno	$992{,}1$ [ppm]
Metano	1006 [ppm]
Propileno	1026 [ppm]
Monóxido de carbono	1906 [ppm]
Etano	2003 [ppm]
Propano	1993 [ppm]
Etileno	3056 [ppm]
Hidrógeno	1995 [ppm]
Dióxido de carbono	$1{,}010$ %
Oxígeno	$22{,}98$ %
Nitrógeno	$74{,}31229$ %

El objetivo de la primera etapa de evaluación es comprobar si la E-tongue diseñada por AlphaMOS es capaz de detectar presencia de gases disueltos en muestras.

La segunda etapa de evaluación considera el estudio de muestras de aceite mineral sometidas a distintos niveles de descargas parciales, esto con el fin de evaluar la capacidad de la E-tongue para detectar cambios en muestras de aceite que sufren condiciones de fallos reales, es decir, un conjunto de cambios físico-químicos, los cuales generan rupturas de cadenas moleculares producto de estar sometidas a estrés eléctrico. Esta prueba abarca una dimensión que no es considerada en la primera etapa de experimentación, la cual es el efecto de las rupturas de cadenas moleculares en el aceite, fenómeno que sólo se presenta al aplicar energía en muestras de aceite mineral y da origen a productos de descomposición disueltos.

Por último, la tercera etapa contempla el análisis de distintas muestras de aceite mineral facilitadas por la empresa Rhona, las cuales fueron sacadas desde equipos con algún tipo de falla declaradas o posibles indicios de fallas. Esta etapa busca someter y comprobar las capacidades de la E-tongue fabricada por AlphaMOS a

casos reales de fallas.

3.1. Proceso de desgasificado de aceite mineral

La calidad de los resultados que puedan ser obtenidos desde muestras generadas en laboratorio dependerán fuertemente del tratamiento que reciba el aceite mineral previo a los ensayos. La utilización de aceite obtenido directamente desde su contenedor implica contaminación por aire, el cual es una mezcla de gases que terminan afectando el proceso de simulación de fallas y posterior aplicación de DGA. La predominancia de aire en muestras de aceite genera un desplazamiento de los gases de interés para las técnicas DGA, lo que se traduce principalmente en presencia de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.

Para evitar el efecto del aire y humedad del ambiente en las muestras de aceite se utiliza un tanque de desgasificado Sea Marconi, el cual se presenta en la Figura 40. Dicho equipo es capaz de aplicar temperatura, vacío y agitación en el aceite.



Figura 40: Tanque de desgasificado Sea Marconi.

Para iniciar el proceso de desgasificado se configura el equipo con un nivel de temperatura y agitación baja, con el fin de resguardar la bomba utilizada por el equipo, ya que, si se comienza con agitación y temperaturas altas existe riesgo de contaminar dicho elemento con aceite. El objetivo es llegar a una velocidad de agitación de $1000\ [rpm]$ y una temperatura de $70°C$ los cuales deben ser aplicados por 24 horas, esto asegura una desgasificación correcta del aceite para su posterior contaminación.

3.2. Preparación agua de baja conductividad

El proceso de purificación o disminución de conductividad del agua utilizada por el sistema Astree es llevado a cabo con el equipo Elix Essential, el cual es presentado en la Figura 41. Su principio de funcionamiento se basa en dos etapas de purificado, siendo la primera osmosis inversa y la segunda electrodesionización (EDI) [69].



Figura 41: Purificador de agua Elix Essential.

El proceso de osmosis es un fenómeno por el cual un solvente atraviesa una membrana semipermeable de una disolución diluida a una concentrada para lograr un equilibrio iónico entre ambos lados de la membrana [70]. Por otro lado, el proceso de osmosis inversa consiste en transferir solventes a través de una membrana semipermeable desde una disolución concentrada a una diluida.

La mayor parte de la energía de un sistema de osmosis inversa es usada para la bomba de agua que hace fluir el agua por las membranas, venciendo la presión osmótica necesaria. La Figura 42 presenta el efecto de la presión osmótica considerando recipientes con agua en forma de U. En ellos el nivel de agua en ambos lados del contenedor es igual. Si se añaden sales a un lado del contenedor, el agua fluirá a través de la membrana semipermeable para establecer un equilibrio iónico entre ambos extremos del recipiente. La presión diferencial de la columna de agua formada por este proceso se denomina presión osmótica y puede ser definida de manera matemática de acuerdo a la ecuación (14) [70]:

$$\Pi = M \cdot R \cdot T \tag{14}$$

Donde Π corresponde a la presión osmótica, M es la concentración, R es la constante universal de gases y T la temperatura.

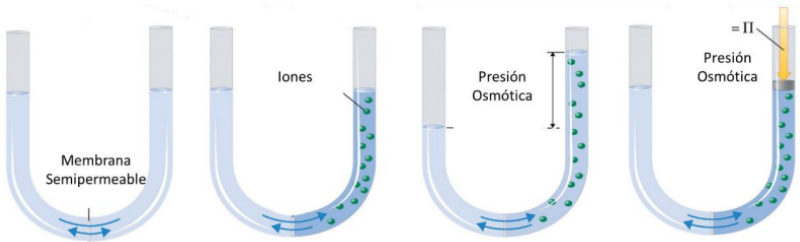


Figura 42: Modelo de funcionamiento de la presión osmótica [70].

El segundo proceso por el cual es sometida el agua que se desea purificar consiste en un proceso de electrodesionización. La Figura 43 representa de manera esquemática dicho proceso, donde un recipiente es dividido en cinco sectores separados por membranas permeables a cationes y aniones. El cátodo y el ánodo delimitan los

extremos de la pila de electrodesionización. En el lado izquierdo de la Figura 43 se encuentra una placa anódica que define el límite postivo, quedando el cátodo en el lado derecho. El agua entra por las secciones dos, donde se encuentra resina de intercambio iónico, quedando atrapados en estas capas de resina todos aquellos iones que se encuentran disueltos en el agua [71].

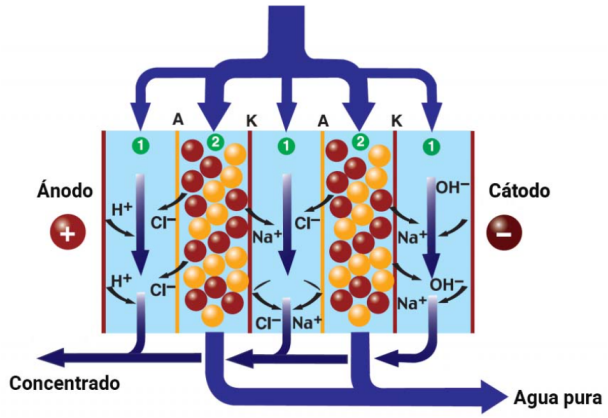


Figura 43: Esquema del proceso de electrodesionización [71].

3.3. Extracción líquido-líquido para muestras de aceite

Para lograr analizar las muestras de aceite mineral con la E-tongue se ponderan dos condiciones esenciales. La primera de ellas es contar con muestras de aceite extraídas de manera correcta, de acuerdo a lo expuesto en la Sección 2.4.1, ya sea, desde un objeto de ensayo utilizado en laboratorio o desde activos eléctricos. Por otro lado, es necesario considerar las restricciones que presenta el sistema Astree los cuales son presentadas en la Sección 2.7.2. Debido a lo anterior se ha generado un protocolo de extracción de muestras basado en el principio de extracciones líquido-líquido presentado en la Sección 2.8, el cual permite traspasar algunos analitos de interés desde las muestras de aceite mineral hacia un medio acuoso inofensivo para los sensores CHEMFET, en este caso agua de baja conductividad ($220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$). A continuación, se detalla el procedimiento experimental para obtener las muestras de análisis:

1. Colocar en un embudo de decantación la solución a extraer (fase orgánica), esta debe ser masada para tener un mayor control en la preparación, por lo que se utilizan 10 [g] de aceite mineral. El proceso es representado en la Figura 44.

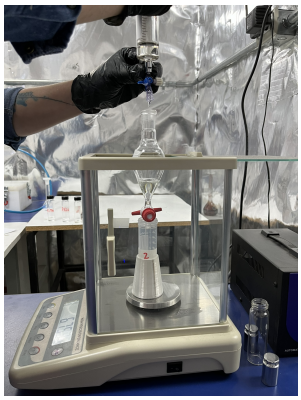


Figura 44: Proceso de masado de aceite para extracción líquido-líquido.

2. Colocar el embudo de decantación en un soporte universal y adicionar 30 [ml] de "agua de trabajo" la cual presenta una conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$ tal como se presenta en la Figura 45:



Figura 45: Adición de agua a muestra de aceite mineral en embudo de decantación.

3. Agitar el embudo de decantación hasta lograr una mezcla homogénea entre el "agua de trabajo" y la muestra de aceite (visualmente el contenido del embudo se torna turbio). Al generarse la mezcla agua-aceite se asegura que los elementos miscibles al agua (Tabla 10) sean traspasados a este medio, debido a la afinidad química que estos presentan con el medio acuoso. El resultado obtenido para la mezcla se presenta en la Figura 46:



Figura 46: Mezcla resultante producto del proceso de agitación en embudo de decantación.

4. Dejar reposar el embudo de decantación en su soporte universal por al menos dos horas, este tiempo se determinó de manera experimental debido a que las extracciones líquido-líquido, por lo general se realizan desde la fase acuosa a la fase orgánica, procedimiento que para el caso de la presente investigación se realiza de manera inversa, por lo que no se tiene un registro normado del presente procedimiento. La separación de fases esperada se presenta en la Figura 47:



Figura 47: Separación de fases luego de reposo por parte de la muestra.

5. Regular la válvula del embudo de decantación hasta lograr un leve goteo, en primera instancia para regular el goteo es recomendable dejar un vaso en el cual se pueda desechar los primeros segundos, ya que debido a la agitación existe la posibilidad de que queden trazas de aceite adheridas al vástago del embudo de decantación, las que podrían contaminar la extracción. La Figura 48 presenta el montaje utilizado para la extracción de la muestra desde el embudo de decantación:



Figura 48: Proceso de extracción de muestra por goteo.

6. Ubicar el vaso con la extracción realizada en el autosampler, para luego configurar la secuencia de medición. Es importante corroborar que no queden trazas de aceite en la muestra, para ello antes de montarla en el autosampler, mediante iluminación, se verifica que no se genere una interfase en la muestra (separación entre fase acuosa y orgánica). La Figura 49 presenta el autosampler con distintas extracciones realizadas:

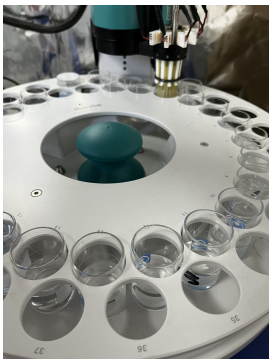


Figura 49: Ubicación de vaso cargado con muestra en autosampler E-tongue Astree.

3.4. Preparación de muestras de aceite contaminadas de manera artificial con gases

La primera etapa de experimentación, tal como se menciona en la Sección 3, consiste en analizar la capacidad de la E-tongue Astree en la detección de gases disueltos en aceite. Dado que el equipo no es capaz de medir muestras de aceite directamente, debido a las limitaciones presentadas en la Sección 2.7.2, es necesario realizar extracciones líquido-líquido.

Para llevar a cabo esta serie de pruebas, el procedimiento a seguir sería contaminar muestras de aceite con gases presentes en fallos típicos, para luego extraer dicho contenido gaseoso de la muestra de aceite y llevarlo a una muestra de agua de trabajo con conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$. Sin embargo, dado que se cuenta con gas patrón, el cual es una mezcla de los distintos gases que se pueden encontrar en un transformador con fallas (Tabla 11), se omite la contaminación directa del aceite y posterior extracción de gases para dopar directamente la muestra de agua de trabajo con este contenido gaseoso.

3.4.1. Dopaje de gas en agua de baja conductividad

Para llevar a cabo el proceso de dopaje en el agua de baja conductividad se utilizó gas patrón (Tabla 11), metano e hidrógeno. Dado que algunos de los gases son muy volátiles la contaminación es realizada en un sector cercano al autosampler de la E-tongue Astree y posterior a la generación de la secuencia de muestreo, esto con el fin de contaminar todas las muestras y comenzar el proceso de medición disminuyendo la pérdida de gases producto de la exposición de las muestras con el ambiente.

Durante el proceso se utilizan los vasos diseñados para el autosampler, jeringas de 50 [ml], y agua de baja conductividad. Con estos elementos se efectúa el siguiente procedimiento:

- Llenar vaso con agua de baja conductividad hasta el límite designado por el fabricante, tal como se presenta en la Figura 50.



Figura 50: Proceso de llenado de agua en vaso de sistema Astree.

- Extraer gas desde los cilindros mediante la jeringa, siguiendo como referencia la Figura 51.



Figura 51: Extracción de gas desde cilindros.

- Burbujear gas de la jeringa en el vaso con agua de baja conductividad, tomando como referencia la Figura 52.



Figura 52: Burbujeo de gas en muestra de agua de baja conductividad.

- Ubicar vaso con muestra en el autosampler e iniciar el proceso de medición, tal como se muestra en la Figura 53.

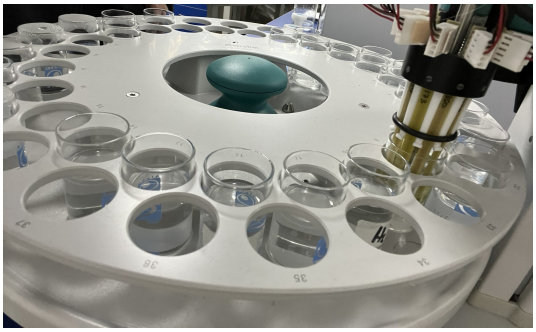


Figura 53: Ubicación de vaso con muestra en autosampler de E-tongue.

3.5. Preparación de muestras de aceite sometidas a descargas parciales

La segunda etapa de mediciones considera el análisis de muestras de aceite con fallas generadas en laboratorio. Para lograr dicho objetivo se utilizó un objeto de ensayo diseñado específicamente para simular distintos tipos de fallos en transformadores, además es importante considerar el equipo de desgasificado (Sección 3.1) y un cromatógrafo Mobile GC2 para un posterior análisis cromatográfico, el cual entrega el contenido gaseoso de la muestra de aceite para un posterior análisis y obtención de referencia del tipo de falla que presente.

3.5.1. Objeto de ensayo

El objeto de ensayo diseñado para desarrollar la simulación de fallas considera un ambiente hermético para la muestra, con el fin de contener el aceite mineral sin riesgo de ser expuesto a contaminantes externos como la humedad y el aire. El recipiente cuenta con dos válvulas que permiten extracción de muestras desde su *head space* o desde el aceite mismo. De manera conceptual el objeto de ensayo responde a la geometría de la Figura 54, el cual cuenta con la posibilidad de intercambiar los tipos de electrodo utilizados, además de configurar la distancia entre estos, lo que facilita la simulación de distintos tipos de fallas que pueden ser identificadas en transformadores.

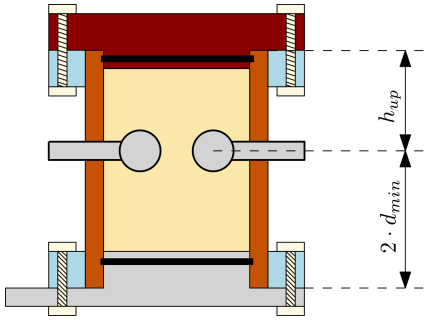


Figura 54: Plano objeto de ensayo.

