

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-graduação em Metrologia Científica e Industrial

**AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE MEDIÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDO
EM ÓLEO ISOLANTE**

**Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa
Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Metrologia**

Autor: César Augusto Azevedo Nogueira

Orientador: Prof. Marco Antonio Martins Cavaco, Ph.D.

Florianópolis, 27 de outubro de 2004.

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDO EM ÓLEO ISOLANTE

César Augusto Azevedo Nogueira

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

Mestre em METROLOGIA

e aprovada na sua forma final pelo

Programa de Pós-graduação em Metrologia Científica e Industrial

Prof. Marco Antonio Martins Cavaco, Ph.D.
Orientador

Prof. Marco Antonio Martins Cavaco, Ph.D.
Coordenador do Programa de Pós Graduação em Metrologia Científica e Industrial

Banca Examinadora:

Prof. Carlos Alberto Flesch, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. André Roberto de Sousa, Dr. Eng.
Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET - SC

Prof. Pedro José Sanches Filho, Dr.
Centro Federal de Educação Tecnológica - CEFET - RS

À minha querida esposa, Carla, pelo carinho, amor,
compreensão e companheirismo.

À minha amada filha, Laura, pela alegria que tem sido na
minha vida.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A minha família, pela compreensão, incentivo e apoio recebidos em todas as etapas deste trabalho.
- ❖ Aos meus pais, a quem tudo devo, em especial o exemplo de vida e dedicação.
- ❖ Ao Prof. Marco Antonio Martins Cavaco, pelo seu conhecimento, confiança e apoio com que orientou os trabalhos.
- ❖ Aos funcionários e colegas do LABMETRO, sem restringir, porém em especial àqueles mais diretamente ligados ao trabalho, Antonio Carlos Xavier, Priscila B. Sfredo, Juliano S. Faenello, Bruno R. Vicente, Patrick M. Cardoso, Felipe K. Amaral e Fernando D. Possamai.
- ❖ À Universidade Federal de Santa Catarina, por ter sido o cenário maior desta realização.
- ❖ Ao Programa de Pós-graduação em Metrologia Científica e Industrial da UFSC, pelo suporte através dos seus professores, e projetos associados.
- ❖ À ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica e a Celesc - Centrais Elétricas de Santa Catarina SA pelo financiamento deste projeto de P&D, aos amigos Alexandre R. Martins, Nádia M. Mayer, Hugo Belli e Régis H. Coelho, pelas análises cromatográficas e transmissão de conhecimentos, os quais trouxeram grandes contribuições a este trabalho.
- ❖ Ao CEFET RS - Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas, em especial aos colegas do Curso Técnico de Mecânica Industrial, pela confiança e oportunidade de realizar o mestrado.
- ❖ À amiga Rosana M. Vieira pelo apoio e incentivo.
- ❖ À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

PUBLICAÇÕES

- [1] CAVACO, M. A.; NOGUEIRA, C. A. A. et al Adaptação de um Sensor para Medição de Gases Dissolvidos em Óleo Isolante de Múltiplos Transformadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 3., 2003, Recife - PE. **Relação de trabalhos**. Recife, 2003. n. MA0421. **1 CD-ROM**.

RESUMO

A manutenção industrial é caracterizada cada vez mais pela necessidade do conhecimento real do estado de equipamentos e sistemas de integração industrial. Para tal, é de suma importância a necessidade de otimização de métodos e processos, reduzindo-se cada vez mais os custos, bem como melhorar o desempenho dos sistemas e a qualidade dos serviços. Atualmente, a análise do desempenho dos transformadores é estabelecida em função do nível de contaminação do óleo mineral isolante. A monitoração do teor de gases combustíveis dissolvidos no óleo isolante é a forma clássica de se verificar se um dado transformador encontra-se em boas condições e confiabilidade de operação. A determinação das concentrações de gases dissolvidos em óleos isolante é feita por cromatografia gasosa, que é um método largamente utilizado nas concessionárias de energia elétrica. Porém, há no mercado sistemas de medição que podem ser instalados nos transformadores capazes de monitorar a concentração dos gases dissolvidos no óleo isolante. Entretanto, estes equipamentos são caros e requerem a instalação de um sistema para cada transformador. Este trabalho apresenta uma análise metrológica de um sistema de medição capaz de monitorar remotamente a concentração dos gases dissolvidos no óleo isolante, através da utilização de um único sistema, aplicado em vários transformadores, o que implicará em uma economia considerável para as concessionárias de energia elétrica.

Palavras-chaves: Instrumentação; Gás dissolvido em óleo; Transformador; Óleo mineral isolante, Incerteza de medição.

ABSTRACT

Industrial maintenance is characterized by the need of the real knowledge of the state of equipments and systems. For such achievement, it is important the optimization at methods and processes, reducing costs, and improving the reliability and quality of the services. Nowadays, the performance analysis of transformers is established as a function of the contamination level of the insulating mineral oil. The quality monitoring of combustible gases dissolved in the insulating oil is the classic form to verify the reliability of transformers. The determination of the concentrations of gases dissolved in insulating oils is done by gaseous chromatography, that it is a method broadly used in the electrical power companies. However, there is a commercial measurement systems that can be installed locally in transformers being able to monitor the concentration of the gases dissolved in the insulating oil. However, these equipments are expensive and they request the installation of a dedicated system for each transformer in a power plant. This work presents a metrological analysis of a measurement system capable to monitor the concentration of the gases remotely through the use of a single system, applied to several transformers. Such system implies in a huge economy for the electric power company.

Keyword: Instrumentation; Gas dissolved in oil; Transformer; Insulating mineral oil, Measurement uncertainty.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Transformador de potência	1
Figura 1.2	Medição de gás dissolvido em óleo - Método convencional.	4
Figura 1.3	Sistema de medição, <i>on-line</i> , da concentração de gás dissolvido em óleo.	4
Figura 1.4	Sistema de medição, otimizado, da concentração de gás dissolvido em óleo.	5
Figura 2.1	Temperatura de geração dos gases combustíveis	15
Figura 2.2	Arco elétrico.	17
Figura 2.3	Fluxograma das etapas a serem seguidas conforme resultados das análises cromatográficas dos gases do óleo isolante.....	20
Figura 3.1	Classificação de cromatografia, segundo as formas físicas.	23
Figura 3.2	Representação esquemática da separação de dois compostos, A e B, em uma coluna cromatográfica.	24
Figura 3.3	Cromatograma obtido pela separação dos componentes A e B.	25
Figura 3.4	Cromatograma evidenciando os principais parâmetros relativos à posição de um pico.....	27
Figura 3.5	Medida prática da Resolução	28
Figura 3.6	Efeito do aumento do número de pratos (N) e da seletividade (α).....	29
Figura 3.7	Componentes básicos de um cromatógrafo.....	30
Figura 3.8	Microseringa “gas tight”.	31
Figura 3.9	Válvula de dez vias com injeção de amostra e reversão de fluxo da coluna.....	32
Figura 3.10	Colunas típicas utilizadas em cromatografia gasosa.	33
Figura 3.11	Esquema da célula de um detector.....	36
Figura 3.12	Ponte de Wheatstone formada pelos filamentos do detector de condutividade térmica.	37
Figura 3.13	Bloco metálico de um detector por ionização de chama.	38
Figura 3.14	Principais componentes de um detector por ionização de chama	38
Figura 3.15	Comparação entre cromatogramas da amostra e de uma solução padrão.....	39
Figura 4.1	Aparelhagem para extração dos gases.	43

