



**XXIII SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL
DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

FI/GTM/29
18 a 21 de Outubro de 2015
Foz do Iguaçu - PR

GRUPO – XIII

GRUPO DE ESTUDO DE TRANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS E TECNOLOGIAS EMERGENTES - GTM

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA TRIAGEM DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS COM RELAÇÃO À POSSIBILIDADE DE CONTAMINAÇÃO POR PCB

**Costabile Di Sessa (*)
CEMIG GT**

**Adriana de C. P. Martins
CEMIG GT**

**Camila B. Diniz
CEMIG GT**

**Dayve J. Vassalo
CEMIG GT**

**Henry C. B. Rocha
CEMIG GT**

**Laís M. M. Chaves
CEMIG GT**

**Luciney T. Pereira
CEMIG GT**

**Maria I. D. Almeida
CEMIG GT**

**Marina G. D. L. Ribeiro
CEMIG GT**

**Roberto C. Lois
CEMIG GT**

**Wilson E. Passos
CEMIG GT**

1.0 - RESUMO

Existem hoje no mundo alguns métodos alternativos para triagem de óleos isolantes de equipamentos elétricos quanto ao seu conteúdo de Bifenilas Policloradas –PCB– para fins de eliminação controlada deste poluente. Este artigo tem como objetivo apresentar resultado e discussões sobre os efeitos positivos e negativos da utilização de métodos de triagem para redução de custo de análise e ganho de velocidade de resposta sem perda da qualidade técnica a fim de contribuir para que o Brasil atinja o objetivo de atender a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POP).

PALAVRAS-CHAVE

Óleo, PCB, ascarel, triagem, metodologia.

2.0 - INTRODUÇÃO

Existem hoje aplicados em vários países métodos para triagem de óleos de equipamentos elétricos quanto ao seu conteúdo de PCB para fins de eliminação controlada deste poluente.

Por volta dos anos 2000, a agência americana de proteção ambiental (Environmental Protection Agency-EPA) realizou um trabalho de prospecção do mercado para identificar tecnologias disponíveis que tivessem resultados confiáveis para realizar uma triagem dos óleos isolantes dos equipamentos elétricos dos EUA visando uma redução dos custos de inventário e velocidade de resposta. As tecnologias de triagem avaliadas se baseavam no fato das moléculas de PCB terem em sua composição átomos de cloro e que se este átomo fosse quantificado, a tecnologia indicaria de forma semi-quantitativa a possibilidade de um óleo estar ou não com teor de PCB acima de determinado limite.

Dentre as tecnologias de triagem avaliadas e aprovadas pela agência estavam dois produtos sendo um *kit* de análises em campo que utiliza a tecnologia colorimétrica para identificação de óleos contaminados com PCB acima de um valor fixo pré-determinado, caracterizando-se como um teste do tipo 'passa / não passa,' e um instrumento de bancada que utiliza a tecnologia potenciométrica para quantificação de PCB, onde se é possível visualizar a quantidade exata de cloro presente na amostra ou na eventualidade de se conhecer qual mistura de PCB foi utilizada no enchimento do equipamento o seu valor mais aproximado (Aroclor 1242, Aroclor 1260, etc). Ambas as tecnologias foram aprovadas pelos estudos e foram utilizadas para triagem dos óleos dos equipamentos dos EUA.

3.0 - APLICABILIDADE DE METODOLOGIAS DE TRIAGEM

Os estudos das metodologias colorimétricas e potenciométricas para triagem de fluidos isolantes de equipamentos com relação à possibilidade de contaminação por PCB datam de meados da década de 80. Em artigo da revista Journal of Chromatographic Science publicado em julho de 1990^[1] os três métodos foram comparados (colorimétrico, potenciométrico e cromatografia gasosa). As conclusões do artigo são reproduzidas na Tabela 1, das quais podemos ressaltar o fato de que os métodos colorimétrico e potenciométrico não reportaram falsos negativos, além de possuírem custo mais baixo e maior agilidade na realização da análise.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de cada um dos três métodos