En el montaje experimental se utilizan electrodos plano-plano y entre estos se adiciona 5 capas de papel Presspan, el cual es ampliamente utilizado en la fabricación de transformadores. El objetivo de este montaje es tratar de replicar el fenómeno de descargas parciales en sistemas de aislamiento aplicando niveles de tensión en un rango de $4\ [kV]$ a $5\ [kV]$ para iniciar la actividad en el objeto de ensayo. El objeto de ensayo utilizado se presenta en la Figura 55 y permite simular fallas del tipo D1 y D2.



Figura 55: Objeto de ensayo con electrodos plano-plano.

3.5.2. Montaje experimental

Para lograr simular fallas en transformadores de manera artificial se utiliza el objeto de ensayo presentado en la Sección 3.5.1, previo proceso de desgasificado y llenado del objeto. El proceso de simulación de fallas se realiza aplicando descargas parciales prolongas por 5 horas, 7 horas y 10 horas respectivamente. Para lograr dicho objetivo se utilizan los siguientes elementos:

- HV9141: Condensador de medida de $100\ [pF]$ [72].
- HV9145: Transformador de $10\ [kVA]$, relación de transformación $220\ [V]/100\ [kV]$ [72].
- HV9146: Condensador de acoplamiento de $1\ [nF]$ [72].
- HV9103: Tablero de control [73].
- HV9150: Voltímetro digital AC Terco [74].
- Objeto de ensayo con electrodos plano-plano y 5 capas de papel presspan entre electrodos.
- Cuadripolo Techimp.
- Techimp Micro Aquila [75].
- Computador

El circuito utilizado en el montaje de laboratorio corresponde a un circuito indirecto de medición (Figura 11b) basado en la norma IEC 60270 [32]. El esquema circuital del montaje experimental es presentado en la Figura 56, donde se destaca el uso de un divisor capacitivo (HV9141) para la medición de tensión en el lado de alta tensión del circuito, un condensador de acoplamiento ($1\ [nF]$) encargado de facilitar el paso de los pulsos de corriente de alta frecuencia, una impedancia de medida o cuadripolo a través de la que fluyen los pulsos de descargas parciales y un sistema de adquisición de descargas parciales, el cual para este caso corresponde a un Micro Aquila perteneciente a la marca Techimp que se encuentra comunicado con un computador mediante fibra óptica [37][35] .

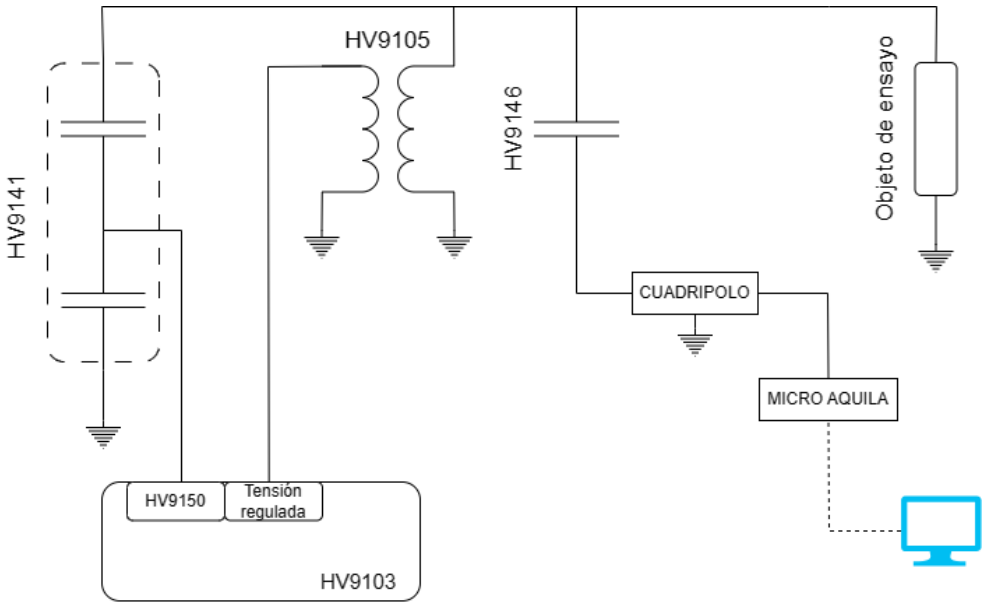


Figura 56: Esquema de circuito para pruebas de laboratorio en aceite mineral.

El sistema de adquisición de descargas parciales Micro Aquila corresponde a un equipo portátil, debido a su tamaño y funcionamiento mediante batería. En la Figura 57 se muestra el equipo de medición de la empresa TECHIMP:



Figura 57: Equipo TECHIMP Micro Aquila para medición de descargas parciales.

Cabe destacar que el equipo TECHIMP Micro Aquila cuenta con las siguientes especificaciones técnicas:

- Ancho de banda de 16 [kHz] a 30 [MHz].
- Resolución de 10 bit.
- Rango de tensión de entrada para adquisición $1 - 4000\ [mV_{pp}]$
- Sensibilidad de entrada de adquisición menor a $1{,}0\ [mV_{pp}]$
- Frecuencia máxima de muestreo en adquisición 100 [MS/s].
- Impedancia de entrada de 50 [Ω] para canal de adquisición.
- Impedancia de entrada de 10 [MΩ] para canal de sincronización.
- Tensión de entrada canal de sincronización $0{,}2 - 200\ [V_{RMS}]$

3.6. Muestras de aceite mineral obtenidas desde Rhona

Para llevar a cabo pruebas en muestras de aceite sometidas a fallos reales la empresa Rhona, entidad dedicada a la fabricación y mantenimiento de equipos eléctricos, quien facilitó un total 10 muestras de aceite mineral pertenecientes a distintos equipos eléctricos, los cuales se encontraban ubicados en la fábrica Rhona Viña del Mar. Todos los equipos fueron sacados de operación debido a la presencia de gases que alertaba una falla inminente en el equipo y a modo de ejemplo, en la Figura 58 se puede apreciar el daño ocasionado en la bobina primaria de un transformador de potencia, el cual de acuerdo a personal técnico de la empresa Rhona, fue sacado de operación luego de estar en servicio dos años aproximadamente debido a la presencia de acetileno disuelto en el aceite mineral. De acuerdo a peritaje realizado por personal experto, se detectó en una de las vueltas del bobinado una abolladura del cobre, esto desencadenó en un contacto no deseado.



Figura 58: Acercamiento a punto de falla en transformador de potencia Rhona.

De todos los transformadores a los cuales se les extrajo muestras de aceite, el que presentaba el fallo más crítico corresponde al $N°68683$ y es aquel que presentaba acetileno disuelto. El resto de equipos se desconoce el motivo de su salida de operación, sin embargo, contienen valiosa información respecto a deterioro del aceite mineral que utilizaban. En la Tabla 12 se presenta un resumen con los datos nominales de cada uno de los equipos, además del tipo de falla identificado mediante técnicas DGA.

Tabla 12: Data técnica equipos Rhona a los cuales se les extrajo muestras.

Número de serie	Potencia onan-onaf-otros	Tensión primario	Tensión secundario - terciario	Tipo de equipo	Tipo de falla
68683	18 [kVA] - 24 [kVA] - 30 [kVA]	69 [kV]	15,3 [kV]	Transformador de poder	T3
75668	500 [kVA]	13,2 [kV]	400 [V]	Padmounted	PD
58460	5000 [kVA] - 6000[kVA]	23 [kV]	4,16 [kV]	Aislador	PD
61469	300 [kVA]	23 [kV]	400 [V]	Transformador de distribución	T3
78786	100 [kVA]	12 [kV]	400 [V]	Transformador de distribución	T3
78884	500 [kVA]	23 [kV]	400 [V]	Aislador	T3
33495	300 [kVA]	12 [kV]	400 [V]	Transformador de distribución	T3
522-3P4489	45 [kVA]	13,2 [kV]	400 [V]	Transformador de distribución	T3
66981	2000 [kVA]	23 [kV]	12 [kV] - 153 [V]	Autotransformador	PD
73512	Clase 25 [kV]	-	-	Compacto de medida	T3

3.7. Preparación y configuración de sistema Astree

Previo a realizar una medición con la E-tongue Astree es necesario preparar el equipo para dicho procedimiento, dicha preparación considera calibrar todos sus sensores mediante un proceso previamente cargado en el computador por parte de la empresa AlphaMOS, el cual ajusta cada uno de sus siete sensores a los valores base configurados por el fabricante. Posterior a la calibración, el sistema solicita el ingreso y configuración de los parámetros para realizar la medición, dichos parámetros abarcan desde el tiempo de medición por cada una de las muestras hasta el orden de lectura de las muestras que desea el usuario.

Todos los procedimientos realizados previo a la medición son de gran importancia para el equipo debido a la alta sensibilidad que presentan los sensores CHEMFET, además del amplio listado de restricciones de medición que estos presentan, debido a lo anterior, la preparación del equipo ayuda a prevenir cualquier error con las

sustancias a medir, además de asegurar un punto de inicio idéntico para cada secuencia de medición, esto con el fin de asegurar repetibilidad por parte del equipo.

3.7.1. Calibración de sensores sistema Astree

El proceso de calibración, como se menciona anteriormente, busca llevar cada uno de los sensores a su valor nominal o valor de referencia, esto con el objetivo de que cada secuencia de medición comience con los sensores desde un punto común. La Tabla 13 presenta cada uno de los valores de referencia a los cuales se deben calibrar los sensores antes de comenzar una medición.

Tabla 13: Valores de referencia sensores sistema Astree

Sensor	Valor de referencia [mV]
AHS	500
PKS	550
CTS	600
NMS	650
CPS	700
ANS	750
SCS	800

Para llevar a cabo una correcta secuencia de calibración se requieren los siguientes insumos:

- Agua de baja conductividad (< 5 $[\mu S/cm]$).
- Ácido clorhídrico (HCl) $0,01$ molar.
- Vasos de 20 [ml] específicos para autosampler MetrOhm (Figura 59)



Figura 59: Cubeta personalizada diseñada por AlphaMOS.

El proceso de calibración se configura desde el software AlphaSoft y es un procedimiento que viene previamente cargado por lo que no es necesario realizar modificaciones o configuraciones adicionales. Para llevar a cabo el proceso de calibración es necesario seguir los siguientes pasos, representados en la Figura 60:

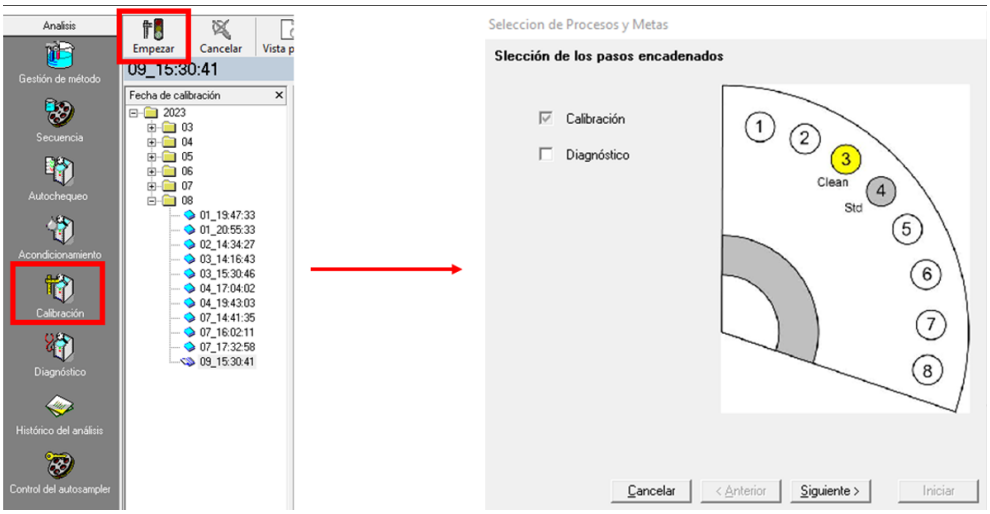


Figura 60: Protocolo de calibración de sensores desde AlphaSoft.

1. Abrir el software AlphaSoft desde su icono en el escritorio del computador.
2. Al iniciar el software se observará una barra latera izquierda (Menú Análisis). Seleccionar la opción "Calibración".
3. Hacer clic en el icono "Empezar" ubicado en la esquina superior izquierda.
4. Se desplegará un menú, luego de completar el paso anterior el cual muestra las posiciones del autosampler que se utilizarán durante el proceso de calibración con sus respectivas soluciones a utilizar, antes de presionar "siguiente" es necesario ubicar en la posición 3 agua de baja conductividad (Clean) mientras que en la posición 4 (Std) es necesario colocar $HCl\ 0,01$ molar.
5. Presionar la opción "siguiente" para comenzar el proceso de calibración.

El proceso de calibración y su evaluación se realiza de manera automática, teniendo una duración variable dependiendo del grado de hidratación de los sensores, la contaminación que estos puedan tener, el estado de la red eléctrica a la cual se encuentra conectado el equipo, perturbaciones o movimientos del autosampler y el estado de las soluciones de calibración. Al finalizar el proceso se despliega un aviso indicando el estado de la calibración y las desviaciones que estos pudieron tener a lo largo del proceso.

3.7.2. Creación de secuencia de muestreo en sistema Astree

El proceso de creación de una secuencia de muestreo es un proceso que debe ser configurado completamente por el usuario, ya que las condiciones de análisis dependerán del tipo de muestra que se desea medir. De manera general, la empresa AlphaMOS recomienda que cada una de las muestras debe ser medida al menos siete veces, ya que las primeras mediciones realizadas por el equipo no son representativas y no deben ser consideradas en el procesamiento post-medición.

Para llevar a cabo una correcta secuencia de medición son requeridos los siguientes insumos:

- Agua de baja conductividad ($< 5\ [\mu S/cm]$).
- Vasos de 20 [ml] específicos para autosampler MetrOhm (Figura 59)
- Muestras de análisis en solución acuosa.

El primer proceso necesario para crear una secuencia de medición es generar un "Nuevo Método", dicho proceso consiste en configurar las condiciones con las que se desea medir una determinada muestra, dichas condiciones consideran tiempos en que los sensores adquieren información y tiempos que se consideran válidos para procesamiento de información. Para crear un nuevo método el procedimiento a seguir es el presentado en la Figura 61:

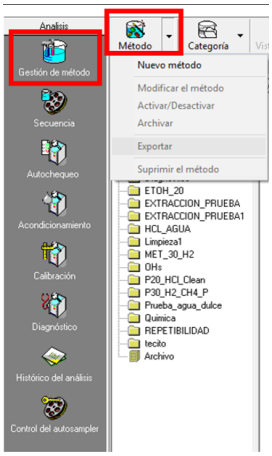


Figura 61: Menú "Gestión de método" para creación de nuevo método de análisis.

1. En el menú "Análisis" seleccionar la opción "Gestión de método".
2. En la opción "Método" seleccionar "Nuevo método".
3. Asignar un nombre al método y continuar con los pasos presentados por el asistente de configuración.

Posterior a la creación del método, es necesario configurar la secuencia de muestreo. Dicha configuración entrega el orden deseado por el usuario para la lectura de las muestras, sin embargo los fabricantes del sistema informan que cada secuencia de muestreo debe seguir un orden preestablecido por ellos, este consiste en lectura de muestra y limpieza. Dicho procedimiento debe repetirse tantas veces como números de muestras existan y se utiliza para evitar contaminación cruzada entre lecturas de muestras distintas, por lo tanto siempre debe existir un vaso de limpieza entre dos muestras para considerar válida la medición.