Figura 4.2	Cromatógrafo (Finnigan - GC 9001) instalado no laboratório de físico-química da Celesc.	44
Figura 4.3	Diagrama de causa e efeito para a concentração de H ₂ dissolvido no óleo mineral isolante.	47
Figura 4.4	Diagrama de causa e efeito simplificado para a determinação de H ₂ dissolvido no óleo mineral isolante.	48
Figura 4.5	Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrões na determinação da constante de calibração.	55
Figura 4.6	Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrões na determinação da concentração de hidrogênio.	58
Figura 5.1	Matriz de decisão resumida.	59
Figura 5.2	Sistema Hydran 201R.	60
Figura 5.3	Principais componentes do Transmissor Inteligente - Hydran 201 Ti.	61
Figura 5.4	Controlador de Comunicação – hydran 201 Ci-1.	63
Figura 5.5	Tela principal do Software Hydran Host.	63
Figura 5.6	Principais fontes de incerteza do sistema Hydran 201R.	64
Figura 5.7	Vista geral da bancada de ensaio.	65
Figura 5.8	Esquema funcional da bancada de ensaios.	66
Figura 5.9	Gráficos comparativos das concentrações dos gases dissolvidos no óleo. Amostras retiradas no tanque e no Hydran 201R.	69
Figura 5.10	Gráfico comparativo das concentrações de hidrogênio, com suas respectivas incertezas, dissolvido no óleo. Amostras retiradas no tanque e no Hydran 201R.	70
Figura 5.11	Comportamento do Hydran 201R na passagem de óleo sujo - limpo - sujo.	71
Figura 5.12	Comparação entre os resultados da medição do Hydran 201R e da análise cromatográfica.	72
Figura A.1	Cromatograma do gás padrão.	82
Figura B.1	Matriz de decisão completa.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Ensaio físico-químico realizado no óleo mineral isolante.....	13
Tabela 2.2	Tabela de diagnóstico de falha NBR 7274.....	18
Tabela 4.1	Características do gás padrão.....	44
Tabela 4.2	Balanço de incertezas – Béquer com óleo.....	50
Tabela 4.3	Balanço de incertezas – Béquer vazio.....	50
Tabela 4.4	Balanço de incertezas – Densidade do óleo.....	51
Tabela 4.5	Balanço de incertezas – Câmara de extração de gases (cheia).....	52
Tabela 4.6	Balanço de incertezas – Câmara de extração de gases (vazia).....	53
Tabela 5.1	Exemplos de indicação do Hydran 201 Ti.....	62
Tabela 5.2	Características principais do Hydran 201R.....	64
Tabela 5.3	Dados comparativos das concentrações (ppm) de gases dissolvidos no óleo, amostras retiradas no tanque e no Hydran 201R.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

DGA	Análise de Gases Dissolvidos em Óleo Mineral Isolante
Celesc	Centrais Elétricas de Santa Catarina SA
PCB	Bifenilas Policloradas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IAT	Índice de Acidez Total
CGS	Cromatografia Gás Sólido
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DCT	Detector por Condutividade Térmica
DIC	Detector por Ionização de Chama

SUMÁRIO

PUBLICAÇÕES	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
SUMÁRIO	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo do trabalho.....	5
1.2 Estrutura do trabalho	5
2. DIAGNÓSTICOS DE FALHA EM TRANSFORMADORES IMERSOS EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE	7
2.1 Histórico	7
2.2 Óleo mineral isolante	7
2.2.1 Função.....	7
2.2.2 Origem	8
2.3 Manutenção preditiva - Monitoramento do óleo mineral isolante	8
2.3.1 Estado real do óleo.....	10
2.3.2 Ensaios físico-químicos.....	11
2.3.3 Análise de gases dissolvidos em óleo mineral isolante (DGA).....	14
2.3.3.1 Interpretação dos resultados.....	16
a) Método básico para a interpretação dos resultados	16
2.3.4 Tomada de decisão	20
3. CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA	22
3.1 Classificação	22

3.2	Cromatografia gasosa (CGS).....	23
3.2.1	Processo de separação	24
3.2.2	Conceitos básicos do processo cromatográfico.....	25
a)	Tempo de retenção ajustado (t'_R).....	26
b)	Seletividade (α).....	27
c)	Eficiência da coluna (N).....	27
d)	Resolução (R_S).....	28
3.3	Instrumentação	29
3.3.1	Gás de arraste	30
3.3.2	Controle do fluxo.....	31
3.3.3	Injetor.....	31
3.3.4	Coluna cromatográfica	32
3.3.5	Sistema de detecção	34
3.3.6	Tipos de detectores	35
a)	Detector por condutividade térmica (DCT).....	35
b)	Detector por ionização de chama (DIC).....	37
3.4	Análise qualitativa	39
3.5	Análise quantitativa.....	40
3.5.1	Procedimentos quantitativos	40

4. AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO DO PROCESSO DE CROMATOGRAFIA GASOSA NA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

42

4.1	Processo de identificação e quantificação dos gases dissolvidos no óleo mineral isolante - NBR 7070.	42
4.2	Avaliação da incerteza de medição da concentração de H_2 dissolvido em óleo	45
4.2.1	Mensurando	45
4.2.2	Identificação e análise das fontes de incerteza.....	46
a)	Operador.....	46
b)	Ambiente de trabalho.....	46
c)	Cromatógrafo	46
d)	Método.....	47
4.2.3	Quantificação das componentes de incerteza	48
4.2.3.1	Constante de calibração (Ni) - Sensibilidade	49
a)	Volume de amostra de óleo (V_a)	49
b)	Volume da câmara de extração dos gases (V_c)	52
c)	Concentração do gás padrão (b)	54
4.2.3.2	Incerteza da concentração de hidrogênio (C)	56
a)	Constante de calibração (Ni) - Sensibilidade.....	56
b)	Volume de gás extraído (V_g).....	56
c)	Resposta do componente (R_i)	56
d)	Resposta do padrão (R_p)	57

5. AVALIAÇÃO METROLÓGICA DO SISTEMA DE MONITORAMENTO OTIMIZADO DE GÁS DISSOLVIDO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE	59
5.1 Escolha do sistema de medição	59
5.2 Sistema Hydran 201R.....	60
5.2.1. Transmissor Inteligente - Hydran 201 Ti	60
5.2.2. Controlador de Comunicação - Hydran 201 Ci-1.....	62
5.2.3. Software Hydran Host.....	63
5.3 Avaliação metrológica.....	64
5.3.1. Avaliação da homogeneidade da amostra	67
5.3.2. Resposta à troca de óleo	70
5.3.3. Comparação com a cromatografia em fase gasosa	72
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
a) Comentários Gerais	74
b) Limitações	75
c) Sugestões.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
Anexo A	
CARACTERÍSTICAS CROMATOGRÁFICAS	82
Anexo B	
MATRIZ DE DECISÃO COMPLETA	83

1. INTRODUÇÃO

A constante evolução tecnológica em nível mundial faz com que a energia elétrica seja uma real necessidade no presente e no futuro. Componentes fundamentais no sistema de geração, transmissão e distribuição dessa energia são os transformadores de potência, independentemente da matriz energética predominante: nuclear, hídrica ou fóssil. São, portanto, equipamentos essenciais ao padrão de vida e consumo do mundo contemporâneo.

As exigências técnicas e econômicas impõem a construção de usinas elétricas, em geral, situadas muito distantes dos centros de consumo. Surge assim a necessidade do transporte da energia elétrica através da utilização de linhas de transmissão e distribuição [1] [2]. Os condutores dessas linhas devem possuir seção transversal dentro de determinados limites, o que torna necessária a limitação da intensidade da corrente elétrica nos mesmos. Assim sendo, as linhas deverão ser construídas para trabalhar com uma tensão elétrica elevada. Estas realizações são possíveis em virtude de a corrente elétrica poder ser facilmente transformada de baixa para alta tensão e vice-versa, por meio de uma máquina elétrica de alto rendimento: o transformador de potência, (Figura 1.1).



Figura 1.1 Transformador de potência [3].

Qualquer instalação elétrica, seja de uso doméstico ou industrial, requer a aplicação desses equipamentos para prover as condições corretas de utilização da energia elétrica. Assim, nas instalações industriais, os transformadores de potência são uma condição necessária para o funcionamento de todo o processo e, do bom funcionamento dos sistemas de distribuição de energia elétrica. Deles depende a produtividade e a confiabilidade da produção industrial.

Um transformador de potência é projetado para durar cerca de 25 anos em operação [4] [5], mas através de técnicas de operação e manutenção, adequadas, podem chegar a uma vida útil de 40 a 50 anos [4] [6]. É lógico que com algum dispêndio de trabalho e custo, que são compensados, amplamente, com a diminuição das falhas em serviço e com uma vida útil mais longa para os mesmos.

A perda financeira causada pela falha de um transformador de potência é contada freqüentemente em milhões de dólares, devido à interrupção da produção industrial, sem considerar os custos associados com o conserto ou substituição do equipamento [7].

O dia-a-dia da manutenção industrial é caracterizado cada vez mais pela necessidade do conhecimento real do estado de equipamentos e sistemas de integração industrial. Para tal, é de suma importância a necessidade de otimização de métodos e processos, reduzindo-se cada vez mais os custos, bem como o bom desempenho dos sistemas e a qualidade dos serviços.

A importância da confiabilidade de equipamentos e a política de manutenção eficiente, têm sido de grande importância para as concessionárias de energia elétrica.