Method	Advantages	Disadvantages
Chemical colorimetric	Simple Inexpensive (\$5 per analysis) Requires relatively unskilled operators Can be used easily in the field No false negatives Portable No capital investment	Does not give a numerical value for concentration Interprets all chlorine as PCBs Can give false positives
Chemical electro-metric	Simple Relatively inexpensive Can be used by a skilled technician No false negatives Provides a numerical value for the PCB concentration Low capital investment Low limit of detection	Requires an experienced operator Cannot be readily used in the field Interprets all chlorine as PCBs Can give false positives Small capital investment
GC analysis	Most accurate and precise Actually measures the concentration of specific PCBs Low limit of detection Few false positives Specified by some regulatory agencies	Requires large capital investment (\$25,000) Requires a fully qualified operator For economical use requires high throughput of samples Difficult to use in the field Relatively long analysis time

Fonte: Journal of Chromatographic Science, vol 28, julho 1990

Especificamente com relação aos métodos colorimétrico e potenciométrico, estes foram novamente avaliados pela EPA em 2000, através de um programa de verificação de tecnologias voltadas para o meio ambiente (ETVP na sigla em inglês)^[2, 3]. As conclusões que foram obtidas no estudo para estas metodologias foram:

- A performance global foi caracterizada como sem desvio e precisa;
- Não foram detectados casos de falsos negativos;
- A equipe de verificação classificou o instrumento como relativamente simples para um analista treinado operá-lo, no caso da metodologia potenciométrica.

Reforçando a aplicabilidade, o documento orientativo da ONU para a questão do PCB intitulado "Guidelines for the identification of PCB and materials containing PCB"^[4] cita em seu conteúdo uma série de testes químicos para a detecção de íons de cloro que podem ser utilizados, que vão desde testes de densidade e testes de presença de cloro através de queima de amostra de óleo em chama até as complexas análises especializadas utilizando-se de cromatografia de camada delgada (TLC) e espectroscopia de massas (MS), incluindo os métodos colorimétrico e potenciométrico.

Outra evidência importante sobre a aplicabilidade do método potenciométrico foi apresentada durante o II SEMASE no trabalho intitulado ‘Mapeamento e Monitoramento da Contaminação de PCB em Óleo Mineral Isolante de Transformadores de Potência^[5]’. Neste trabalho, os autores levantaram as vantagens e desvantagens da utilização do sensor de cloro (método potenciométrico) e o método cromatográfico. Foi possível observar que os autores chegaram às mesmas conclusões da referência [1]. Adicionalmente, este trabalho concluiu que “100% dos resultados obtidos com o sensor de cloro são maiores que os obtidos por cromatografia”.

4.0 - INEXATIDÃO OBTIDA EM ESTUDOS CONDUZIDOS NO BRASIL

Durante a etapa de preparação do Guia de Inventário do Ministério do Meio Ambiente (MMA), foram conduzidos testes nos quais os *kits* de análise do método colorimétrico (poderiam ser aplicáveis ao método potenciométrico, pois conforme demonstrado em [2, 3] eles são equivalentes) foram comparadas com os resultados obtidos por cromatografia gasosa utilizando a norma ABNT NBR 13882^[6] em vigor. Neste estudo foi apontado que o método potenciométrico apresentou 7% de casos falsos negativos o que contraria todas as fontes e estudos anteriores. Na ocasião, o estudo indicou “As sete amostras cujos resultados foram considerados falso negativos (7% do universo estudado) devem ser mais bem investigadas quanto a outras variáveis envolvidas. A validação do método cromatográfico deveria ser ensejada para maior entendimento dessa questão” e que “uma limitação deste estudo foi considerar que todas as amostras feitas por cromatografia tiveram resultados acurados”. A questão que se impõe é que, para que se possa aceitar como verdadeiro este resultado de 7% de falsos negativos, é necessário que se utilize uma metodologia de quantificação precisa o suficiente para se possibilitar esta análise estatística. A metodologia prevista norma ABNT NBR 13882 vigente não teve sua reprodutibilidade nem sua repetibilidade determinadas para ela própria a partir da realização de um ‘round robin’. Os valores nela apresentados foram assumidos a partir do texto de outra norma internacional, que possui diferenças metodológicas, e, portanto, a ABNT 13882 não é a metodologia mais adequada para validar ou não o erro de outra técnica de ensaio em termos de falsos positivos ou negativos.