Para configurar la secuencia es necesario seleccionar la opción "Secuencia" en el menú de análisis, tal como se presenta en la Figura 62:



Figura 62: Opción "Secuencia" incorporada en AlphaSoft.

Todos los métodos creados son almacenados y presentados al lado izquierdo del software, tal como se aprecia en la Figura 63:

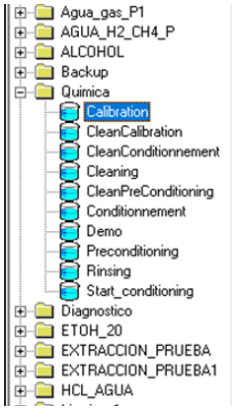


Figura 63: Carpetas con métodos generados para creación de secuencia.

Mientras que en el lado derecho del software se presenta un diagrama con las posiciones del autosampler, tal y como se muestra en la Figura 64:

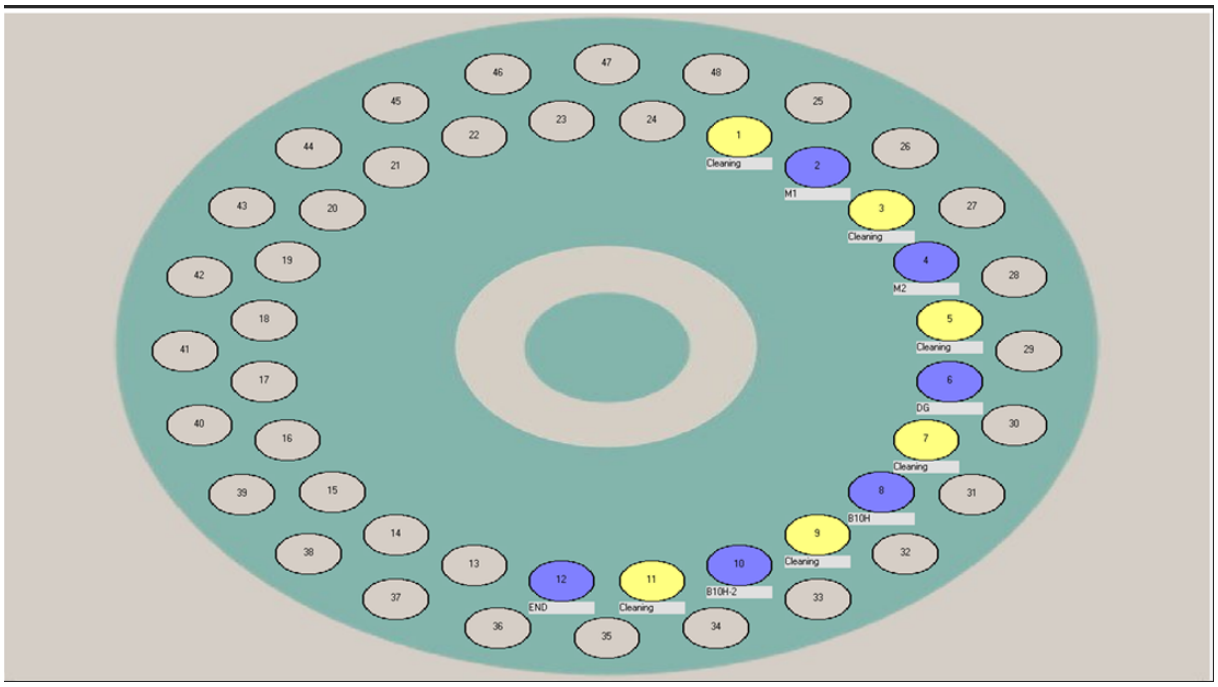


Figura 64: Esquema de autosampler para creación de secuencia.

Para configurar la secuencia de muestreo se complementará tanto el menú de métodos (Figura 63) como el diagrama de posiciones del autosampler (Figura 64) mediante los siguientes pasos:

1. Seleccionar uno de los métodos creados en la parte izquierda de la interfaz (Figura 63).
2. Seleccionar la posición donde se desea agregar el método seleccionado en el diagrama del autosampler

(Figura 64) al costado derecho de la interfaz.

3. Seleccionar desde la carpeta "Química" (ubicada en las carpetas de métodos) el método "Cleaning".
4. Seleccionar la posición siguiente a la muestra a analizar, por ejemplo, si la muestra de análisis fue ubicada en la posición 1 del autosampler, el método "Cleaning" debe ser ubicado en la posición 2.
5. Repetir los pasos anteriores para agregar más muestras.

Al finalizar el proceso de creación de secuencia, es necesario definir en el software que todas las posiciones con el método "Cleaning" corresponden a vasos de limpieza, para ello en la esquina superior derecha del diagrama del autosampler es posible seleccionar la opción "Tabla", tal como se aprecia en la Figura 65:

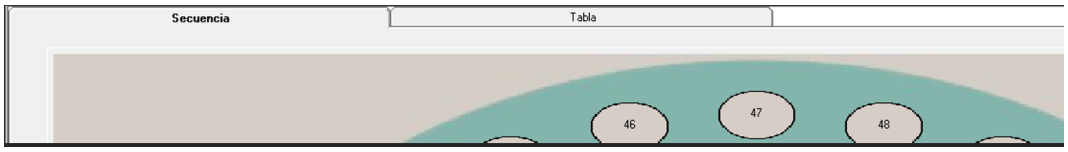


Figura 65: Opciones de visualización para la secuencia.

En la opción presentada en la Figura 65 es posible visualizar la información ingresada al momento de ordenar la secuencia de muestreo en formato de tabla, similar a un archivo Excel. En esta sección es necesario identificar los métodos "Cleaning" como mecanismos de limpieza, para ello en la columna "Tipo" de todos los métodos "Cleaning" debe seleccionarse la opción "Limpieza", tal como se presenta en la Figura 66. Al hacer esto, el método seleccionado cambiará a color amarillo en toda la tabla, esto confirmará que el procedimiento fue efectuado de manera satisfactoria como se muestra a continuación:

	Método	bandeja	Vial :	Tipo	Nombre de la muestra	Lote nº	LIMS #	Información
1	Cleaning	1	1	Limpieza	Cleaning	######	######	
2	EXTRACCION_PRUEBA	1	2	Desconocido	M1	######	######	
3	Cleaning	1	3	Referencia	Cleaning	######	######	
4	EXTRACCION_PRUEBA	1	4	Limpieza	M2	######	######	
5	Cleaning	1	5	Placebo	Cleaning	######	######	
6	EXTRACCION_PRUEBA	1	6	Formulation	DG	######	######	
7	Cleaning	1	7	Validation	Cleaning	######	######	
				Calibration				

Figura 66: Visualización en formato "Tabla" de la secuencia creada.

La principal ventaja que tiene la visualización del formato tabla, es que permite al usuario copiar y pegar tramos de la sección sin necesidad de ingresar manualmente cada una de las muestras y vasos de limpieza. Además permite corroborar que las muestras serán analizadas de acuerdo al orden que el usuario desea. Otra opción que se encuentra disponible en el formato tabla es la posibilidad de cambiar el nombre de cualquiera de las muestras seleccionando la posición del elemento que se desea cambiar en la columna "Nombre de la muestra", el cual por defecto tendrá el nombre del método seleccionado para crear la secuencia.

Al finalizar todos los cambios relacionados al nombre y tipo de muestras, es necesario guardar la secuencia, este paso es muy importante debido a que el software restringe el inicio de la medición en caso de que la secuencia no se encuentre guardad, para realizar esta acción es necesario seleccionar la opción "Archivo" ubicada en la parte superior izquierda de la interfaz, como se aprecia en la Figura 67. En dicha opción se desplegará un menú donde debe ser seleccionada la opción "Guardar".

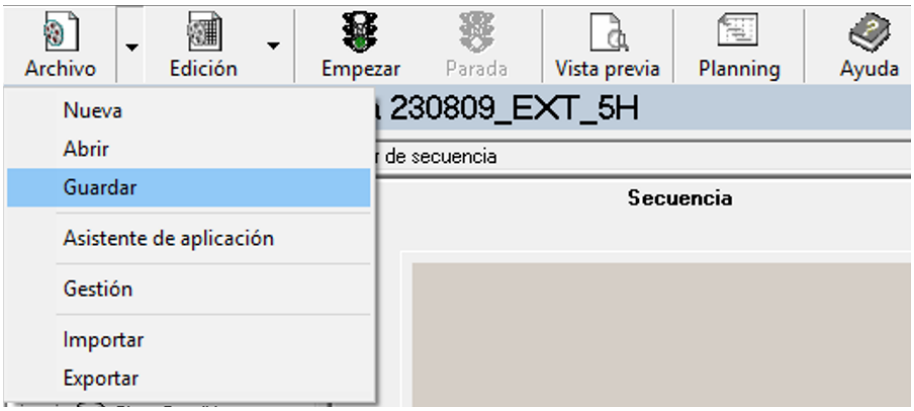


Figura 67: Opción de guardado para secuencias nuevas.

Finalmente, es posible seleccionar la opción "Empezar" y el equipo de manera automática moverá la torreta con sensores del autosampler a las posiciones configuradas por el usuario a lo largo de la secuencia.

Es importante recalcar el hecho de que antes de comenzar una secuencia de medición es necesario verificar que se encuentren montadas todas las muestras y vasos de limpieza en las mismas posiciones que fueron configuradas en el software a lo largo del proceso de creación de secuencia, ya que el equipo por sí solo no es capaz de detectar un mal montaje de muestras en el autosampler y llevará a cabo las mediciones incluso en el caso en que la posición de análisis se encuentre sin ningún tipo de muestra.

4. Resultados y análisis

En la presente sección se abordarán los resultados obtenidos a partir de la implementación del proceso de preparación y acondicionamiento de muestras expuesto en la Sección 3, el cual se divide en tres etapas. La primera de ellas, involucra pruebas con la E-tongue en muestras contaminadas con gases.

La segunda etapa considera pruebas en extracciones líquido-líquido generadas con muestras de aceite mineral sometidas a descargas parciales durante distintos períodos de tiempo. Mientras que la tercera etapa del plan de trabajo, considera analizar extracciones líquido-líquido preparadas con muestras de aceite mineral de equipos Rhona los cuales sufrieron fallos reales y tuvieron que ser sacados de operación.

4.1. Medición de aguas

En una etapa previa a los ensayos con aceite se realiza una validación del equipo, la cual tiene por objetivo asegurar que los sensores funcionan de manera correcta y son capaces de separar y agrupar líquidos de un mismo tipo. Para llevar a cabo esta validación se utiliza agua de trabajo con conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$ y agua purificada (agua de baja conductividad), la cual presenta una conductividad menor a $5\ [\mu S/cm]$. Cada una de las muestras es etiquetada con un código para lograr diferenciarlas en la secuencia de muestreo, los cuales son presentados a continuación:

- 1: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- 2: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- 3: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- 4: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.

- 5: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- END: Agua de conductividad menor a $5\ [\mu S/cm]$ preparada de acuerdo a lo presentado en la Sección 3.2.

Con los datos obtenidos por la E-tongue se genera el PCA de la Figura 68, en el cual es posible apreciar que todas las muestras de agua de trabajo se encuentran superpuestas y separadas de la muestra de agua de baja conductividad. Dicho resultado es coherente, debido a que las 5 muestras de agua de trabajo corresponden al mismo tipo.

El hecho de que el agua de baja conductividad (END) se encuentre separado del resto de aguas se debe principalmente a la pureza que esta presenta.

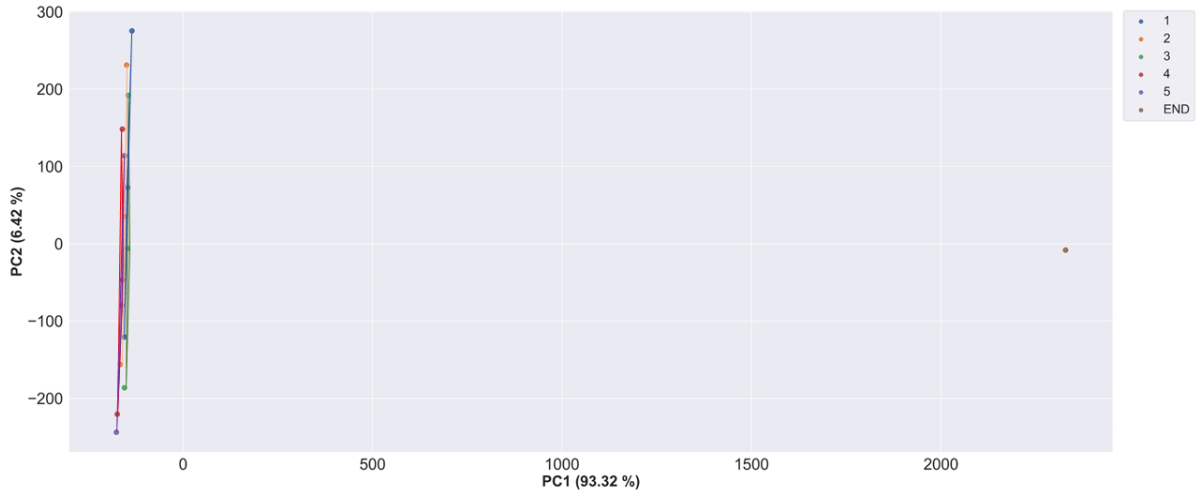


Figura 68: PCA generado para ensayo con aguas de trabajo (conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$).

4.2. Muestras contaminadas con gases

En la implementación de pruebas correspondientes a la primera etapa del plan de trabajo se contaminó agua de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$ siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.4.1. En total se prepararon tres muestras distintas, cada una contaminada con un gas diferente, los cuales fueron hidrógeno, metano y gas patrón (Tabla 11).

Para el montaje de la secuencia de muestreo en la E-tongue se asignó la siguiente nomenclatura con el fin de diferenciar las distintas muestras:

- H2: Agua de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$ la cual fue burbujeada con una jeringa de 50 [ml] de hidrógeno.
- PATRON: Agua de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$ la cual fue burbujeada con una jeringa de 50 [ml] de gas patrón (Tabla 11).
- CH4: Agua de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$ la cual fue burbujeada con una jeringa de 50 [ml] de metano.
- END: Agua de baja conductividad menor a $5\ [\mu S/cm]$ preparada de acuerdo a lo presentado en la Sección 3.2.

Con la información obtenida desde la E-tongue se generó el PCA de la Figura 69, en el cual, es posible apreciar

que para las tres muestras contaminadas con gases el equipo no es capaz de detectar diferencias. Por otro lado los datos recolectados por la E-tongue presentan una gran dispersión, esto se debe principalmente a que las muestras deben quedar expuestas al ambiente para que la matriz de sensores pueda realizar lecturas de ellas, esto beneficia la pérdida de gases por lo que cada vez que el equipo realiza una medición, el resultado queda desplazado en el PCA.