Os transformadores de potência são equipamentos caros e largamente utilizados em subestações de energia elétrica. Falhas no isolamento levam à formação de arcos elétricos dentro da região banhada pelo óleo isolante. A falha geralmente não é brusca, mas progride continuamente ao longo do tempo. O arco agindo sobre o óleo leva à formação de gases

combustíveis, que se dissolvem parcialmente no óleo, pondo em risco a integridade do transformador de potência, levando-o à explosão [8].

Atualmente, a análise do desempenho dos transformadores de potência nos sistemas de energia elétrica é estabelecida em função de ensaios físico-químicos no óleo mineral isolante. Essa análise tem como premissa uma avaliação quantitativa e qualitativa dos produtos de degradação presentes no óleo mineral, bem como os processos que aceleram o seu envelhecimento, tais como: arcos elétricos, agentes oxidantes, variações de temperatura, pressão, umidade, entre outros [9].

Diante dessa constatação, é de suma importância a realização da monitoração dos gases combustíveis dissolvidos no óleo isolante, com o intuito de determinar com segurança o grau de envelhecimento dos equipamentos. O aumento da concentração de gases combustíveis dissolvidos no óleo é um alerta de que há falhas de isolamento no transformador [8].

Tipicamente a determinação das concentrações de gases dissolvidos (DGA) em óleos mineral isolante é feita por cromatografia em fase gasosa, já que é um método bem estabelecido e confiável, largamente utilizado nas concessionárias de energia elétrica. Uma amostra do óleo de transformador deve ser retirada e levada ao laboratório, onde a análise é efetuada. Embora seja uma técnica confiável, a cromatografia gasosa, realizada em laboratório, tem dois inconvenientes: a distância e o período de amostragem. A distância entre as subestações e o laboratório de análise química, geralmente é grande, ocasionando um retardamento na análise dos gases dissolvidos. A retirada de uma amostra adequada de óleo e a sua análise envolve certo período de tempo. Além do intervalo de tempo, entre duas medições consecutivas da concentração de gases dissolvido no óleo de um mesmo transformador ser relativamente alto, o que acarreta no registro de dois instantes distintos do estado de contaminação do óleo. Não tendo informações do comportamento do óleo, entre as retiradas das amostras, há a perda de dados importantes sobre a taxa de crescimento da

contaminação do óleo, (Figura 1.2).

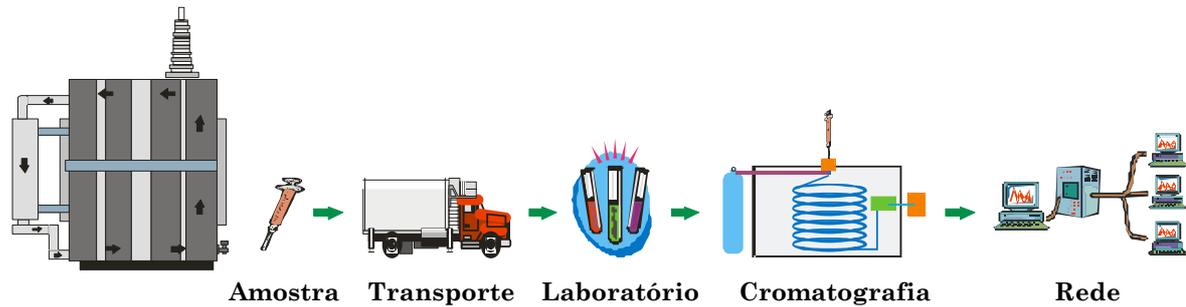


Figura 1.2 Medição de gás dissolvido em óleo - Método convencional.

No entanto, há no mercado, nacional e internacional, sistemas de medição que podem ser instalados nos transformadores com a vantagem de realizarem o monitoramento, *on-line* da concentração de gases dissolvidos no óleo isolante. Melhorando, assim, consideravelmente os aspectos: distância entre as subestações e o laboratório de análises químicas e o período de tempo entre as amostragens, além de eliminar a retirada de amostra de óleo do transformador, (Figura 1.3). Entretanto, estes sistemas de medição são caros (tipicamente US\$ 30.000) e requerem a instalação de um sistema por transformador.



Figura 1.3 Sistema de medição, *on-line*, da concentração de gás dissolvido em óleo.

Este trabalho apresenta uma análise metrológica de um sistema de medição capaz de monitorar remotamente a concentração de gases combustíveis dissolvidos em óleo isolante através da utilização de um único sistema de medição, aplicado em vários transformadores. A otimização desse sistema implicará uma grande economia para as concessionárias de energia elétrica, (Figura 1.4).

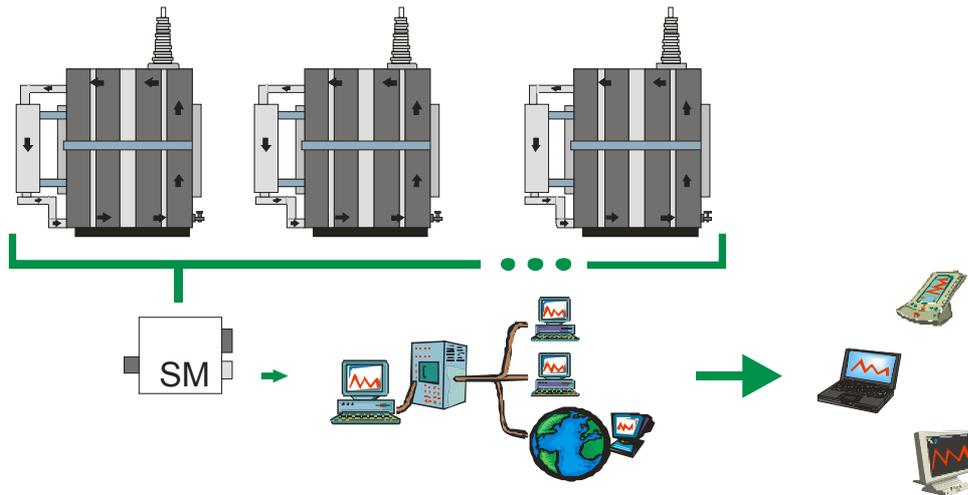


Figura 1.4 Sistema de medição, otimizado, da concentração de gás dissolvido em óleo.

1.1 Objetivo do trabalho

Este trabalho de pesquisa foi realizado através da parceria, proporcionada por um projeto de P&D - Ciclo 2001 2002, entre a Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Metrologia e Automatização (Labmetro) e a empresa Centrais Elétricas de Santa Catarina SA (Celesc), cujo principal objetivo é identificar e avaliar metrológica e operacionalmente, sistemas de medição da concentração de hidrogênio dissolvidos em óleo mineral isolante, através de ensaios realizados em uma bancada desenvolvida para a simulação do monitoramento do óleo de múltiplos transformadores.

1.2 Estrutura do trabalho

No primeiro capítulo, foram apresentadas razões para a importância da energia elétrica na sociedade moderna, como também de que forma os transformadores de potência se destacam neste contexto, devido ao alto custo e serem peças fundamentais para se manter o alto grau de confiabilidade requerido pelos sistemas elétricos.

Já no segundo capítulo, será feita uma revisão quanto ao monitoramento do envelhecimento e degradação do sistema isolante líquido - óleo mineral isolante, os principais

ensaios físico-químicos utilizados, bem como as respectivas normas técnicas envolvidas.

O terceiro capítulo introduz os principais conceitos envolvidos no processo de cromatografia em fase gasosa: classificação, conceitos, instrumentação, análise qualitativa e quantitativa das substâncias envolvidas.

O quarto capítulo avança para a avaliação da incerteza de medição da concentração de hidrogênio dissolvido em óleo mineral isolante através do processo de cromatografia em fase gasosa.

No quinto capítulo, serão mostrados os critérios, utilizados neste trabalho, para a escolha de um sistema de medição da concentração de gás dissolvido em óleo mineral isolante, bem como a bancada de ensaios desenvolvida para a avaliação do sistema. A qualidade dos resultados obtidos, com o sistema de medição, será determinada através da comparação das medições do sistema com um sistema de cromatografia em fase gasosa, utilizado, neste estudo, como base de referência.

No sexto e último capítulo serão apresentadas as conclusões e sugeridas possibilidades de continuação dos estudos ligados ao tema.

2. DIAGNÓSTICOS DE FALHA EM TRANSFORMADORES IMERSOS EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

2.1 Histórico

Os primeiros transformadores elétricos, inventados em 1884, foram isolados eletricamente apenas com materiais sólidos. Entretanto, em 1891, empregou-se experimentalmente óleo de petróleo para isolamento de transformadores. A partir de 1905, o uso do óleo mineral isolante generalizou-se, para reduzir o volume dos transformadores [10] [11].