A norma ABNT NBR 13882, que determina a maneira como o ensaio de quantificação de teor de PCB em óleo isolante deve ser realizada no Brasil, está sendo revisada há mais de 4 anos. No ano de 2013 durante o I CMDT – Colóquio Sobre Materiais Dielétricos e Técnicas Emergentes de Ensaio e Diagnósticos – patrocinado pelo CIGRE Brasil, foi apresentado o trabalho “Avaliação das Metodologias para Análise de Bifenilas Policloradas em Óleo”^[7] onde os autores concluem que a norma 13882 “possui vários vícios analíticos que necessitam ser corrigidos para melhorar o processo de limpeza da amostra e calibração do sistema cromatográfico” recomendando também a sua substituição integral no Brasil pela norma internacional IEC 61619 - Insulating Liquids - Contamination by Polychlorinated Biphenyls (PCB) - Method of Determination by Capillary Column Gas Chromatography^[8].

A fim de ilustrar mais claramente o quanto a atual versão da norma ABNT NBR 13882 é inadequada para esta comparação, separamos os resultados analíticos obtidos na última comparação interlaboratorial organizada pelo CIGRE Brasil. Nesta comparação os laboratórios interessados em participar se inscrevem e recebem a mesma amostra de óleo contendo uma quantidade de PCB. Os laboratórios realizam os ensaios conforme a norma ABNT NBR 13882 e os resultados apresentados em relatório disponibilizado para todos os participantes. A Tabela 2 a seguir mostra os resultados da comparação de 2014. Vejam que as disparidades de resultados encontrados são enormes para uma mesma amostra realizada em diversos laboratórios, alguns possivelmente acreditados pelo INMETRO.

Tabela 2 – Resultados da comparação interlaboratorial do CIGRE Brasil 2014 para ensaio de PCB

PCB (NBR13882)	
Lab	(mg/kg)
1	97
2	131
3	93
4	52
5	74
6	31
7	32
8	147
9	92

Na referência [5] é comentado a respeito de problemas de quantificação quando a amostra de óleo analisada contém mistura de Aroclor 1016[®], que foi produzido pela Monsanto por volta de 1971 através da destilação a vácuo da mistura de Aroclor 1242[®] para remoção dos homólogos de PCB altamente clorados. para uso em capacitores. Segundo o mesmo artigo, esta mistura especial interferiria nos resultados de ensaio de cromatografia gasosa realizados segundo a norma ABNT NBR 13882 sugerindo a revisão da mesma com inclusão de estudo de repetibilidade, reprodutibilidade e a observação sobre a possibilidade da identificação do 1016 como sendo o 1242. Estas questões não foram incluídas nem mesmo na atual revisão desta norma.

Já para o ensaio potenciométrico, a interferência de misturas do Aroclor 1016[®] é praticamente desprezível, pois o mesmo apresenta em sua composição um teor de cloro de 41% enquanto que o Aroclor 1242[®] apresenta um teor de 42% de cloro. Com esta diferença de 1% para menos na composição média existe a possibilidade de que ao se quantificar uma amostra de óleo que porventura tenha em sua composição Aroclor 1016[®] este apresente um resultado menor do que o obtido quando o cálculo for realizado utilizando-se o Aroclor 1242[®] como referência. O erro esperado ao se realizar esta quantificação é de 2,4%. Ao se comparar este erro com a repetibilidade calculada em uma norma internacional como a ASTM D4059^[9] que é em torno de 6 a 7 ppm para amostras com teor de 50 ppm (~13%) vemos que o erro do método potenciométrico é tecnicamente aceitável, pois é menor ainda do que o erro de uma norma consagrada internacionalmente.