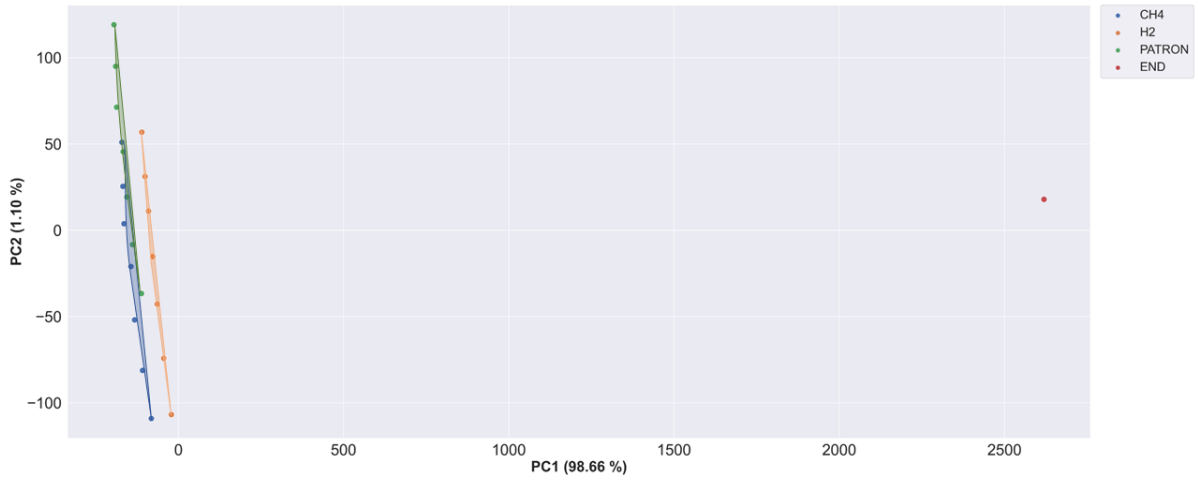


Figura 69: PCA generado para muestras de agua de trabajo contaminadas con gases.

Otro fenómeno importante de destacar al realizar mediciones de muestras con gases en la E-tongue es que al momento de realizar la adquisición de una de las muestras el gas genera oscilaciones en la señal de adquisición, este comportamiento se repitió para cada una de las muestras y a pesar que el equipo conserva solo los últimos 20 segundos de las señales, estas conservan la oscilación.

Finalmente, otro efecto detectado en la E-tongue es que al finalizar una medición de muestras con gases los sensores de su matriz quedan afectados, requiriendo mucho tiempo de calibración por parte del equipo para regresar los sensores a sus valores base y poder realizar una nueva muestra.

4.3. Muestras de aceite sometido a descargas parciales

La implementación de pruebas correspondiente a la segunda etapa del plan de trabajo se realizó siguiendo el procedimiento presentado en la Sección 3.5.

En total se realizaron 4 simulaciones de fallas mediante aplicación de descargas parciales, cada una con tiempos de duración distintos, siendo estos de 5 horas, 7 horas y 10 horas respectivamente. Para cada una de las muestras obtenidas se realizó un análisis cromatográfico y otro con la E-tongue, a modo de buscar relaciones entre ellos que puedan complementar el diagnóstico del aceite mineral, además de comprobar el deterioro progresivo de las muestras.

Por otro lado, la implementación de estas pruebas, debido a su ambiente controlado permiten verificar la repetibilidad que puede tener la E-tongue al comparar duplicados de un mismo tipo de muestra, variable que será de gran importancia debido a la sensibilidad que presentan los sensores ante agentes contaminantes externos que pueden generar un falso resultado. Para esto, en los experimentos de las Secciones 4.3.1 y 4.3.3 se realizaron dos extracciones líquido-líquido para una misma muestra de aceite, esto implica que en el autosampler se montaron dos vasos con el mismo tipo de muestra.

4.3.1. Contaminación de 5 horas

La primeras muestras analizadas fueron sometida durante 5 horas de manera continua a descargas parciales, las condiciones experimentales del proceso de contaminación son presentadas en la Tabla 14, destacando el hecho que se utilizó una configuración plano-plano con papel presspan entre ellos.

Tabla 14: Variables registradas para ensayo de 5 horas de descargas parciales.

Variables montaje	Valor	Variables medidas	Valor
Configuración de electrodos	plano-plano	**PDIV**	2,01 [kV]
Distancia entre electrodos	50,75 [mm]	**Tensión sostenida en ensayo**	4,40 [kV]
Capas de papel	5 capas de presspan	**Corriente devanado primario**	0,9 [A]
Espesor de papel	0,15 [mm]	**Tensión devanado primario**	No se registra

Una vez finalizado el proceso de contaminación, y para evitar posibles pérdidas de contenido gaseoso en el objeto de ensayo, se realiza un análisis cromatográfico de la muestra de aceite, obteniendo los resultados presentados en la Tabla 15:

Tabla 15: Resultado cromatográfico ensayo de 5 horas sometido a descargas parciales.

Gas	Concentración [ppm]
Dióxido de carbono	101
Hidrógeno	5,4
Oxígeno	5540
Nitrógeno	28377

Debido a que la E-tongue es sensible a compuestos que no son volátiles como los gases disueltos, y al tiempo que toma realizar una extracción líquido-líquido, el análisis de la muestra se realiza con un desfase de 24 horas desde su contaminación. Durante el proceso de extracción líquido-líquido se intenta utilizar la misma masa de aceite para cada una de ellas, sin embargo debido a la complejidad del manejo de la muestra y a modo de estudiar la sensibilidad del equipo, se asignan distintas nomenclaturas para ellas:

- A5H-1: Extracción preparada con $10{,}140\ [g]$ de aceite extraído desde el objeto de ensayo.
- A5H-2: Extracción preparada con $10{,}308\ [g]$ de aceite extraído desde el objeto de ensayo.
- DG: Extracción preparada con $10{,}623\ [g]$ de aceite desgasificado, extraído directamente desde el tanque de desgasificado.
- M: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- END: Agua de baja conductividad menor a $5\ [\mu S/cm]$.

Con los datos obtenidos desde la E-tongue se generó el PCA de la Figura 70, en el cual es observable que tanto el agua de trabajo, como el agua de baja conductividad y las extracciones son distintas entre ellas en términos de "sabor". Es importante notar que tanto las extracciones como el agua de trabajo son muestras que fueron duplicadas al momento de montar la secuencia de análisis y al momento de generar el PCA, estas se agruparon entre ellas coincidiendo con sus duplicados, esto valida la medición realizada y entrega importantes resultados respecto a la capacidad de análisis y discriminación por parte de la E-tongue, ya que esta es capaz de detectar

diferencias entre agua de trabajo y extracciones realizadas con el mismo tipo de agua.

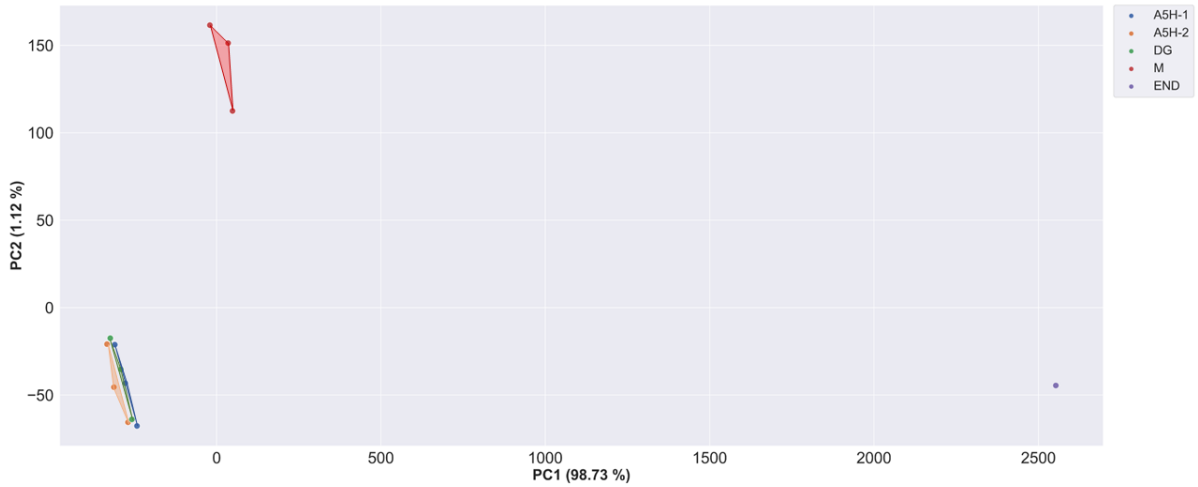


Figura 70: PCA generado para muestras de aceites sometidas a descargas parciales durante 5 horas.

Por otro lado, la Figura 71 presenta un acercamiento del PCA de la Figura 70, en el cual es posible visualizar comportamientos que eran imperceptibles.

En este caso las extracciones líquido-líquido presentan leves diferencias entre ellas. Un fenómeno similar ocurre en las muestras de agua de trabajo, este comportamiento puede ser atribuido a pequeñas impurezas con las que se contaminaron las muestras a lo largo de la prueba, sin embargo es tan bajo el nivel de diferencia entre ellas que este factor es despreciable para el análisis, en comparación con las distancias entre grupos presentados en la Figura 70.

A pesar de lo anterior, el que la E-tongue pueda detectar variaciones tan pequeñas habla de la sensibilidad a pequeños cambios que presentan los sensores CHEMFET y la sensibilidad que esta tiene ante pequeñas perturbaciones y/o variaciones en las muestras a analizar.

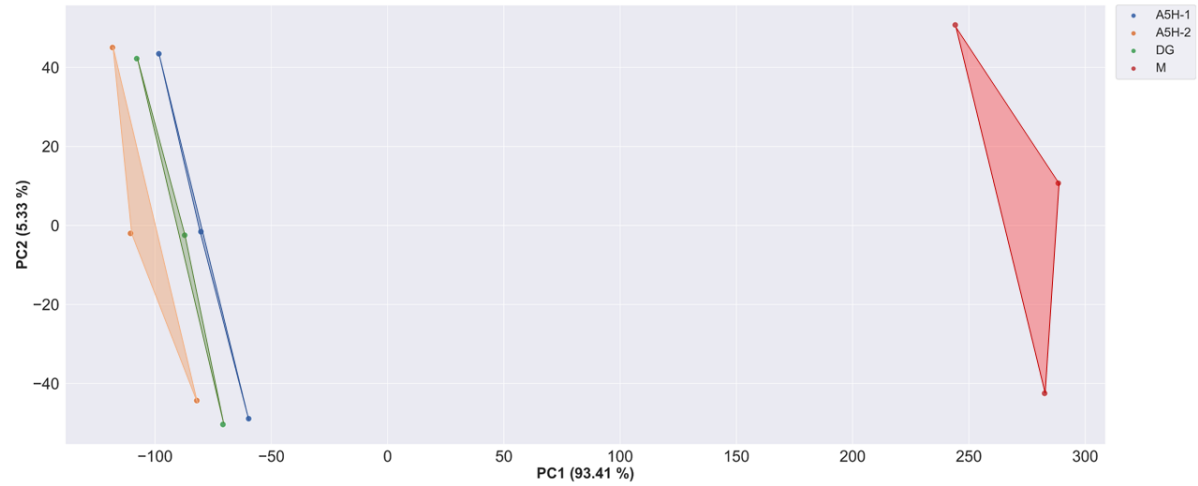


Figura 71: Acercamiento PCA generado para muestras de aceite sometidas a descargas parciales por 5 horas.

Respecto a los sensores que utiliza la E-tongue, se realiza un radar para identificar aquellos que reaccionan de manera más notable al analizar extracciones líquido-líquido de aceite mineral, la Figura 72 presenta dicho radar quedando en evidencia que los sensores AHS, SCS y PKS son aquellos que presentan mayores diferencias entre muestras al momento de llevar a cabo el análisis de la secuencia. Para el resto de sensores, la mayor diferencia ocurre entre las muestras que utilizan agua de trabajo y las muestras que contienen agua de baja conductividad, comportamiento que es esperable ya que el agua de baja conductividad, de acuerdo a los PCA presentados a lo largo del experimento, son las muestras que más le cuesta leer y caracterizar al equipo.

Aquellos sensores que no tienen mayores reacciones o no son capaces de identificar diferencias entre las extracciones líquido-líquido y las muestras de agua de trabajo pura pueden ser despreciados al momento de analizar muestras de aceite mineral, sin embargo esta afirmación debe ser corroborada con una mayor base de datos y experimentos.



Figura 72: Radar de sensores para muestras sometidas a descargas parciales durante 5 horas.

4.3.2. Contaminación de 7 horas

El segundo conjunto de muestras analizadas fueron sometidas durante 7 horas de manera continua a descargas parciales.

El experimento se llevó a cabo dos veces, por lo que las condiciones experimentales de dichos procesos se presentan en las Tablas 16 y 17 respectivamente. Cabe destacar que se respetó la cantidad de capas de papel presspan utilizada en el ensayo de la Sección 4.3.1 y la configuración de los electrodos, a modo de conservar las condiciones experimentales utilizadas, haciendo variar solo el tiempo al cual es sometido a descargas parciales el aceite mineral.

Tabla 16: Variables registradas para primer ensayo de 7 horas de descargas parciales.

Variables montaje	Valor	Variables medidas	Valor
Configuración de electrodos	plano-plano	**PDIV**	2,13 [kV]
Distancia entre electrodos	50,75 [mm]	**Tensión sostenida en ensayo**	4,59 [kV]
Capas de papel	5 capas de presspan	**Corriente devanado primario**	0,8 [A]
Espesor de papel	0,15 [mm]	**Tensión devanado primario**	1 [V]

Tabla 17: Variables registradas para segundo ensayo de 7 horas de descargas parciales.

Variables montaje	Valor	Variables medidas	Valor
Configuración de electrodos	plano-plano	**PDIV**	2,53 [kV]
Distancia entre electrodos	50,75 [mm]	**Tensión sostenida en ensayo**	4,60 [kV]
Capas de papel	5 capas de presspan	**Corriente devanado primario**	1 [A]
Espesor de papel	0,15 [mm]	**Tensión devanado primario**	1 [V]

Tanto las muestras obtenidas con el primer ensayo, como las obtenidas con el segundo ensayo fueron sometidas a un análisis cromatográfico, de los cuales se obtuvieron los resultados presentados en las Tablas 18 y 19 respectivamente. La presencia solo de hidrógeno en ambas muestras habla de un tipo de falla correspondiente a plasma frío, de acuerdo a lo presentado en la Sección 2.2. El hidrógeno es el primer gas en aparecer, por lo que las muestras obtenidas simulan un desperfecto incipiente en el sistema de aislamiento de un transformador de potencia.

Tabla 18: Resultado cromatográfico primer ensayo de 7 horas sometido a descargas parciales.

Gas	Concentración [ppm]
Dióxido de carbono	43,7
Hidrógeno	67,4
Oxígeno	5403
Nitrógeno	31496

Tabla 19: Resultado cromatográfico segundo ensayo de 7 horas sometido a descargas parciales.

Gas	Concentración [ppm]
Dióxido de carbono	76,4
Hidrógeno	116
Oxígeno	6784
Nitrógeno	37041

A pesar de que ambas muestras fueron sometidas a la misma cantidad de horas de descargas parciales, se presentan diferencias considerables en las concentraciones de gases, destacando principalmente el hidrógeno. Dichas diferencias se deben al efecto de delaminación del papel presspan, el cual corresponde a espacios vacíos que pueden quedar al momento de unir varias capas de papel favoreciendo la generación de descargas parciales debido a la aparición de interfases.

La Figura 73 representa el efecto de delaminación del papel presspan en el montaje experimental utilizado, donde se puede apreciar que las capas de papel no quedan uniformes entre ellas, generando pequeñas interfases, las cuales son muy difíciles de mitigar por completo.