Em 1929, a necessidade de proporcionar maior segurança contra incêndios possibilitou a introdução dos fluidos isolantes do tipo bifenilas policloradas (PCB). A partir da década de 70, esses isolantes foram proibidos em diversos países por causa de seu impacto ambiental. Fluidos a base de polimetilssiloxano, hidrocarbonetos de elevado ponto de fulgor e outros substituíram os PCB. Entretanto, a aplicação dos óleos minerais isolantes ainda é muito ampla tanto nos transformadores de potência das redes elétricas de alta tensão quanto nos transformadores de distribuição das redes de baixa tensão [10] [11].

2.2 Óleo mineral isolante

2.2.1 Função

A utilização de óleos isolantes em transformadores visa aumentar a rigidez dielétrica e a dissipação de calor [10] [14] [13]. Na função de dielétrico, o óleo atua no isolamento das superfícies metálicas nuas, no preenchimento dos espaços vazios entre as partes energizadas e na impregnação do isolamento sólido do transformador. Na função de dissipador de calor, o óleo serve como veículo para transferência do calor gerado em razão das perdas do processo

de conversão de energia [10] [11].

2.2.2 Origem

Denominados minerais, para distingui-los dos óleos vegetais e animais, os óleos isolantes são produzidos a partir do petróleo cru, que é classificado geologicamente como rocha. O petróleo cru consiste em uma mistura de várias classes de compostos orgânicos, basicamente, hidrocarbonetos com água, areia e na maioria das vezes enxofre. Vários produtos industriais são obtidos a partir da destilação e separação do petróleo cru em diferentes frações comerciais, tais como: gás de cozinha, nafta, querosene, gasolina, diesel, óleo isolante, óleo lubrificante, graxa, asfalto, entre outros. [10] [14] [14].

2.3 Manutenção preditiva - Monitoramento do óleo mineral isolante

A manutenção preditiva é uma técnica de manutenção que consiste em acompanhar, periodicamente, as características e propriedades dos diversos componentes de um sistema e proceder a uma intervenção quando verificado que se encontra na iminência de falhar. É a técnica mais rentável do ponto de vista econômico-financeiro, já que além dos benefícios da manutenção preventiva, evita também intervenções precoces e substituição de partes dos equipamentos que ainda apresentem boas condições de funcionamento [15].

Nos transformadores elétricos isolados a óleo, a inspeção direta de seus componentes não é possível sem a retirada de operação dos equipamentos. Já que isso é exatamente o que se procura evitar através da manutenção, é necessário um procedimento indireto. Durante a operação dos transformadores, o líquido isolante está circulando em seu interior, em contato com todos os demais componentes do equipamento. Assim, quando da ocorrência de falha em qualquer de suas partes, algumas das propriedades do líquido isolante são alteradas [16].

A manutenção preditiva nos transformadores, portanto, baseia-se no acompanhamento periódico e sistemático das propriedades do seu líquido isolante, já que são essenciais para

assegurar uma operação confiável dos equipamentos elétricos como meio de resguardar a confiabilidade de fornecimento de energia elétrica. Qualquer variação dessas propriedades que não seja consequência do envelhecimento normal do produto será uma indicação da existência de falha incipiente no transformador.

Se um determinado nível de deterioração do óleo isolante é excedido, ocorre uma diminuição da margem de segurança e o risco de defeito deve ser considerado. Embora a quantificação do risco possa ser muito difícil, um primeiro passo envolve a identificação de efeitos potenciais da deterioração crescente. O desempenho confiável de um óleo mineral isolante em um sistema de isolamento, depende de certas características básicas do óleo que podem afetar o desempenho geral do equipamento elétrico [9].

No sentido de atender satisfatoriamente o seu papel múltiplo de isolar e resfriar, o óleo deve possuir certas características básicas [9] [8] [13]:

- ✓ rigidez dielétrica suficiente para suportar as tensões elétricas impostas pelo serviço;
- ✓ viscosidade adequada para que sua capacidade de circular e transferir calor não seja prejudicada;
- ✓ propriedades adequadas às condições climáticas esperadas no local da instalação do transformador;
- ✓ adequada resistência à oxidação para assegurar uma longa vida em serviço, baixa reatividade química.

O óleo mineral isolante em serviço está sujeito à deterioração devido às condições de uso. O óleo está sujeito a reações de oxidação devido à presença de oxigênio, aceleradas pelas elevadas temperaturas, presença de metais (ferro, cobre), agindo como catalisadores. Mudanças de cor, formação de compostos ácidos e em um estágio mais avançado de oxidação a separação de borra, podem ocorrer. As propriedades elétricas podem ser prejudicadas [8].

Além dos produtos de oxidação, outros contaminantes como: a água, partículas sólidas e compostos polares solúveis em óleo podem se acumular no mesmo durante o serviço e alterar suas propriedades. A deterioração de outros materiais que possam interferir no funcionamento adequado do equipamento elétrico e encurtar sua vida em serviço, pode também ser indicada por mudanças nas propriedades do óleo [10] [14].

Os ensaios realizados no óleo mineral isolante, utilizados na manutenção preditiva de transformadores podem ser divididos em dois grupos:

- ✓ estado real do óleo (ensaios físico-químicos);
- ✓ condição de operação do transformador (análise de gases dissolvidos).

2.3.1 Estado real do óleo

Os óleos minerais isolantes são produtos derivados do petróleo e possuem compostos que atuam como inibidores naturais de oxidação, o que lhes proporciona um longo tempo de vida útil. Entretanto, mesmo em condições normais de operação os óleos isolantes estão continuamente expostos à temperatura acima da temperatura ambiente e, em muitos casos em contato com agentes catalisadores de oxidação, por exemplo, o cobre, e com o oxigênio do ar atmosférico. A combinação de fatores tais como: temperatura, oxigênio e tempo de serviço provocam a decomposição dos óleos, que será tanto maior quanto maiores forem as influências destes três fatores principais [14] [16].

Além da decomposição do óleo isolante, outros fatores de extrema importância são: a presença de umidade e/ou partículas sólidas, pois esses fatores afetam diretamente a propriedade dielétrica dos óleos. As condições podem ficar propícias para a formação de descargas parciais que levam à ionização e à condução. O processo pode avançar e haver a formação de descargas parciais (corona), e finalmente haver a falha da isolação [17].

Torna-se, portanto, necessário monitorar a evolução da deterioração da isolação do transformador, que se inicia quando o transformador é preenchido com óleo na fábrica. Com

auxílio de ensaios periódicos, pode-se determinar as condições de deterioração da isolação, detectar falhas incipientes e orientar a adoção de medidas para evitar seu envelhecimento prematuro e a progressão da falha, que pode resultar na destruição da unidade [8].

Assim, um programa de manutenção preditiva do transformador deve acompanhar a evolução de certas características do óleo. Esse controle é executado através de ensaios físico-químicos realizados no óleo [16].

2.3.2 Ensaios físico-químicos

Como método de rotina recomenda-se, além da norma da ABNT NBR 10576 [18], os seguintes ensaios físico-químicos para avaliação do desempenho do óleo mineral isolante em uso.

O primeiro ensaio físico-químico de controle é o de rigidez dielétrica (NBR 6869) [19], devido ao fato de que a função principal do óleo mineral isolante é ser um bom elemento dielétrico, isto é, apresentar uma rigidez dielétrica compatível com as características do transformador que o contém. O ensaio de rigidez dielétrica é influenciado pela presença de água e partículas sólidas. Entretanto, não é influenciado pelos produtos de oxidação do óleo, a não ser em condições extremas de envelhecimento, o que normalmente não ocorre na prática.

Devido a isto, se executarmos, como controle, somente o ensaio de rigidez dielétrica, não teremos a indicação do grau de envelhecimento do óleo, ou seja, poderemos ter um problema no equipamento, causado pelo óleo (por exemplo: precipitação de borra), entre duas periodicidades de manutenção preditiva.

O segundo ensaio, índice de neutralização ou índice de acidez total (IAT) (NBR 14248) [20], é um ensaio que fornece a informação a respeito do grau de envelhecimento do óleo.