5.0 - MITIGAÇÃO DE CUSTOS PARA O SEB – SETOR ELÉTRICO BRASILEIRO – E SOCIEDADE

Considerando como parâmetro a norma ABNT 8371^[10] que é citada como referência na Resolução ANP 16 de 2008^[11] e que os métodos colorimétrico e potenciométrico podem possibilitar a realização da triagem com um custo operacional menor, evitando repasse aos consumidores, no caso das concessionárias de energia na forma de aumento da tarifa, ou contribuintes, caso o governo opte por utilizar o Tesouro Nacional. Atualmente, uma análise cromatográfica realizada no Brasil custa em torno de R\$ 200,00, baseado nos dados do pregão eletrônico 530-H06137 realizado pela concessionária CEMIG e disponibilizado publicamente em sua página na internet^[12] visando a contratação deste serviço, sendo que este valor tende a aumentar no caso da revisão da norma ABNT NBR 13882 a tornar mais onerosa e a questão da lei da oferta e da procura. Um *kit* de análise pelo método potenciométrico custa R\$ 59,05 segundo os dados do pregão 500-G07560 realizado pela concessionária CEMIG e publicado no DOE em 26/07/2014 e disponibilizado publicamente em sua página na internet. Ou seja, em valores atualizados, uma análise potenciométrica custa quase 4 vezes menos do que uma análise cromatográfica. Utilizando os dados estatísticos levantados por [5], onde 17% das 300 amostras analisadas pelo método potenciométrico apresentaram valores acima de 50 ppm de clorados totais e os custos atualizados citados no parágrafo anterior, podemos calcular:

Custo do kit de análise pelo método potenciométrico: R\$ 59,05
 Simulação de custo de análise para 300 amostras: $300 \times \text{R\$ } 59,05 = \text{R\$ } 17.715,00$

Custo médio da análise cromatográfica: R\$ 200,00
 Simulação de custo de análise para 300 amostras: $300 \times \text{R\$ } 200,00 = \text{R\$ } 60.000,00$

Quantidade de amostras que deveriam ser novamente ensaiadas via cromatografia para confirmação da contaminação: 17% de 300 = 51 amostras

Custo dos ensaios de confirmação: $51 \times \text{R\$ } 200,00 = \text{R\$ } 10.200,00$

Custo total utilizando-se metodologia da triagem: $\text{R\$ } 17.715,00 + \text{R\$ } 10.200,00 = \text{R\$ } 27.915,00$

Economia mitigada ao consumidor brasileiro: $\frac{27915}{60000} \times 100 = 46,525\%$

O único cenário onde a metodologia de triagem acarreta aumento de custo seria quando o nível de contaminação detectada por clorados totais ultrapassasse 70% das análises, ou seja, utilizando o caso em estudo, 211 das 300 amostras deveriam apresentar valores acima de 50 ppm e necessitariam ser analisadas por cromatografia:

Simulação de custo de análise para 300 amostras: $300 \times \text{R\$ } 59,05 = \text{R\$ } 17.715,00$

Simulação de custo de análise para 212 amostras: $212 \times \text{R\$ } 200,00 = \text{R\$ } 42.400,00$

Custo total: $\text{R\$ } 17.715,00 + \text{R\$ } 42.400,00 = \text{R\$ } 60.115,00$

Não é conhecida nenhuma publicação que mostre uma porcentagem tão elevada de casos onde os ensaios potenciométrico tenham apresentado resultados acima de 50ppm, tampouco as concessionárias brasileiras que já utilizam esta tecnologia há mais de 20 anos evidenciaram tal cenário. Desta maneira, podemos concluir que haverá ganhos econômicos relevantes na adoção da metodologia de triagem nas etapas posteriores a de inventário.