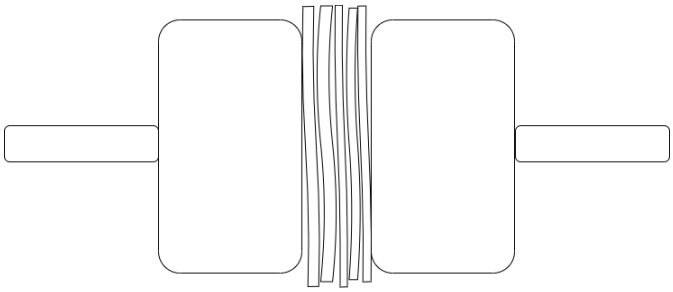


Figura 73: Delaminación de capas de papel para montaje plano-plano.

Al analizar la fase líquida de las muestras obtenidas de los ensayos se utilizó la siguiente nomenclatura con el fin de diferenciar el primer ensayo del segundo en la secuencia de muestreo:

- N1: Extracción preparada con $10{,}113\ [g]$ de aceite extraído desde el objeto de ensayo para primera contaminación de 7 horas.
- N2: Extracción preparada con $10{,}164\ [g]$ de aceite extraído desde el objeto de ensayo para segunda contaminación de 7 horas.
- DG: Extracción preparada con $10{,}124\ [g]$ de aceite desgasificado.
- M1: Muestra de agua de control con conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- END: Agua de baja conductividad menor a $5\ [\mu S/cm]$.

Con la información obtenida de la E-tongue se generó el PCA de la Figura 74, en el cual es posible apreciar que las muestras $N1$ y $N2$, correspondientes a extracciones realizadas con aceite sometido a descargas parciales, presentan leves diferencias entre ellas, esto se debe a que el aceite utilizado en las extracciones líquido-líquido fue ensayado en distintos días con condiciones ambientales distintas y variaciones en la forma de preparar el objeto de ensayo debido a factores humanos. Por otro lado las muestras $N1$ y $N2$ presentan diferencias con la muestra de aceite desgasificado (DG) y las muestras de agua de trabajo $M1$.

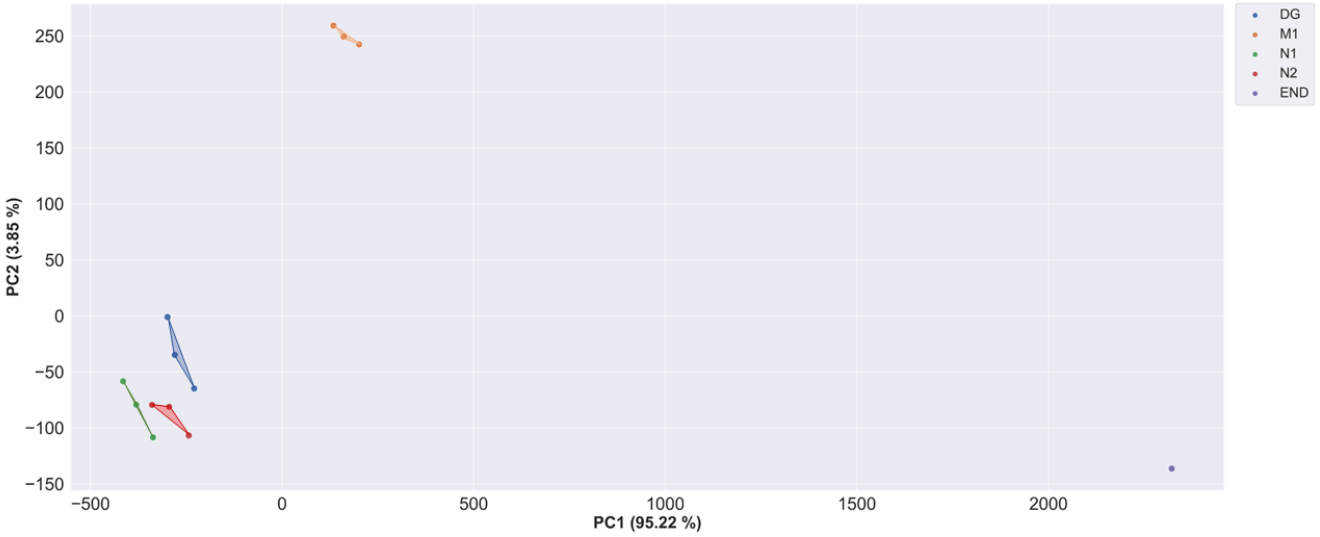


Figura 74: PCA generado para muestras de aceite sometidas a descargas parciales durante 7 horas.

Con el fin de visualizar de mejor forma las diferencias presentadas anteriormente se realiza un acercamiento del PCA de la Figura 74, el cual es presentado en la Figura 75 y confirma las diferencias descritas en el PCA anterior. También se verifica que someter a descargas parciales un sistema aceite mineral y papel por 7 horas genera diferencias muy pequeñas en comparación a muestras de aceite desgasificado y sano, a pesar de lo anterior la E-tongue es capaz de detectar estas diferencias sin mayores complicaciones.

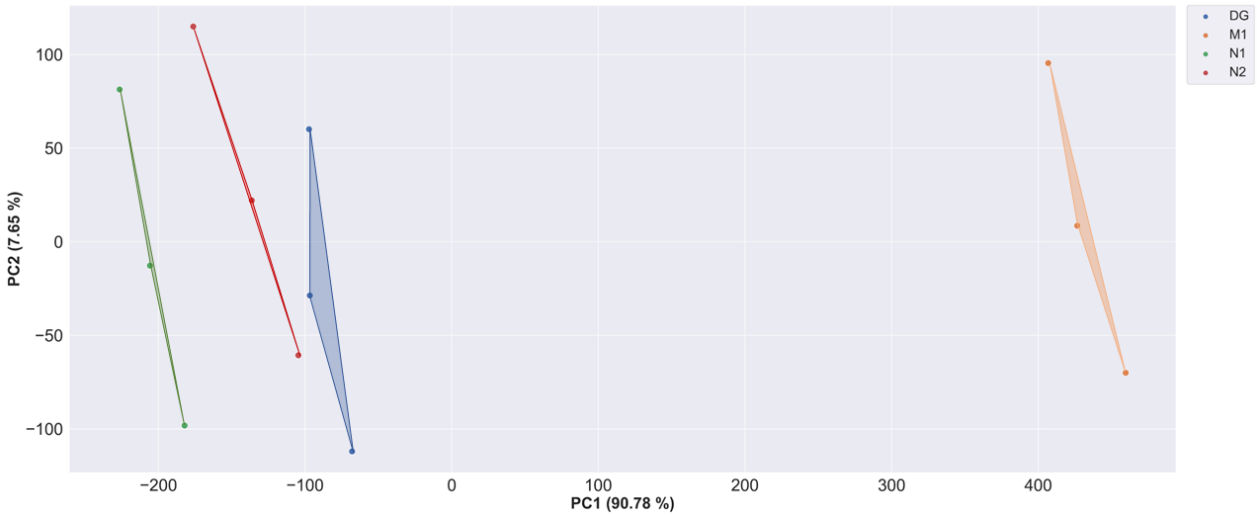


Figura 75: Acercamiento PCA generado para muestras de aceite sometidas a descargas parciales durante 7 horas.

Por otro lado, de la matriz de 7 sensores disponibles en la E-tongue, aquellos que tuvieron una reacción mayor con las extracciones de aceite corresponden a los sensores AHS, SCS y ANS dejando el resto de sensores con respuestas leves, por lo que podrían ser descartados como entradas de información al momento de generar el PCA. Este comportamiento queda plasmado en el radar de respuestas de sensores presentado en la Figura 76.

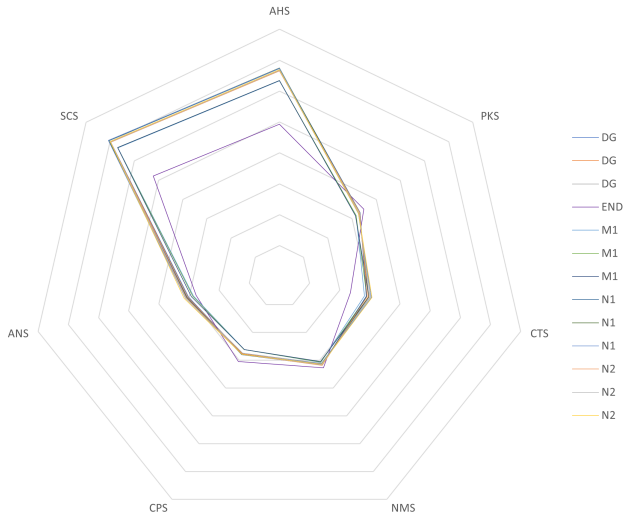


Figura 76: Radar de sensores para muestras sometidas a descargas parciales durante 7 horas.

4.3.3. Contaminación de 10 horas

El último conjunto de muestras correspondientes a la segunda etapa de evaluación de la E-tongue, corresponde a muestras de aceite sometidas a descargas parciales durante 10 horas seguidas. Este experimento fue realizado dos veces bajo condiciones distintas, por lo que su evaluación también fue analizada de manera separada. Las condiciones del primer y segundo experimento son presentadas en las Tablas 20 y 21 respectivamente.

Tabla 20: Variables registradas para primer ensayo de 10 horas de descargas parciales.

Variables montaje	Valor	Variables medidas	Valor
Configuración de electrodos	plano-plano	**PDIV**	1,78 [kV]
Distancia entre electrodos	50,75 [mm]	**Tensión sostenida en ensayo**	4,60 [kV]
Capas de papel	5 capas de presspan	**Corriente devanado primario**	0,9 [A]
Espesor de papel	0,15 [mm]	**Tensión devanado primario**	No se registra.

Tabla 21: Variables registradas para segundo ensayo de 10 horas de descargas parciales.

Variables montaje	Valor	Variables medidas	Valor
Configuración de electrodos	plano-plano	**PDIV**	1,66 [kV]
Distancia entre electrodos	50,75 [mm]	**Tensión sostenida en ensayo**	4,65 [kV]
Capas de papel	5 capas de presspan	**Corriente devanado primario**	0,9 [A]
Espesor de papel	0,15 [mm]	**Tensión devanado primario**	No se registra.

Respecto al análisis cromatográfico de las muestras, estos se presentan en las Tablas 22 y 23 los cuales contienen la información del primer y segundo ensayo respectivamente. En los resultados cromatográficos del primer ensayo se puede apreciar presencia solo de hidrógeno, al igual que todas las muestras analizadas en la presente sección..

Respecto a los resultados cromatográficos del segundo ensayo, se puede apreciar que también existe solo presencia de hidrógeno como gas de interés, siendo menor la cantidad presente en comparación a la medición realizada durante el primer ensayo de 10 horas. Este fenómeno, nuevamente es atribuido a la delaminación del papel, fenómeno que es muy difícil de mitigar debido a que el montaje experimental es llevado a cabo de manera manual, por lo que la fuerza aplicada a los electrodos nunca será igual.

Tabla 22: Resultado cromatográfico primer ensayo de 10 horas sometido a descargas parciales.

Gas	Concentración [ppm]
Dióxido de carbono	116
Hidrógeno	53,4
Oxígeno	4910
Nitrógeno	23948

Tabla 23: Resultado cromatográfico segundo ensayo de 10 horas sometido a descargas parciales.

Gas	Concentración [ppm]
Dióxido de carbono	87,5
Hidrógeno	35,2
Oxígeno	5019
Nitrógeno	27878

Para llevar a cabo el análisis de la fase líquida de la muestra correspondiente al primer ensayo, se utilizó la siguiente nomenclatura, con el fin de diferenciar las muestras en la secuencia de muestreo:

- A10H-1: Extracción preparada con $10{,}026\ [g]$ de aceite mineral obtenido del primer ensayo de 10 horas.
- A10H-2: Extracción preparada con $10{,}007\ [g]$ de aceite mineral obtenido del primer ensayo de 10 horas.
- DG: Extracción preparada con $10{,}010\ [g]$ de aceite desgasificado.
- M1: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- END: Agua de baja conductividad menor a $5\ [\mu S/cm]$.

En la secuencia de muestreo se utilizó un duplicado de la muestra de aceite contaminada con el fin de verificar repetibilidad en los experimentos. Con los resultados entregados por la E-tongue se realizó un PCA, el cual es presentado en la Figura 77 en donde es posible observar que el equipo es capaz de agrupar las dos extracciones con aceite sometido a descargas parciales de manera superpuesta, esto verifica que el equipo es capaz de identificar duplicados de muestras, y más importante aún, verificar que los resultados entregados por la E-tongue no son errores aleatorios o ruido durante las mediciones. Por otro lado el aceite desgasificado queda separado de las muestras de aceite sometidas a descargas parciales, y más lejanas aún se encuentran las muestras de agua de trabajo.

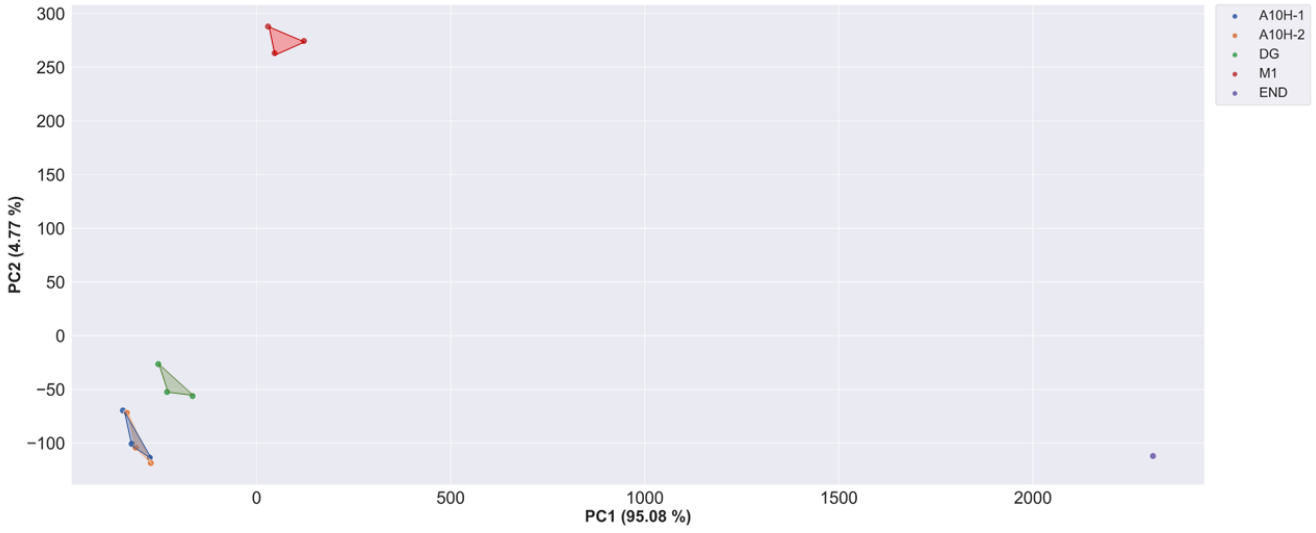


Figura 77: PCA generado para primer ensayo de contaminación de aceite mediante aplicación de descargas parciales por 10 horas.