O terceiro e quarto ensaios se propõem a um mesmo objetivo, a análise dos compostos

polares presentes no óleo. Esses ensaios são complementares ao de índice de neutralização, uma vez que dão indicação da quantidade de compostos polares, ou seja, compostos formados em etapas intermediárias de envelhecimento (por exemplo, peróxidos e hidroperóxidos) e mais compostos ácidos. Realizando esses dois ensaios, mais o de índice de neutralização, teremos informações a respeito da existência de grandes quantidades de compostos intermediários, que estão a caminho da formação de compostos ácidos, ou seja, se apesar de um valor de acidez muito elevado, devemos ou não alterar a periodicidade da próxima amostragem. Se a acidez está ainda dentro do limite, porém qualquer desses dois ensaios já apresenta resultado desfavorável, isto é sinal de que uma quantidade razoável de óleo já atingiu um estágio intermediário no processo de oxidação[9].

O ensaio de tensão interfacial (NBR 6234) [21] é mais sensível no estágio inicial do processo de oxidação e o ensaio de fator de potência (NBR 12133) [22] é mais significativo nas etapas posteriores. Entretanto, para a avaliação do grau de envelhecimento é necessária a análise comparativa dos resultados obtidos ao longo do tempo de operação. Desta forma, é recomendável a realização dos dois ensaios desde o controle inicial da operação do transformador.

O quinto ensaio de controle é o de água dissolvida no óleo (NBR 10710) [23]. Este ensaio é de extrema importância, uma vez que a água é um dos principais agentes causadores do envelhecimento do papel isolante ou seja, do próprio transformador. A manutenção de níveis baixos de água no óleo e por conseguinte baixos no papel, tenderá a aumentar a vida útil do equipamento. Este ensaio indica também se é a presença de água que está afetando a rigidez dielétrica do óleo, quando apresenta-se fora do limite.

Os dois últimos ensaios, cor (NBR 14483) [24] e densidade (NBR 7148) [25], não têm significado direto com o desempenho do óleo mineral isolante no transformador, porém fornecem informações sobre o tipo de óleo, naftênico ou parafínico (densidade), ou indicam

indiretamente o grau de oxidação do óleo (cor).

Pelo exposto, apresenta-se a seguir um resumo dos principais ensaios físico-químicos necessários para a avaliação do óleo mineral isolante, (Tabela 2.1).

Normalmente, bastam esses ensaios para o controle rotineiro do óleo. Os demais ensaios físico-químicos aplicáveis ao óleo, não têm significado direto no acompanhamento preventivo de operação do transformador. Suas realizações se justificam quando se deseja caracterizar uma anomalia detectada pelos ensaios básicos ou quando da suspeita de contaminação por algum produto estranho ao óleo [9].

Tabela 2.1 Ensaios físico-químicos realizados no óleo mineral isolante.

Ensaio	Norma	Comentário
Rigidez dielétrica	NBR 6869	Ensaio empregado para avaliar a capacidade do óleo isolante suportar tensões elétricas sem falhar. Usualmente é influenciado pela presença de partículas e/ou água no óleo isolante.
Índice de neutralização	NBR 14248	Ensaio empregado para quantificar a presença de contaminantes polares ácidos, normalmente são produtos de oxidação do óleo isolante.
Tensão interfacial	NBR 6234	Ensaio empregado para avaliar se a presença de contaminantes polares e/ou produtos de oxidação do óleo isolante ainda permitem seu uso.
Fator de potência	NBR 12133	Ensaio empregado como indicativo de contaminantes solúveis no óleo isolante, deve ser avaliado como comparativo em relação aos resultados anteriores.
Teor de água	NBR 10710	Ensaio empregado para determinar a concentração de água dissolvida em óleo isolante.
Cor	NBR 14483	Ensaio de cores, não é um ensaio crítico, mas é útil na avaliação do estado de oxidação do óleo isolante.
Densidade	NBR 7148	Ensaio empregado para classificar o óleo isolante como naftênico ou parafínico, também pode ser usado na verificação de mudanças marcantes no óleo isolante.

Fonte: Brastrafo do Brasil -Serviços em Transformadores [26].

2.3.3 Análise de gases dissolvidos em óleo mineral isolante (DGA)

Os ensaios físico-químicos realizados com o óleo isolante fornecem indicações importantes sobre a sua qualidade (condições de deterioração). Entretanto, esses ensaios não permitem obter conclusões a respeito das condições de funcionamento dos transformadores [27].

Com o decorrer da operação de um transformador, o óleo isolante e outros materiais dielétricos sofrem, sob a ação de calor e de tensões elétricas, processos de decomposição química que resultam na formação de gases.

Os gases formados pela decomposição dos materiais isolantes, são total ou parcialmente dissolvidos no óleo, sendo diluídos e transportados de todos os pontos por ele atingidos. Isso possibilita a obtenção de informações de todas as partes em contato com o óleo, através de análises de uma amostra do mesmo [8].

- Os gases dissolvidos podem ser combustíveis:
 - ✓ monóxido de carbono (CO);
 - ✓ hidrogênio (H₂);
 - ✓ metano (CH₄);
 - ✓ etano (C₂H₆);
 - ✓ etileno (C₂H₄);
 - ✓ acetileno (C₂H₂).

- Ou não combustíveis:
 - ✓ oxigênio (O₂);
 - ✓ nitrogênio (N₂);
 - ✓ dióxido de carbono (CO₂).

Através da análise dos gases dissolvidos no óleo é possível identificar as condições de funcionamento e detectar possíveis defeitos existentes, sem haver a necessidade de retirar o

transformador de operação. Essa técnica de análise de gás, dentre as quais se destaca a cromatografia em fase gasosa, apresentada com mais detalhes no próximo capítulo, é capaz de processar pequenas amostras, identificando e quantificando cada gás dissolvido no óleo mineral isolante. Constitui-se, assim, em um instrumento poderoso para a identificação precoce de uma falha [8].

A figura 2.1 apresenta a temperatura, aproximada, em que são gerados os gases combustíveis no interior do transformador.

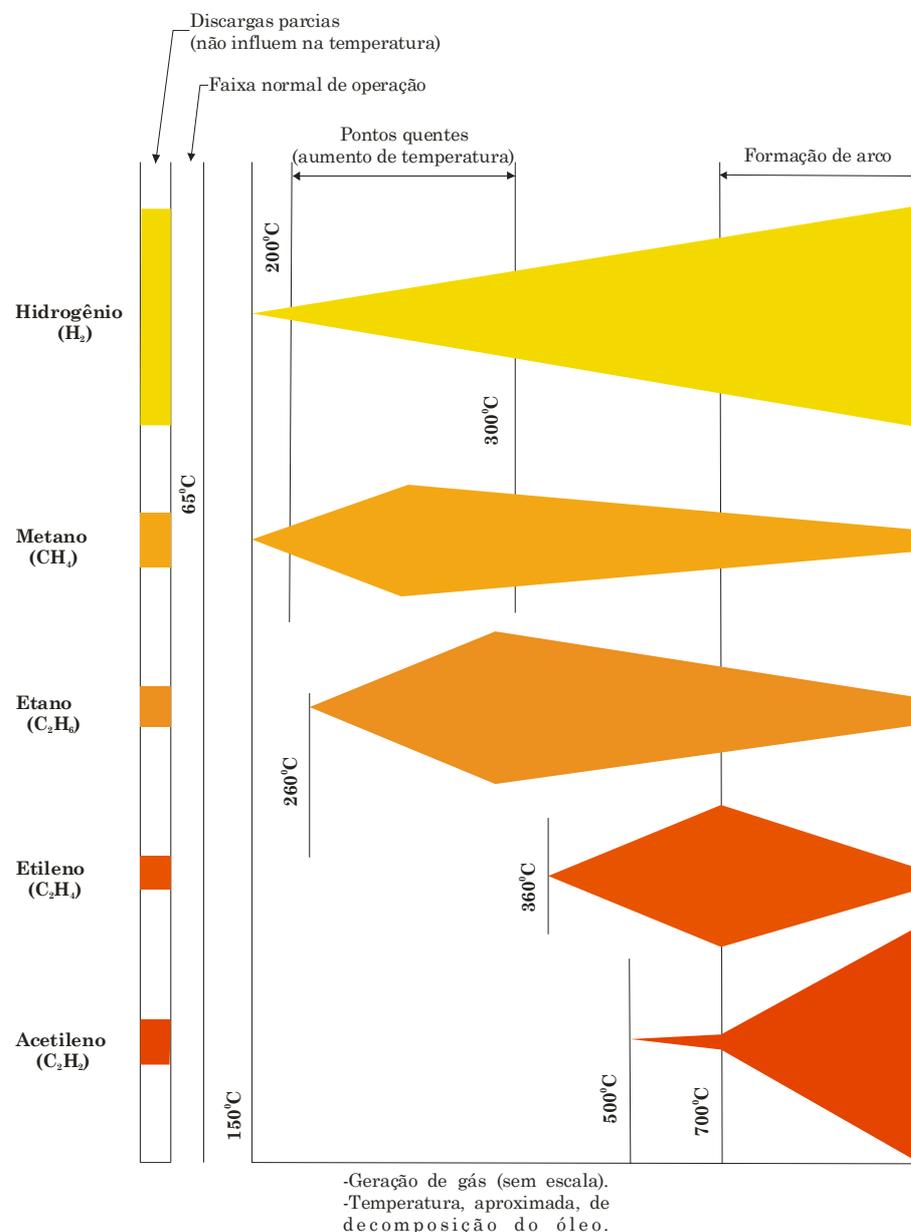


Figura 2.1 Temperatura de geração dos gases combustíveis [28].