Os valores obtidos baseados neste estudo também comprovam a vantagem econômica apresentada no artigo [1].

6.0 - CAPACIDADE DE REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES EM TODO O PARQUE BRASILEIRO

Nesta data da elaboração deste artigo, está tramitando uma Resolução CONAMA com o intuito de dispor sobre o gerenciamento ambientalmente adequado de PCB e seus resíduos. Um fator de suma importância para o sucesso deste programa de eliminação promovido pelo MMA é o Brasil dispor de laboratórios suficientes e capazes de realizar todas as análises de teor de PCB em óleos isolantes dentro do prazo estabelecido pela legislação. Para subsidiar a avaliação, levaremos em consideração o procedimento vigente na versão da norma brasileira em vigor ABNT NBR 13882, conforme a seguir:

- O tempo médio necessário para preparação da amostra, realização de uma corrida cromatográfica e do tratamento de resultados após corrida é de 50 minutos;
- As Boas Práticas de Laboratório (BPL) recomendam que na técnica de cromatografia as curvas de calibração sejam checadas periodicamente ao decorrer do dia e que o cromatógrafo seja calibrado ao menos uma vez ao dia ou quando os cheques periódicos indicarem necessidade de tal;
- Para uma quantificação confiável, é necessário que se calibre o cromatógrafo com ao menos quatro curvas de calibração, uma para cada uma das três principais misturas de PCB comercialmente mais utilizadas no setor elétrico (Aroclor 1242[®], Aroclor 1256[®] e Aroclor 1260[®]) e uma curva denominada 'curva mix' onde se misturam os três. Como quase nunca o laboratório saberá inicialmente qual tipo de Aroclor[®] estará presente na amostra a ser analisada, ele deverá correr uma corrida utilizando a 'curva mix' e caso seja identificada a contaminação de apenas uma das três misturas ele deverá reprocessar o cromatograma utilizando-se a curva correta para melhorar a precisão da medição.

Desta forma, um cromatógrafo operando com amostrador automático capaz de operar ininterruptamente durante 24 horas será capaz de analisar não mais que 20 amostras diárias, supondo que nada dê errado no processo, não haja falta de nenhum insumo da análise e que nunca seja dada nenhuma manutenção no cromatógrafo. Para realizarmos um cálculo de quantos cromatógrafos nas situações definidas anteriormente serão necessários a partir de janeiro de 2018 (após a etapa de inventário) para se atender as etapas de gerenciamento de PCB e as subsequentes somente para o setor elétrico, assumiremos:

- Segundo a Carta de Brasília^[13], estima-se que no setor elétrico haja 3,8 milhões de transformadores em todo o território nacional além dos outros itens considerados pela Resolução Conama, como capacitores e receptáculos que contenham PCB armazenados, ainda não contabilizados;
- Que o novo artigo ainda sem numeração presente na última versão proveniente da 17^a Reunião da CTQAGR seja mantido com a redação "*Novo Artigo. Todo equipamento retirado de operação, que não tenha sido amostrado e classificado anteriormente nas condições previstas nesta resolução, deverá ser realizada a análise laboratorial no fluido isolante para sua classificação definitiva e rotulagem física e eletrônica para fins de gerenciamento ou destinação final*", ou seja, todos os equipamentos deverão ser analisados;
- Que os laboratórios funcionarão plenamente em 300 dos 365 dias do ano.

Total de dias disponíveis para a análise: $7 \times 300 = 2100$ dias.

Total de análises diárias: $3800000/2100 = 1810$ análises diárias.

Quantidade de cromatógrafos necessários: $1810 / 20 = 91$ cromatógrafos.