Para verificar la superposición de las muestras de aceite sometidas a descargas parciales se realiza un acercamiento del PCA, presentado en la Figura 78:

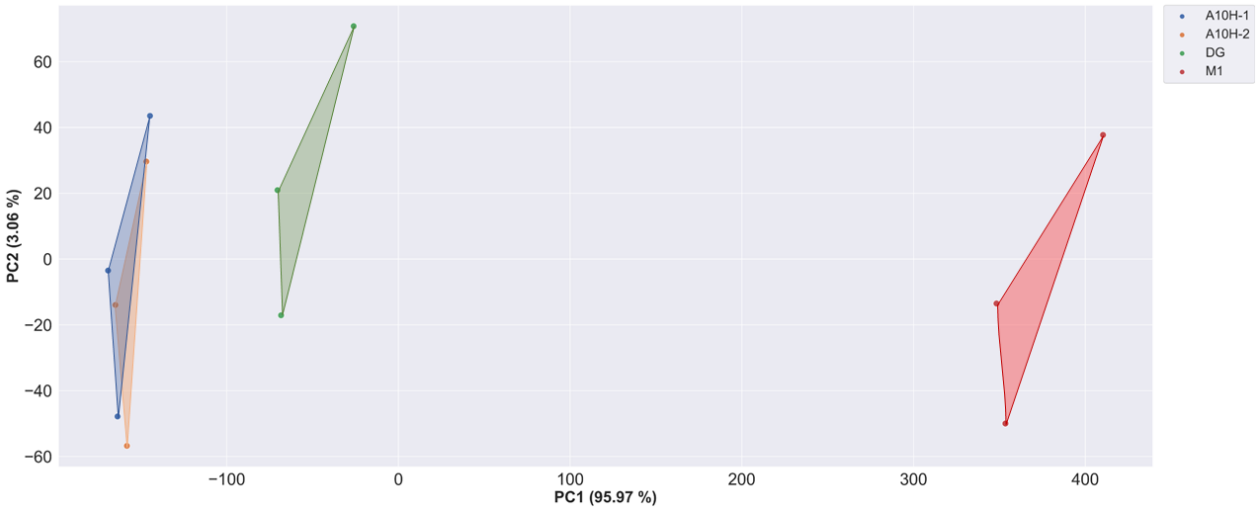


Figura 78: Acercamiento de PCA generado para primer ensayo de contaminación de aceite mediante aplicación de descargas parciales por 10 horas.

Por otro lado, el comportamiento de la matriz de sensores correspondiente al primer ensayo de 10 horas es presentado en el radar de la Figura 79, donde es posible apreciar reacciones más abruptas en los sensores AHS, SCS, ANS y CPS. El resto de la matriz de sensores también presenta reacciones al momento de leer las muestras, pero las diferencias se dan en mayor magnitud al leer agua de baja conductividad, siendo mínimas las diferencias de las muestras preparadas con aceite mineral.

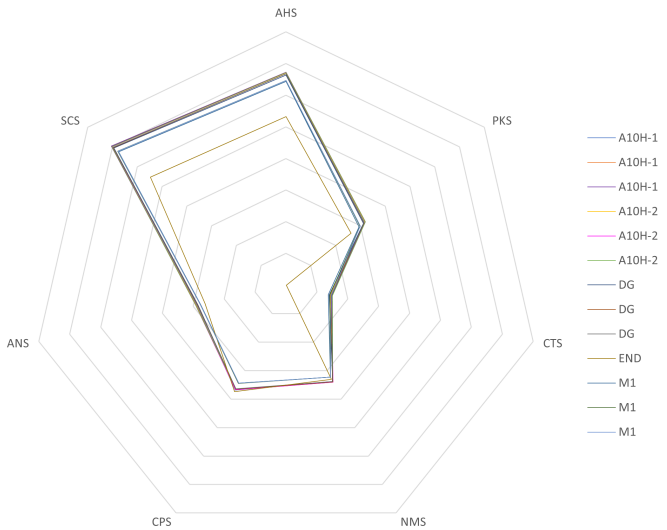


Figura 79: Radar de sensores para primer ensayo de contaminación de aceite mediante aplicación de descargas parciales por 10 horas.

Por otro lado, para realizar el análisis de la fase líquida de las muestras correspondientes al segundo ensayo de 10 horas, se utilizó la siguiente nomenclatura, con el fin de diferenciar las muestras en la secuencia de muestreo:

- B10H-1: Extracción preparada con $10{,}023\ [g]$ de aceite extraído desde el objeto de ensayo para segunda contaminación de 10 horas.
- B10H-2: Extracción preparada con $10{,}026\ [g]$ de aceite extraído desde el objeto de ensayo para segunda contaminación de 10 horas.
- DG: Extracción preparada con $10{,}317\ [g]$ de aceite desgasificado.
- M1: Muestra de agua de control de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$.
- END: Agua de baja conductividad menor a $5\ [\mu S/cm]3$.

Con los resultados obtenidos se generó el PCA de la Figura 80, el cual presenta un comportamiento muy similar al presentado en la Figura 77, encontrando las muestras sometidas a descargas parciales superpuestas en un sector apartado de la muestra de aceite desgasificado y más apartado aún con respecto a las muestras de agua de trabajo. La repetición del comportamiento de las muestras valida la capacidad de análisis de la E-tongue, ya que para un mismo tipo de muestra el equipo es capaz de clasificarla de manera correcta en términos sensoriales, además de descartar posibles resultados perturbados por ruido, suciedad en las muestras de análisis o limitación de sensibilidad del equipo.

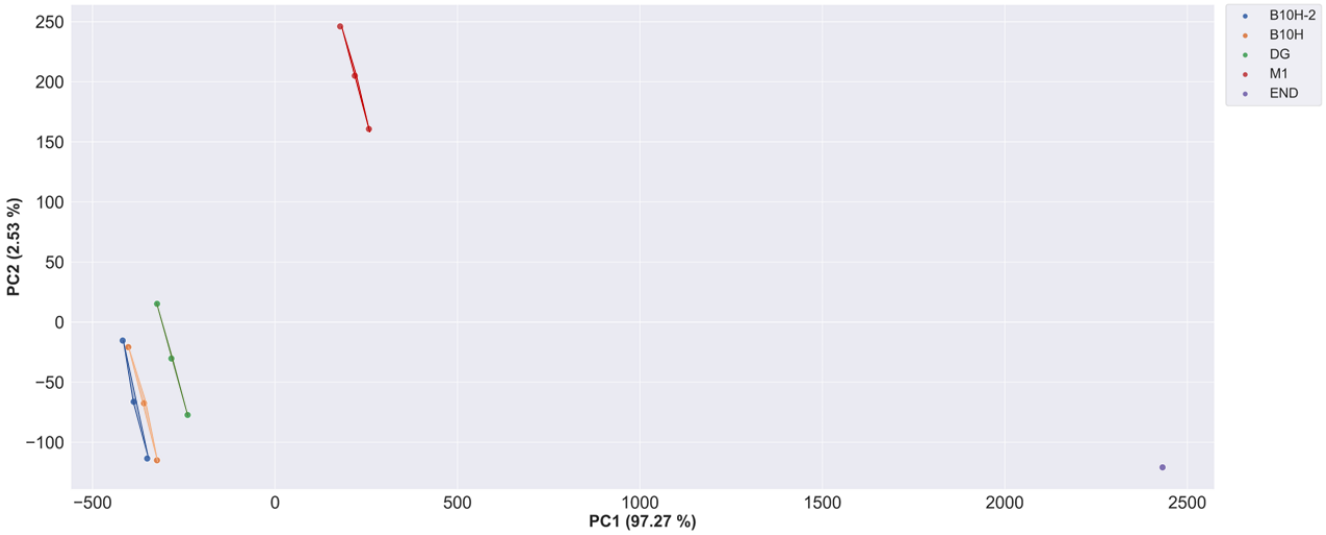


Figura 80: PCA generado para segundo ensayo de contaminación de aceite mediante aplicación de descargas parciales por 10 horas.

Respecto al nivel de reacción por parte de la matriz de sensores, la Figura 81 presenta el radar de sensores correspondiente al segundo ensayo de 10 horas, donde es posible apreciar una mayor participación en cuanto a la diferenciación de las muestras por parte de los sensores AHS, SCS, ANS y PKS. El resto de sensores presenta una reacción leve y en algunos casos nula diferencia entre muestras analizadas con agua de trabajo y extracciones realizadas con aceite sometido a descargas parciales.

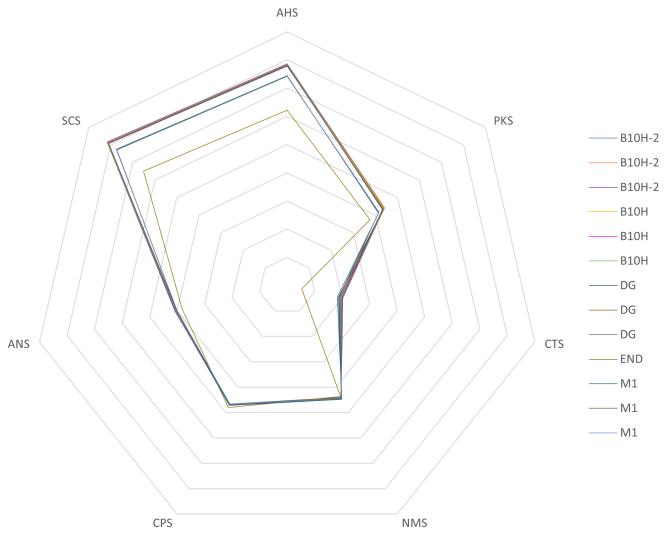


Figura 81: Radar de sensores para segundo ensayo de contaminación de aceite mediante aplicación de descargas parciales por 10 horas.

4.4. Muestras de aceite mineral extraídas desde transformadores Rhona

Durante las pruebas realizadas a las muestras de aceite mineral obtenidas desde Rhona, se asignó un código con el fin de diferenciarlas en la secuencia de muestreo y posterior análisis. Las muestras de Rhona se identifican mediante el número de serie del equipo, por lo que los códigos asignados al momento de realizar el análisis con la E-tongue son presentados en la Tabla 24.

Tabla 24: Codificación utilizada en secuencia de muestreo con E-tongue.

Número de serie equipo Rhona	Código de análisis utilizado en E-tongue
75668	$R1$
58460	$R2$
68683	$R3$
61469	$R4$
78884	$R5$
78786	$R6$
66981	$R7$
33495	$R8$
522-3P4489	$R9$
73512	$R10$

El contenido de gas para cada una de las muestras es presentado en la Tabla 25, donde la muestra $R3$ es la que presenta mayor contenido gaseoso seguida por la muestra $R7$. Por otro lado, la muestra con menor contenido de gases, de acuerdo a la cromatografía, corresponde a $R9$.

Tabla 25: Gases presentes en muestras Rhona

Gases [ppm]	Muestras Rhona									
	$R1$	$R2$	$R3$	$R4$	$R5$	$R6$	$R7$	$R8$	$R9$	$R10$
CO2	612	949	720	238	508	208	491	1437	101	224
C2H4	0,91	19,6	25396	420	17,4	0,64	7,4	6,4	2,1	1,2
C2H2	0	0	90,8	0	0	0	0	0	0	0
C2H6	1,9	108	7682	28,1	6,7	0	11,1	3,6	0	0
CH4	0	4,6	7041	3,1	0	0	0,98	0	0	0
CO	94,4	31,2	115	52,7	1,3	3,1	176	39,0	23,3	50,0
C3H6	1,5	36,2	18802	1,3	23,9	6,7	9,1	5,6	0	0,68
C3H8	2,6	175	1583	28,5	0	75,9	115	15,2	5,9	5,0
H2	45,3	0	512	0	0	0	47,4	0	0	0
O2	11380	17268	13912	5117	17213	20083	14048	19499	10444	14534
N2	62039	88849	70230	80407	77373	78729	84362	83358	58459	78258

Cada una de las muestras de aceite mineral fueron sometidas al proceso de extracción líquido-líquido y analizadas mediante la E-tongue siete veces durante la secuencia de muestreo, descartando las primeras cuatro debido al proceso de estabilización de los sensores. Con la información obtenida se genera el PCA de la Figura 82, donde es posible apreciar una relación directa entre la muestra $R9$ y $R10$ debido a su superposición en el PCA y similitudes en forma entre las muestras $R5$, $R6$, $R7$ y $R8$.

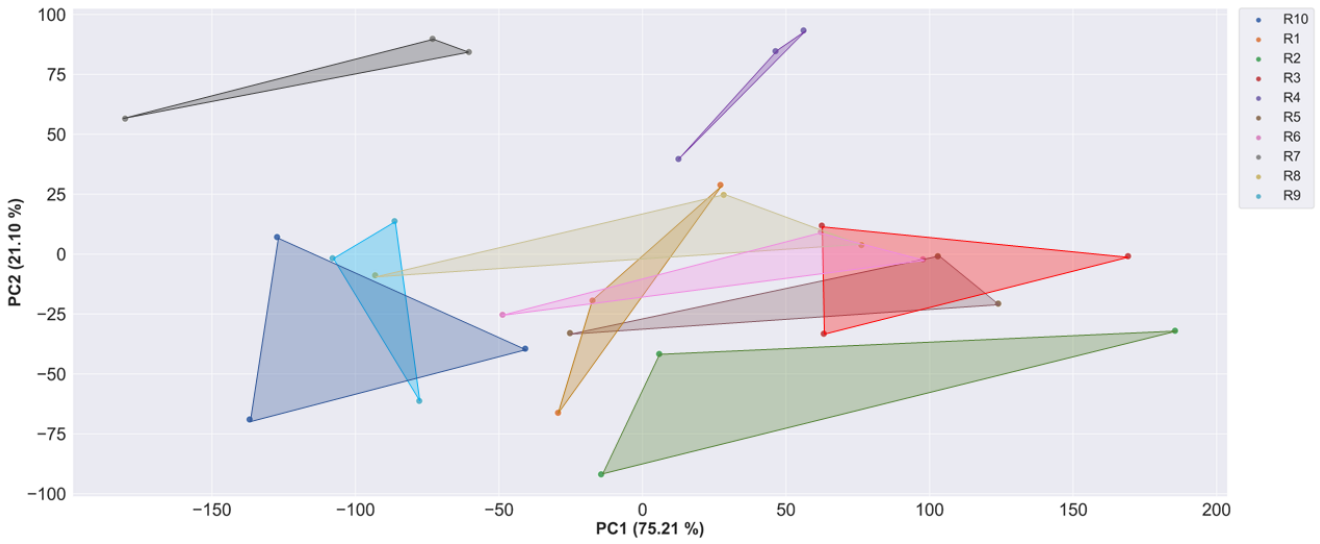


Figura 82: PCA generado para ensayo de muestras de aceite mineral provenientes desde Rhona.

A pesar de las relaciones establecidas entre las muestras, es necesario obtener información complementaria para validarlas, por lo que, a modo de complemento, se evalúan los resultados cromatográfica da cada una de las muestras en el pentágono de Duval. Las relaciones obtenidas en el pentágono son presentadas en la Figura 83, donde es posible observar que gran parte de las muestras son ubicadas en el sector de fallas tipo

T3, siendo las muestras $R2$, $R7$ y $R1$ las únicas que quedan en otro sector del pentágono, específicamente en el correspondiente a tipos de falla por descargas parciales (PD) y gasificación inesperada (S).

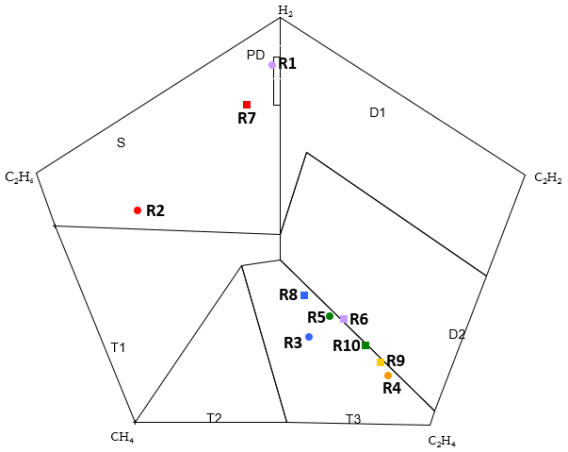


Figura 83: Muestras de aceite Rhona evaluadas en pentágono de Duval.