A análise cromatográfica dos gases dissolvidos no óleo é feita em três etapas: amostragem do óleo, extração dos gases da amostra de óleo, e análise dos gases extraídos da amostra no cromatógrafo de gases, que consiste na separação dos diferentes gases da mistura, em sua identificação e em sua qualificação [8].

A amostragem do óleo bem como o método de ensaio, são descritos nas normas, NBR 7070 [29] e NBR 8840 [30] da ABNT.

2.3.3.1 Interpretação dos resultados

A técnica de análise cromatográfica é um importante recurso de que se dispõe, pois permite detectar, de modo seguro, falhas incipientes e muitas vezes localizá-las.

A interpretação dos resultados obtidos na análise cromatográfica dos gases dissolvidos no óleo isolante é baseada na norma ABNT NBR 7274 [31].

a) Método básico para a interpretação dos resultados

Baseia-se no fato de que, quando há uma falha incipiente em evolução no transformador, a concentração dos gases a ela associados ultrapassam os valores normais de degradação da isolação estabelecidos em ensaios de laboratório.

O gás que caracteriza o tipo de falha incipiente é chamado de gás chave. Os perfis típicos de composição expostos em seguida, figura 2.2 e tabela 2.2, são utilizados no diagnóstico de falha em evolução no transformador.

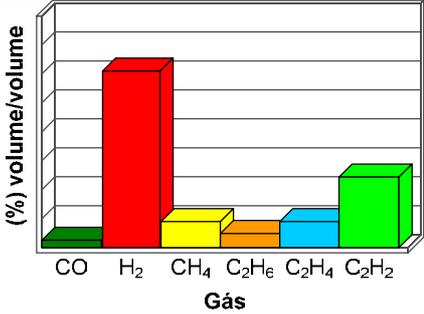
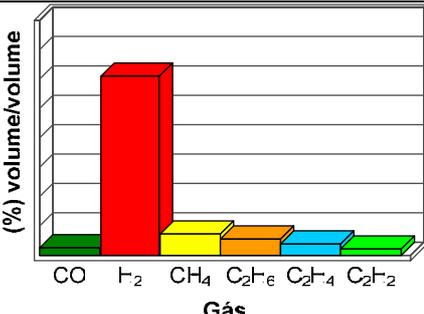
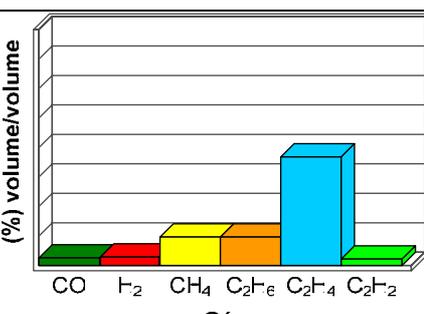
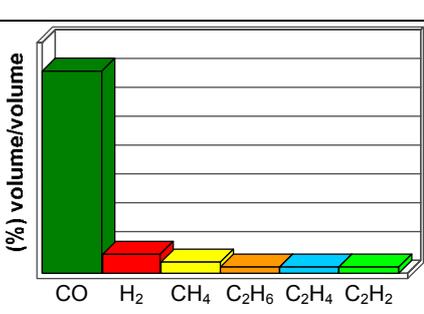
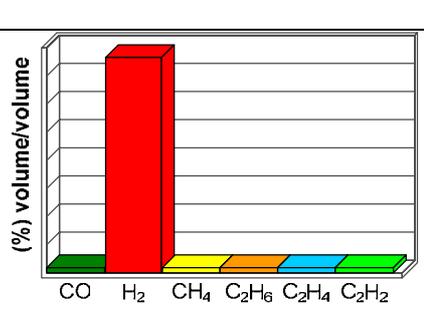
<p>Arco elétrico no óleo:</p> <p>Grandes quantidades de hidrogênio e acetileno são produzidas, com pequenas quantidades de metano e etileno. Dióxido e monóxido de carbono também podem ser formados caso a falha envolva a celulose. O óleo poderá ser carbonizado.</p> <p>Gás-chave: acetileno.</p>	
<p>Descargas parciais (Corona):</p> <p>Descargas elétricas de baixa energia produzem hidrogênio e metano, com pequenas quantidades de etano e etileno. Quantidades comparáveis de monóxido e dióxido de carbono podem resultar de descargas em celulose.</p> <p>Gás-chave: hidrogênio.</p>	
<p>Óleo superaquecido:</p> <p>Os produtos de decomposição incluem etileno e metano, juntamente com quantidades menores de hidrogênio e etano. Traços de acetileno podem ser formados se a falha é severa ou se envolve contatos elétricos.</p> <p>Gás-chave: etileno.</p>	
<p>Celulose superaquecida:</p> <p>Grandes quantidades de dióxido e monóxido de carbono são liberados da celulose superaquecida. Hidrocarbonetos gasosos, como metano e etileno, serão formados se a falha envolver uma estrutura impregnada em óleo.</p> <p>Gás-chave: monóxido de carbono.</p>	
<p>Eletrólise:</p> <p>A decomposição eletrolítica da água ou a decomposição da água associada com a ferrugem resulta na formação de grandes quantidades de hidrogênio, com pequenas quantidades dos outros gases combustíveis.</p> <p>Gás-chave: hidrogênio.</p>	

Figura 2.2 Arco elétrico.

Após a análise cromatográfica, faz-se a identificação dos defeitos a partir das relações

das concentrações dos gases dissolvidos no óleo. O cálculo das relações das concentrações dos gases é uma base adequada para identificar as falhas. As relações utilizadas são:

$$\frac{C_2H_2}{C_2H_4} \qquad \frac{CH_4}{H_2} \qquad \frac{C_2H_4}{C_2H_6}$$

Obter as relações acima e codificá-las de acordo com o valor obtido:

C_2H_2/C_2H_4	$< 0,1$	código 0
	$0,1 \leq a < 1$	código 1
	$1 \leq a < 3$	código 1
	≥ 3	código 2
CH_4/H_2	$< 0,1$	código 1
	$0,1 \leq a < 1$	código 0
	$1 \leq a < 3$	código 2
	≥ 3	código 2
C_2H_4/C_2H_6	$< 0,1$	código 0
	$0,1 \leq a < 1$	código 0
	$1 \leq a < 3$	código 1
	≥ 3	código 2

Ordenar os códigos obtidos na seqüência apresentada acima e obter o código de falha.

Aplicar o código de falha encontrado, na tabela 2.2 para obter o diagnóstico de falha:

Tabela 2.2 Tabela de diagnóstico de falha NBR 7274.

Falha característica	Código
Operação normal	0 0 0
Descargas parciais de baixa energia	0 1 0
Descargas parciais de alta energia	1 1 0
Arco de baixa energia	1-2 0 1-2
Arco de alta energia	1 0 2
Falha térmica leve ($T < 150^{\circ}C$)	0 0 1
Falha térmica de baixa temperatura ($150 \leq T < 300^{\circ}C$)	0 2 0
Falha térmica de media temperatura ($300 \leq T < 700^{\circ}C$)	0 2 1
Falha térmica de alta temperatura ($T \geq 700^{\circ}C$)	0 2 2

Fonte: ABNT NBR 7274 [31].

A quantidade absoluta dos gases dissolvidos no óleo isolante não é indicativa de falha e, tomada isoladamente, também não nos informa sobre o estágio de desenvolvimento.

Contudo, a velocidade com que os gases indicativos de falha são formados, é uma indicação segura desse estágio.