No final de 2014, segundo informação do INMETRO, têm-se apenas quatro laboratórios acreditados para análise de PCB segundo a metodologia prescrita na norma ABNT NBR 13882. Ainda segundo o INMETRO, existem no país apenas 18 outros laboratórios acreditados pelo INMETRO para ensaios químicos de PCB em outras matrizes que não são óleo isolante e que necessitarão se adequar para se habilitarem a prestar este serviço. Mesmo que todos os laboratórios aumentem seu escopo de acreditação ainda faltarão muitos cromatógrafos apenas para atendimento exclusivo da demanda de transformadores do setor elétrico.

7.0 - CONCLUSÃO

Baseado nas informações expostas neste documento, concluímos não haver nenhum motivo técnico ou econômico que impeça a adoção dos métodos de ensaios colorimétricos e potenciométricos para a classificação de possibilidade de contaminação por PCB em óleos minerais isolantes.

8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) R .P. W. Scott – One Example Where Chromatography May Not Necessarily Be the Best Analytical Method - Journal of Chromatographic Science, vol 28, julho 1990.
- (2) Oak Ridge National Laboratory & U.S. Environmental Protection Agency – Evaluation of Field Polychlorinated Biphenyl (PCB) Detection Technologies – Agosto de 2000.
- (3) Oak Ridge National Laboratory & U.S. Environmental Protection Agency – Verification Statement – Agosto de 2001.
- (4) United Nations Environment Programme - Guidelines for the identification of PCB and materials containing PCB – 1st Issue, Aug 1999.
- (5) GALDEANO, C. A., CAMPOS, E. A. – Mapeamento e Monitoramento da Contaminação de PCB em Óleo Mineral Isolante De Transformadores De Potência – II SEMASE, 1998.
- (6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Líquidos isolantes elétricos - Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB) - ABNT NBR 13882. Brasil.
- (7) MARTINS. A. R., Sá. A. L. C. R. – Avaliação das Metodologias para Análise de Bifenilas Policloradas em Óleo - I CMDT – 1º Colóquio Sobre Materiais Dielétricos e Técnicas Emergentes de Ensaio e Diagnósticos – CIGRE BRASIL – Agosto de 2013.
- (8) International Electrotechnical Commission - Insulating Liquids - Contamination by Polychlorinated Biphenyls (PCB) - Method of Determination by Capillary Column Gas Chromatography – IEC 61619
- (9) American Society Testing Material - Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Insulating Liquids by Gas Chromatography – ASTM D4059. United States of America.
- (10) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ascarel para transformadores e capacitores - Características e riscos – ABNT NBR 8371. Brasil
- (11) Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução ANP Nº 16 de 18/06/2009 – Retificada em 31/08/2009. Brasil
- (12) www.cemig.com.br
- (13) FMASE CNI – Carta de Brasília 2014: Gerenciamento de PCB Brasil e Convenção de Estocolmo – Novembro 2014

9.0 - DADOS BIOGRÁFICOS



- Costabile Di Sessa;
- São Paulo, 1979;
- Universidade de São Paulo - 2005;
- Experiência profissional: Furnas Centrais Elétricas de 15/04/2005 a 14/01/2006 e CEMIG Geração e Transmissão SA de 15/01/2006 até atualmente ambos como Engenheiro Químico
- Publicações: Análise cromatográfica de gases dissolvidos em óleos vegetais – Revista Eletricidade Moderna – Abr/10.
- Seminários: Monitoramento Preditivo por Análise Cromatográfica de Gases Dissolvidos Aplicada a Computadores de Derivação em Carga – Experiência da Cemig – XXII SNPTEE – Out/13
- Experiência da Cemig no Monitoramento Preditivo de Equipamentos De Geração Por Meio de Análises de Óleo Lubrificante E Hidráulico – XXII SNPTEE – Out/13
- Análise Cromatográfica de Gases Dissolvidos Aplicada aos Óleos Vegetais Isolantes - My Tranfo – Set/09
- Análise Cromatográfica de Gases Dissolvidos Aplicada aos Óleos Vegetais Isolantes - XX SNPTEE – Nov/09