Gracias a la información de la Figura 83 es posible verificar que las muestras $R5$, $R6$ y $R8$ son clasificadas en el mismo tipo de falla, esto valida las relaciones de las muestras presentadas en el PCA de la Figura 82. Sin embargo $R7$ se encuentra lejana a estas tres, mientras que en el PCA presenta un patrón similar a ellas, por lo que a modo de realizar un análisis más profundo respecto a estos resultados se genera un PCA sólo con las muestras de interés el cual es presentado en la Figura 84, del cual se desprende que existe un comportamiento escalonado entre las muestras $R5$, $R6$, $R8$ y $R7$ como si se tratara de la evolución en cuanto a la cantidad de compuestos disueltos en la extracción.

Por otro lado existe una gran cercanía entre las muestras $R5$ y $R6$ ubicadas en el sector de fallas tipo T3, lo que se complementa y valida el hecho de que dichas muestras se encuentran de manera consecutiva en el PCA de la Figura 84. Por otro lado las muestras $R8$ y $R7$ se encuentran alejadas de $R5$ y $R6$, este comportamiento también es observable en el PCA de la Figura 84, en donde $R8$ comienza a alejarse de $R5$ y $R6$, mientras que $R7$ es una de las muestras más lejanas en comparación al resto.

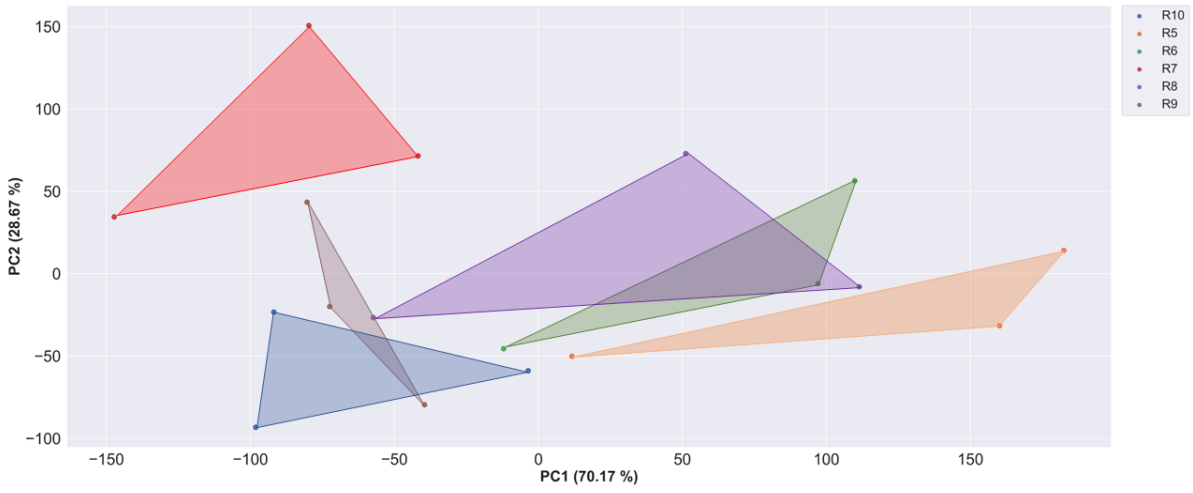


Figura 84: PCA con resultados filtrados de muestras de aceite mineral obtenidas desde Rhona.

Debido a las relaciones establecidas entre el pentágono de Duval (Figura 83) y el PCA obtenido con la E-tongue (Figura 84) es innegable el hecho de que existe una relación entre las muestras $R5$, $R6$, $R8$ y $R7$, sin embargo el que $R7$ se encuentre ubicada en el sector de gasificación inesperada mientras que el resto de muestras se encuentre ubicado en fallas del tipo T3 genera una incongruencia entre los resultados obtenido mediante DGA y los resultados obtenidos con la E-tongue. Es por lo anterior, que se realiza una desagregación del contenido gaseoso obtenido en la cromatografía de dichas muestras y queda en evidencia el hecho de que sólo la muestra $R7$ presenta contenido de hidrógeno mientras que el resto de muestras no.

Debido a la naturaleza volátil del hidrógeno existe una alta posibilidad de que este gas se pierda al momento de obtener muestras de aceite desde los equipos producto de un mal manejo por parte del operario, debido a lo anterior es altamente probable que el hidrógeno de dichas muestras se perdiera durante la extracción de aceite, para verificar este hecho se agregan 3 [ppm] de hidrógeno a las muestras $R5$, $R6$ y $R8$ generando el pentágono de Duval de la Figura 85, del cual se desprende que las muestras $R5$, $R6$ y $R8$ se desplazaron al sector de fallas producto de gasificación inesperada, con este desplazamiento todas las muestras de interés quedan ubicadas en este sector del pentágono y se logra comprobar que el comportamiento escalonado de las muestras $R5$, $R6$, $R7$ y $R8$ obtenidos mediante el PCA de la Figura 84 si corresponden a muestras de aceite con el mismo tipo de falla solo que con distinto tiempo de exposición.

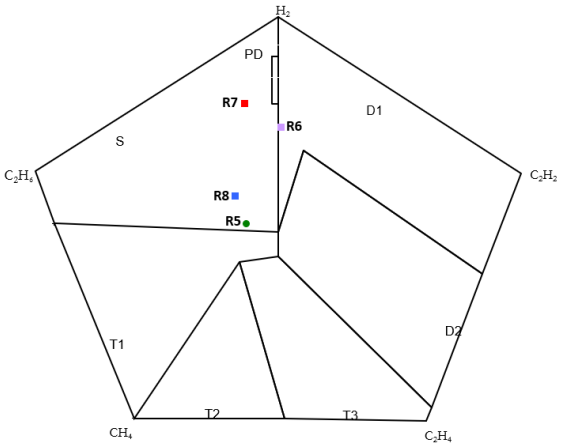


Figura 85: Muestras de aceite Rhona filtradas y con adición de hidrógeno en pentágono de Duval.

El resultado anterior es de suma importancia, ya que la información obtenida mediante la E-tongue presenta datos que, sólo con el uso de técnicas DGA, habrían inducido a un error en el diagnóstico de los equipos. De igual forma, es importante destacar el hecho que sólo una técnica de análisis no es suficiente para un diagnóstico correcto, ya que, la información del análisis cromatográfico por sí solo no fue capaz de detectar la pérdida de hidrógeno en las muestras. Sin embargo, solo con la información de la E-tongue no habría sido posible clasificar el tipo de fallas a las cuales fueron sometidos los equipos durante su operación.

Otro relación interesante de estudiar considera las muestras $R3$, $R7$ y $R9$, debido a que estas consideran aquellas muestras con mayor y menor contenido gaseoso de los 10 equipos sometidos a estudio en la Tabla 25. Al analizar su fase líquida mediante la E-tongue se genera el PCA de la Figura 86, en el cual debido a la baja contaminación de $R9$, puede considerarse dicha muestra como punto de referencia. Al realizar el contraste entre $R9$ y el resto de muestras, es posible apreciar que la distancia más grande respecto a $R9$ se genera con la muestra $R3$, lo cual es coherente debido a que dicha muestra fue la que presentaba mayor contaminación, por lo que el tipo de falla a la que fue expuesta albergó mayor energía para generar los cortes de cadenas moleculares

en la estructura química del aceite. Por otro lado, la distancia relativa entre $R7$ y $R9$ es considerablemente menor a la distancia entre $R9$ y $R3$, lo que indica que la muestra $R7$, a pesar de ser una de las muestras con más contenido gases, presentó menor energía que la falla que generó $R3$.

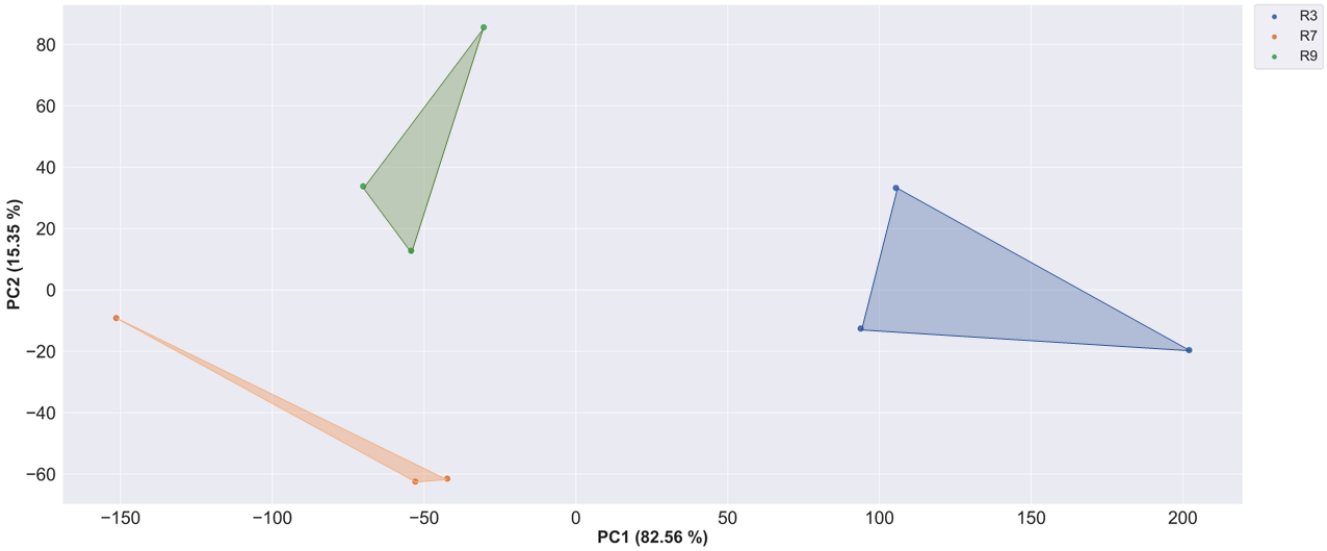


Figura 86: PCA para muestras Rhona con mayor y menor contaminación gaseosa.

5. Conclusiones

Con respecto a las pruebas realizadas y descritas previamente, se comprobó que para llevar a cabo mediciones en E-tongues potenciométricas con muestras de aceite mineral el proceso de extracciones líquido-líquido es eficaz al momento de transferir productos de descomposición disuelta desde el aceite mineral a una base acuosa, en el caso de la presente investigación agua de conductividad entre $220\ [\mu S/cm]$ y $240\ [\mu S/cm]$. Sin embargo, para futuras investigaciones con E-tongues voltamétricas no se descarta la utilización de otro tipo de técnica para realizar mediciones, incluyendo mediciones directas en caso de contar con equipos que cuenten con rangos de corriente lo suficientemente altos.

Para el caso de muestras contaminadas con gases, la E-tongue no es capaz de detectar diferencias y el gas de las muestras alteran el proceso de medición realizado por parte de los sensores CHEMFET, haciendo que estos tengan mayores oscilaciones al momento de adquirir información y por ende, al momento de aplicar técnicas de procesado a los datos, no es posible identificar patrones de comportamiento entre las muestras.

Respecto a la capacidad de medición por parte de las E-tongues potenciométricas, este tipo de equipos logró demostrar una gran capacidad de detección de cambios en la matriz de sabores de muestras preparadas en base a aceite mineral, las cuales fueron sometidas a distintos tipos de fallos, logrando ubicar en sectores distintos de un mismo PCA muestras de distinta naturaleza y superponiendo las muestras en caso de tratarse de duplicados. A pesar de lo anterior, el equipo demostró tener una alta sensibilidad en relación a la limpieza que deben tener los vasos donde se preparan las muestras, debiendo realizar una limpieza exhaustiva en cada uno de ellos antes de montar una nueva muestra. Este tipo de problema podría afectar el diagnóstico de un equipo generando una interpretación errada respecto a las diferencias sensoriales detectadas por el equipo.

En el caso de contar con muestras que presenten contaminación baja o han sido sometidas a fallos incipientes de muy baja energía, donde no existe un mayor deterioro del sistema dieléctrico aceite mineral-papel las

diferencias captadas por la E-tongue son muy pequeñas, es decir, la ubicación de los grupos de muestras se encuentran muy cercanos entre ellos en un PCA, requiriendo que el investigador u operario tenga el suficiente criterio y experiencia para clasificar dichas diferencias sensoriales entre cambios físico-químicos de la muestra y contaminación, ambiente u otro tipo de agente externo que pudiera contaminar la muestra.

En el caso de fallas que presentaron alta energía o fueran sometidas por largos periodos de tiempo la separación de las muestras en el PCA son notoriamente mayores, facilitando la interpretación de los resultados.

El uso de la E-tongue en la detección de fallas de transformadores no puede ser considerada como una técnica que reemplaza el análisis DGA, ya que por si sola la información que este equipo aporta, no es suficiente para definir el tipo de falla, sin embargo, los resultados que esta puede entregar permiten detectar errores al momento de realizar cromatografía y agrupar e identificar patrones en muestras que tienen un comportamiento sensorial similar en cuanto a sabor. Este fenómeno queda expuesto en los análisis realizados a las muestras extraídas desde equipos Rhona, en donde mediante el uso de la E-tongue se detectó la ausencia de ciertos gases en las muestras sometidas a cromatografía, esto fue posible debido a que la E-tongue no detecta gases, sino que detecta productos de descomposición disuelta, lo que permite analizar muestras sin riesgo a que su contenido o información se pierda, situación que la técnica DGA no puede asegurar debido a que los gases extraídos, con el tiempo, son susceptibles a perderse.

A propósito de la investigación y la reflexión realizada entorno a los resultados obtenidos se abren nuevas líneas investigativas a desarrollar en proyectos futuros, destacando:

- Evaluación de E-tongues voltamétricas para el análisis de aceite mineral.
- Integración mediante inteligencia artificial de E-noses y E-tongues como sistemas de detección de fallos en transformadores.

Referencias

[1] Gobierno de Chile, *Decreto con Fuerza de Ley 4/20018. Fija texto refundido, coordinado y sistematizado del Decreto con Fuerza de Ley N°1, de minería, de 1982, Ley general de servicios eléctricos, en materia de energía eléctrica.* 2006 (véase página 1).

[2] Mega Red Ing. LTDA, *Estudio de precios: Revisión del Valor Nuevo de Reemplazo (VNR)*. 2019 (véase página 1).

[3] Z. Zhang, S. Zhang y J. Hu, «Calculation Model of Operation and Maintenance Costs of a Substation Project in Electricity Market Environment,» en *2021 IEEE 4th International Conference on Computing, Power and Communication Technologies (GUCON)*, 2021, páginas 1-5. DOI: 10.1109/GUCON50781.2021.9573675 (véase página 1).

[4] M. Arshad, S. Islam y A. Khaliq, «Power transformer aging and life extension,» en *2004 International Conference on Probabilistic Methods Applied to Power Systems*, 2004, páginas 498-501 (véase página 1).

[5] G. H. Reddy, A. N. Koundinya, M. Raju, S. Gope y C. Behera, «Lifetime Estimation of Electrical Equipment in Distribution system using Modified 3-Parameter Weibull Distribution,» en *2021 International Conference on Design Innovations for 3Cs Compute Communicate Control (ICDI3C)*, 2021, páginas 21-26. DOI: 10.1109/ICDI3C53598.2021.00013 (véase página 1).