A taxa de geração de um determinado gás é definida como a variação de sua concentração no óleo ao longo do tempo, (Equação 2.1).

$$G_x = V \cdot \left(\frac{\Delta C_x}{\Delta t} \right) \quad (2.1)$$

onde: G_x – taxa de geração do gás X (ppm por dia);

V – volume total do sistema (litro);

ΔC_x – variação da concentração do gás X (ppm);

Δt – período de tempo entre as análises (dia).

Resumidamente esse método deve ser realizado como a seguir:

- ✓ determinar a falha através do método de diagnóstico;
- ✓ proceder a análises periódicas a intervalos regulares de tempo;
- ✓ calcular a taxa de geração do gás - chave da falha, para cada análise;
- ✓ comparar a taxa de geração obtida com a anterior.

É importante observar que apenas o gás chave da falha em questão representa com fidelidade a sua evolução, já que os demais por não estarem sendo formados nas condições mais favoráveis do ponto de vista químico, não apresentarão linearidade.

Segue abaixo, (Figura 2.3), um fluxograma das etapas a serem seguidas na interpretação dos resultados obtidos na análise cromatográfica.

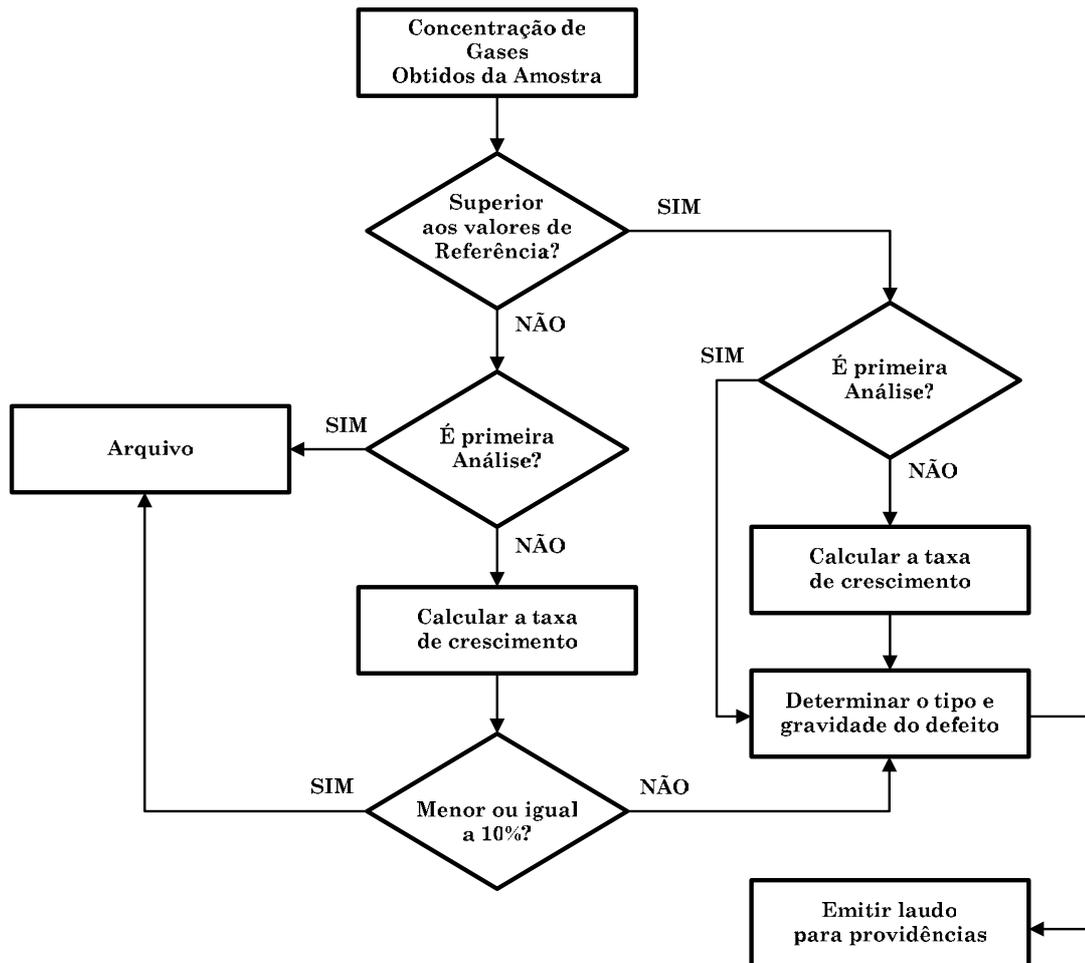


Figura 2.3 Fluxograma das etapas a serem seguidas conforme resultados das análises cromatográficas dos gases do óleo isolante.

2.3.4 Tomada de decisão

A análise dos gases dissolvidos em uma única amostra de óleo isolante de um determinado transformador nos informa sobre a existência de falha, seu tipo e intensidade. Contudo, não irá informar com exatidão sobre o estágio de desenvolvimento da falha [8].

No trabalho de manutenção, os benefícios proporcionados por essa tecnologia são as possibilidades de não interromper o fornecimento de energia elétrica às áreas produtivas e de realizar o reparo do equipamento antes que venha a sofrer danos mais sérios. Para obter estes benefícios, é necessário que se determine com maior exatidão possível, o momento exato em que devemos retirar o equipamento de operação para inspeção da falha. O método de análise dos gases dissolvidos em óleo é capaz de detectar concentrações de gases muito pequenas e,

portanto, caso a inspeção seja feita em um estágio muito inicial de desenvolvimento da falha, não será possível observá-la. Caso a inspeção ocorra demasiadamente atrasada, há risco de falha total do equipamento [16].

A retirada de operação deve ser feita no momento em que a falha já tenha causado algum dano visível, porém de pouca importância. Para isto, é absolutamente necessário que a análise dos gases dissolvidos no óleo seja realizada periodicamente a intervalos regulares de tempo de operação [9] [8] [16].

No próximo capítulo serão introduzidos conceitos básicos do processo de cromatografia em fase gasosa.

3. CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Cromatografia é um método físico-químico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial ou um líquido de elevado peso molecular, denominada fase estacionária, e a outra, um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada fase móvel [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38].

Dentre os modernos métodos de análise química, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas [38].

3.1 Classificação

São vários os critérios usados para a classificação das diferentes modalidades de cromatografia, sendo os mais comuns relacionados à técnica empregada, ao mecanismo de separação envolvido e aos diferentes tipos de fases utilizadas [37].

A forma física do sistema de cromatografia define a técnica geral: a fase estacionária pode ser colocada em um tubo cilíndrico ou disposta sobre uma superfície planar. Baseando-se nessa, a cromatografia pode ser subdividida em cromatografia em coluna e cromatografia planar.

Considerando o estado físico da fase móvel, distingue-se a cromatografia gasosa, na qual a fase móvel é um gás, a cromatografia líquida, na qual a fase móvel é um líquido, e a cromatografia supercrítica, na qual se usa como fase móvel um vapor pressurizado, em temperatura acima de sua temperatura crítica.

A cromatografia líquida em coluna se divide em dois grupos: a cromatografia líquida clássica, feita em colunas de vidro, sob pressão atmosférica, com fluxo da fase móvel devido à força da gravidade, e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que usa colunas

metálicas e pressões de fase móvel elevadas, caracterizando-se pela alta eficiência na separação da mistura.

O estado físico da fase estacionária pode ser líquido ou sólido. O líquido pode estar simplesmente espalhado sobre um suporte sólido ou imobilizado sobre esse. A imobilização pode envolver ligações químicas entre o líquido e o suporte ou somente entre as cadeias do próprio líquido. É comum considerar-se essa categoria distinta como cromatografia com fase ligada. Justifica-se esta distinção pelo fato de que seu mecanismo de separação frequentemente difere dos mecanismos atribuídos às fases estacionárias líquidas ou sólidas.

A figura 3.1 mostra as classificações da cromatografia, segundo as formas físicas mais encontradas.

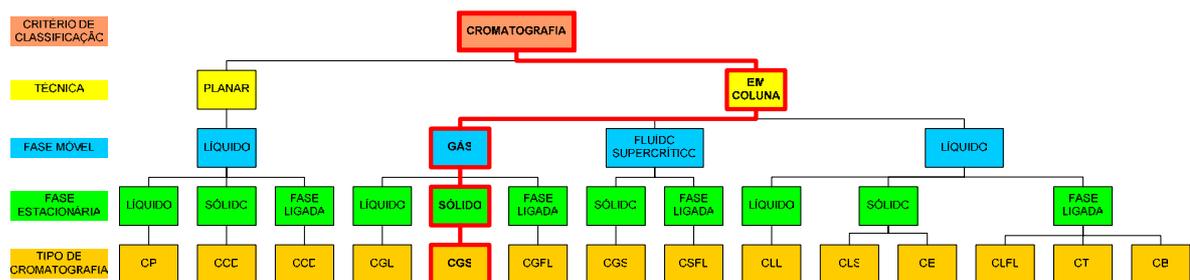


Figura 3.1 Classificação de cromatografia, segundo as formas físicas [37].