[6] G. Ion, S. Costinas, A. Stan y M. E. Tiboaca, «Trends to Increase the Life Cycle of a Substation in Context of Smart Grid,» en *2021 10th International Conference on ENERGY and ENVIRONMENT (CIEM)*, 2021, páginas 1-5. DOI: 10.1109/CIEM52821.2021.9614762 (véase página 2).

[7] Mohamed Nabil Ali, *Improving Operation and Maintenance of Substation Equipment Using Operational Data From Protective Relays*. GCC Power 2019 Conference & Exhibition, 2019 (véase página 2).

[8] C. Liu, «Bioinspired touch sensors for medical applications,» en *SENSORS, 2013 IEEE*, 2013, páginas 1-4. DOI: 10.1109/ICSENS.2013.6688163 (véase página 2).

[9] Í. M. G. Marx, A. C. A. Veloso, L. G. Dias, S. Casal, J. A. Pereira y A. M. Peres, «Electrochemical Sensor-Based Devices for Assessing Bioactive Compounds in Olive Oils: A Brief Review,» *Electronics*, volumen 7, número 12, 2018, ISSN: 2079-9292. DOI: 10.3390/electronics7120387. dirección: https://www.mdpi.com/2079-9292/7/12/387 (véase página 2).

[10] Y. Tahara y K. Toko, «Electronic Tongues–A Review,» *IEEE Sensors Journal*, volumen 13, número 8, páginas 3001-3011, 2013. DOI: 10.1109/JSEN.2013.2263125 (véase página 2).

[11] Alcañiz Fillol, M. A. F., *Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario*. Universitat Politècnica de València, 2011 (véanse páginas 2, 21, 22, 24, 25).

[12] *E-TONGUE INSENT*. dirección: https://www.insentjp.com/ (véase página 2).

[13] AlphaMOS, *Astree Electronic tongue: Astree User Manual*. AlphaMOS, 2023 (véanse páginas 2, 23, 26, 27, 36, 37).

[14] V. Semenov, S. Volkov, M. Khaydukova et al., «Determination of three quality parameters in vegetable oils using potentiometric e-tongue,» *Journal of Food Composition and Analysis*, volumen 75, páginas 75-80, 2019, ISSN: 0889-1575. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.09.015. dirección: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157518309141 (véase página 2).

[15] B. Kunju y S. Shemim, «Dielectric Properties of Eco-friendly Nanofluids,» *Journal of Physics: Conference Series*, volumen 1355, página 012 034, nov. de 2019. DOI: 10.1088/1742-6596/1355/1/012034 (véase página 2).

[16] L. Dias, A. Fernandes, A. Veloso, A. Machado, J. Pereira y A. Peres, «Single-cultivar extra virgin olive oil classification using a potentiometric electronic tongue,» *Food chemistry*, volumen 160, páginas 321-9, oct. de 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.03.072 (véase página 2).

[17] T. Pereira Borges, A. Peres, L. Dias, I. Seiquer y J. Pereira, «Application of a potentiometric electronic tongue for assessing phenolic and volatile profiles of Arbequina extra virgin olive oils,» *LWT- Food Science and Technology*, volumen 93, páginas 150-157, jul. de 2018. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.03.025 (véase página 2).

[18] G. Romadhona, M. K. Wibowo y R. Royan, «Study of extra virgin olive oil as liquid insulation in transformer,» *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, volumen 700, página 012 030, mar. de 2021. DOI: 10.1088/1755-1315/700/1/012030 (véase página 2).

[19] V. Thiviyanathan, P. J. Ker, Y. S. Leong, F. Abdullah, A. Ismail y M. Jamaludin, «Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects,» *Alexandria Engineering Journal*, volumen 61, ene. de 2022. DOI: 10.1016/j.aej.2022.01.026 (véanse páginas 4, 5, 12).

[20] R. Liao, S. Liang, C. Sun, L. Yang y H. Sun, «A comparative study of thermal aging of transformer insulation paper impregnated in natural ester and in mineral oil,» *European Transactions on Electrical Power*, volumen 20, páginas 518-533, ene. de 2009. DOI: 10.1002/etep.336 (véase página 4).

[21] A. C. J. P. R. Pérez, «ANÁLISIS COMPARATIVO DEL USO DE ACEITE MINERAL Y ACEITE VEGETAL EN TRANSFORMADORES DE DISTRIBUCIÓN,» *Universidad de El Salvador*, 2020 (véase página 4).

[22] J. M. C. Orozco, «Metodología de Gestión Ambiental para Aceite Dieléctrico de Transformador: "Análisis del Ciclo de Vida (ACV)",» *Universidad Nacional de Colombia*, 2013 (véase página 5).

[23] I. Fernández, F. Delgado, F. Ortiz et al., «Thermal degradation assessment of Kraft paper in power transformers insulated with natural esters,» *Applied Thermal Engineering*, volumen 104, mayo de 2016. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.05.020 (véase página 5).

[24] D. Hu, Z. Li, Z. Hong y Z. Jin, «Development of a single-phase 330kVA HTS transformer using GdBCO tapes,» *Physica C: Superconductivity and its Applications*, volumen 539, páginas 8-12, 2017, ISSN: 0921-4534. DOI: https://doi.org/10.1016/j.physc.2017.06.002 (véase página 5).

[25] S. Balci, I. Sefa y N. Altin, «Design and analysis of a 35 kVA medium frequency power transformer with the nanocrystalline core material,» *International Journal of Hydrogen Energy*, volumen 42, abr. de 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.158 (véase página 5).

[26] O. Arroyo, J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, B. Morin e I. Fofana, «Changes in mechanical properties of impregnated Nomex papers 410 and 910 during accelerated aging,» *Polymer Testing*, volumen 83, página 106 358, mar. de 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106358 (véase página 5).

[27] C. Ranga y A. K. Chandel, «Oxidation stability of TUK and Nomex insulated power transformers,» en *2016 IEEE Annual India Conference (INDICON)*, 2016, páginas 1-5. DOI: 10.1109/INDICON.2016.7838938 (véase página 5).

[28] «Mineral oil-filled electrical equipment in service - Guidance on the interpretation of dissolved and free gases analysis,» *IEC 60599:2022*, 2022 (véanse páginas 5-7).

[29] «IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Mineral Oil-Immersed Transformers,» *IEEE Std C57.104-2019 (Revision of IEEE Std C57.104-2008)*, páginas 1-98, 2019. DOI: 10.1109/IEEESTD.2019.8890040 (véanse páginas 6, 7, 14, 17-20).

[30] J. S. N'cho, I. Fofana, A. Beroual, T. Aka-Ngnui y J. Sabau, «Aged oils reclamation: Facts and arguments based on laboratory studies,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, volumen 19, número 5, páginas 1583-1592, 2012. DOI: 10.1109/TDEI.2012.6311504 (véanse páginas 7, 8).

[31] «Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale),» 2018. DOI: 10.1520/D1500-12R17 (véase página 7).

[32] «High-voltage tes techniques - Partial discharge measurements,» *IEC 60270*, 2016 (véanse páginas 8, 11, 47).

[33] Andreas Küchler, *High Voltage Engineering: Fundamentals - Technology - Applications*. Springer Vieweg, 2018 (véanse páginas 8-10).

[34] Kuffel E, Zaengl W.S and Kuffel J, *High Voltage Engineering Fundamentals*. Butterworth-Heinemann, 2000 (véanse páginas 8, 11).

[35] J. A. A. Rey, «Separación de fuentes de descargas parciales y ruido eléctrico mediante análisis de potencia espectral en alta frecuencia,» *Universidad Carlos III de Madrid*, 2014 (véanse páginas 8-11, 47).

[36] P. Morshuis y J. Smit, «Partial discharges at DC voltage: their mechanism, detection and analysis,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, volumen 12, número 2, páginas 328-340, 2005. DOI: 10.1109/TDEI.2005.1430401 (véanse páginas 8, 9).

[37] R. A. Sánchez, «Medida de descargas parciales en radio frecuencia,» *Universidad Carlos III de Madrid*, 2014 (véanse páginas 9-12, 47).

[38] Kreuger F, *Partial discharge detection in high-voltage equipment*. Butterworths, 1989 (véase página 10).

[39] P. Morshuis, «Partial discharge mechanisms: Mechanisms leading to breakdown, analyzed by fast electrical and optical measurements,» *Universidad de Delft*, 1993 (véase página 11).

[40] «Test Method for Determination of the Relative Content Of Dissolved Decay Products in Mineral Insulating Oils by Spectrophotometry,» *ASTM D6802-02*, 2010 (véanse páginas 12-14).

[41] H. N. Allaf y H. Mirzaei, «Investigations on reclaimed oil performance through measurement of the relative free radical content,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, volumen 24, número 6, páginas 3481-3489, 2017. DOI: 10.1109/TDEI.2017.006686 (véase página 12).

[42] A. Abu-Siada y S. Islam, «A new approach to identify power transformer criticality and asset management decision based on dissolved gas-in-oil analysis,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, volumen 19, número 3, páginas 1007-1012, 2012. DOI: 10.1109/TDEI.2012.6215106 (véase página 12).

[43] J. Golarz, «Understanding Dissolved Gas Analysis (DGA) techniques and interpretations,» en *2016 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition (T&D)*, 2016, páginas 1-5. DOI: 10.1109/TDC.2016.7519852 (véase página 12).

[44] S. Zhou y D. Iannuzzi, «Immersion photoacoustic spectrometer (iPAS) for arcing fault detection in power transformers,» *Optics Letters*, volumen 44, página 3741, ago. de 2019. DOI: 10.1364/OL.44.003741 (véase página 12).

[45] S. Ward, A. El-Faraskoury, M. Badawi et al., «Towards Precise Interpretation of Oil Transformers via Novel Combined Techniques Based on DGA and Partial Discharge Sensors,» *Sensors*, volumen 21, página 22, mar. de 2021. DOI: 10.3390/s21062223 (véase página 12).

[46] R. Medina, A. Romero, E. Mombello y G. Rattá, «Assessing degradation of power transformer solid insulation considering thermal stress and moisture variation,» *Electric Power Systems Research*, volumen 151, páginas 1-11, oct. de 2017. DOI: 10.1016/j.epsr.2017.04.006 (véase página 12).

[47] P. E. Malaquias, J. Pissolato, L. P. Carriel, A. Bassetto, M. Marques y C. A. Galdeano, «Assessment of insulating kraft paper aged with service-aged insulating mineral oils in accelerated laboratory aging experiments,» *IEEE Electrical Insulation Magazine*, volumen 33, número 6, páginas 33-45, 2017. DOI: 10.1109/MEI.2017.8085067 (véase página 12).

[48] K. Kouassi, I. Fofana, L. Cissé, Y. Hadjadj, K. Yapi y K. Diby, «Impact of Low Molecular Weight Acids on Oil Impregnated Paper Insulation Degradation,» *Energies*, volumen 11, página 1465, jun. de 2018. DOI: 10.3390/en11061465 (véase página 12).

[49] B. Gorgan, P. V. Notingher, J. M. Wetzer et al., «Calculation of the remaining lifetime of power transformers paper insulation,» en *2012 13th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*, 2012, páginas 293-300. DOI: 10.1109/OPTIM.2012.6231792 (véase página 12).

[50] «Standard Practices for Sampling Electrical Insulating Liquids,» *ASTM D923-15*, 2015 (véanse páginas 14-17).

[51] «Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography,» *ASTM D3612-02(2017)*, 2017 (véase página 14).

[52] E. Support, *Mobile Gas Analizer for gas in oils analysys: User Manual*. Energy Support (véase página 14).

[53] V. G. Yagües, *Tema 3. Cromatografíad e gases*. Universidad de Alicante, 2008 (véanse páginas 14, 15).

[54] M. Duval y L. Lamarre, «The Duval Pentagon-A New Complementary Tool for the Interpretation of Dissolved Gas Analysis in Transformers,» *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, volumen 30, páginas 9-12, dic. de 2014. DOI: 10.1109/MEI.2014.6943428 (véanse páginas 20, 21).

[55] P. Bergveld, «Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements,» *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, volumen BME-17, número 1, páginas 70-71, 1970. DOI: 10.1109/TBME.1970.4502688 (véase página 22).

[56] V. P. Saldaña, «Análisis y comprobación del comportamiento de los transistores de efecto de campo sensibles a iones respecto a los mosfets,» *Pontificia Universidad Católica del Perú*, 2008 (véase página 22).

[57] A. Hierlemann, «CMOS-based Chemical Sensors,» en feb. de 2008, páginas 335-390, ISBN: 9783527616718. DOI: 10.1002/9783527616718.ch7 (véase página 23).

[58] J. Oreggioni, «Métodos de medida del pH para estudios invasivos prolongados: ISFET y fibra óptica,» *XV Seminario de Ing. Biomédica*, 2006 (véase página 23).

[59] I. G. Díaz, «Estudio del sistema In(III)-H2SO4-Líquido Iónico PJMTH+HSO4-Mediante una tecnología avanzada de membranas líquidas,» *Universidad Rey Juan Carlos*, 2011-2012 (véanse páginas 29, 30).

[60] D. Harvey, «Química Analítica Moderna,» *Mcgraw-Hill*, 2002 (véase página 30).

[61] Y. Liu, S. Akagawa, R. Yatabe et al., «Odor recognition of deteriorated mineral oils using an odor-sensing array,» *Frontiers in Analytical Science*, volumen 2, ago. de 2022. DOI: 10.3389/frans.2022.896092 (véanse páginas 30, 31).

[62] R. A. Bernal, «Extracción líquido-líquido,» *Universidad de Burgos*, 2013 (véanse páginas 31, 32).

[63] J. A. Rodrigo, «PCA con Python,» 2020 (véase página 33).

[64] J. L. Sánchez, «Identificación de estrategias de juego en ligas europeas de fútbol,» *Dpto. de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad*, 2022 (véanse páginas 34, 35).

[65] A. G. Burgos, «Estudio de la técnica multivariante de Análisis Discriminante. Aplicación a datos reales.,» *Universidad de Granada*, 2020-2021 (véanse páginas 34, 35).

[66] M. S. R, «Apuntes de monitoreo estadístico de la calidad,» 2023 (véase página 36).

[67] J. J. García, G. Restrepo y L. Flórez, «DESARROLLO DE UN MODELO SIMCA DE RECONOCIMIENTO DE PATRONES PARA LA CLASIFICACIÓN DE COMBUSTIBLE DIESEL, BASADO EN EL EMPLEO DE LA ESPECTROSCOPÍA FT-MIR,» *Revista Colombiana de Química*, volumen 39, número 1, páginas 5-18, 2010. dirección: 1 (véase página 37).

[68] J. M. García, F. Gutiérrez, M. J. Martínez y F. Sánchez, «Ciberactivismo, modelo SIMCA y acción colectiva contra el cambio climático,» *Revista Latina de Comunicación Social*, volumen 73, páginas 1030-1048, 2018. dirección: 3 (véase página 37).

[69] Millipore, «Manual de usuario Elix Essential 3, 5, 10, 15 (UV),» (véase página 39).

[70] M. S. Vázquez-Mellado, «Sistema de tratamientos de agua mediante osmosis inversa,» *Universidad nacional autónoma de México*, 2017 (véase página 40).

[71] Bluegold, «Análisis de la tecnología del sistema de electrodesionización EDI,» 2021 (véase página 41).

[72] Terco, «HV9000 High Voltage Modular Training Set,» (véase página 47).

[73] Terco, «Instruction manual for contol desk HV9103,» (véase página 47).

[74] Terco, «Instruction manual: Digiral AC Peak Voltmeter HV9150,» (véase página 47).

[75] Techimp, «Ultimate Portable Solution for PD assessment,» (véase página 47).