3.2 Cromatografia gasosa (CGS)

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada “Cromatografia Gasosa”. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa) [36] [37].

A análise cromatográfica, isoladamente, é rápida, podendo ser efetuada em minutos. No entanto, na maioria das vezes há necessidade de etapas de preparação da amostra, antes que ela possa ser analisada, para que não haja interferências durante a análise e contaminação da coluna cromatográfica. Às vezes essa etapa de preparação é longa e complexa, aumentando

em muito o tempo e o custo da análise.

3.2.1. Processo de separação

A fase móvel é denominada de gás de arraste ou gás transportador, uma vez que, trata-se de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas através da coluna.

No caso da cromatografia gás-sólido (CGS), a fase estacionária é um sólido de grande área superficial, usualmente um adsorvente como carvão vegetal, sílica-gel, polímeros ou peneira molecular [36]. A adsorção, fixação de moléculas de uma substância na superfície de outra substância, dos componentes da mistura é a base para a separação cromatográfica a qual é, geralmente, empregada na separação de gases como: hidrogênio, oxigênio, monóxido de carbono entre outros [36].

A figura 3.2 ilustra o esquema de uma separação hipotética de dois solutos, A e B, em uma coluna cromatográfica.

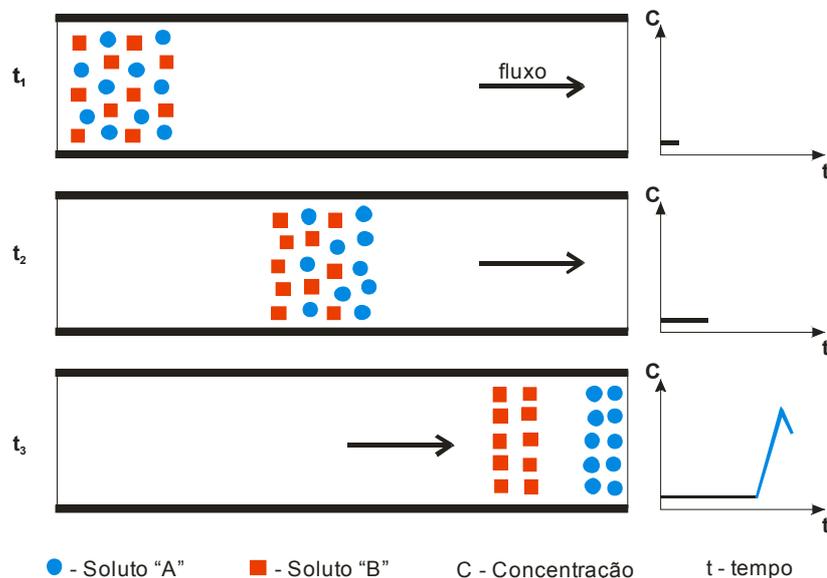


Figura 3.2 Representação esquemática da separação de dois compostos, A e B, em uma coluna cromatográfica.

A fase estacionária encontra-se acondicionada no interior da coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente. No tempo "t₁" as moléculas dos componentes A e B entram

na coluna na forma de uma mistura. No tempo “ t_2 ” as moléculas de B, por possuírem uma interação com a fase estacionária, começam a ser retardadas em relação a A. No tempo “ t_3 ”, as moléculas de A, já completamente separadas de B, começam a deixar a coluna.

A figura 3.3 mostra o cromatograma correspondente à separação dos dois componentes. O componente A, menos retido, deixa a coluna em tempo inferior ao B (mais retido). Após a separação A e B podem ser identificados e/ou quantificados.

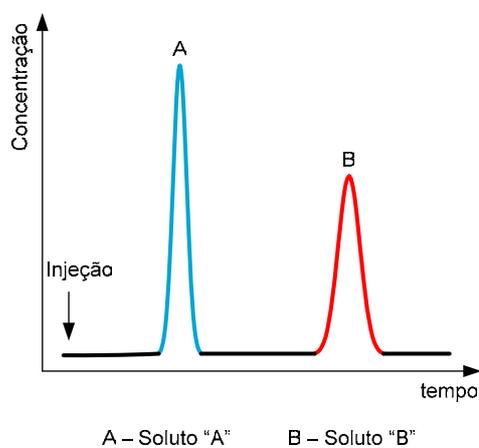


Figura 3.3 Cromatograma obtido pela separação dos componentes A e B.

3.2.2. Conceitos básicos do processo cromatográfico

Aos interessados em uma conceituação mais aprofundada, recomenda-se a obra clássica de Van Deemter e colaboradores [36] [39] sobre a Teoria Cinética da Partição; a ampliação dessa teoria por Glueckauf [36] [40]; o enfoque de Giddings [36] [41] [42] e a comparação de todas as teorias por Schupp [36] [43].

As características fundamentais de um sistema de cromatografia gasosa são: tempo de retenção, eficiência e resolução, as quais podem ser consideradas, do ponto de vista prático, os fatores que governam o sucesso da separação cromatográfica.

O cromatograma ilustrado na figura 3.3 pode ser utilizado para apresentar resultados obtidos em uma análise típica empregando-se cromatografia em fase gasosa.

Um cromatograma é o registro gráfico da análise. Trata-se de um gráfico no qual se

indicam os compostos e o grau de concentração dos compostos que se encontram presentes em uma mistura. Quando apenas o gás de arraste deixa a coluna, é traçada uma linha reta, denominada linha de base. Quando se eluem compostos presentes na amostra, aparecerão os perfis de suas concentrações, o que permite obterem-se dois importantes parâmetros de informação: o tempo de retenção e a área do pico. A área do pico é proporcional à concentração de cada componente da mistura, separado na coluna [36] [44].

a) Tempo de retenção ajustado (t'_R)

É tempo de retenção é definido como o tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico. Esse tempo é característico do soluto, da vazão do gás de arraste e da temperatura da coluna. O mesmo analito, composto ou substância, na mesma coluna, em idênticas condições terá sempre o mesmo tempo de retenção. Esse fato permite que se utilize os tempos de retenção para identificação dos compostos presentes na mistura, já que, em condições estritamente controladas, são reprodutíveis [33] [37].

Porém, mesmo que a substância não interagisse de forma alguma com a fase estacionária, o seu tempo de retenção não seria nulo, pois transcorreria algum tempo entre a sua injeção e a sua passagem pelo detector. Esse tempo corresponde ao tempo que o gás de arraste demora para percorrer a coluna e é denominado tempo de retenção do composto não retido (ou tempo morto), t_M . O parâmetro que realmente reflete as características físico-químicas de retenção de um determinado composto é o tempo de retenção descontado do tempo morto, chamado de tempo de retenção ajustado (t'_R). Ver equação 3.1 e figura 3.4.

$$t'_R = t_R - t_M \quad (3.1)$$

onde: t'_R – tempo de retenção ajustado;

t_R - tempo de retenção;

t_M – tempo morto.

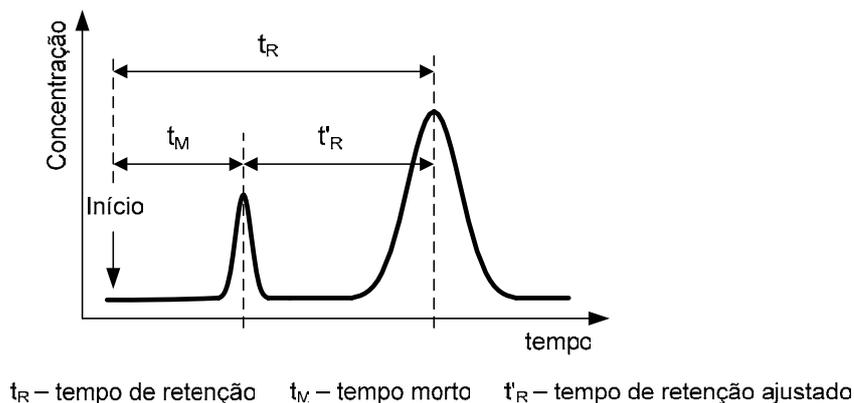


Figura 3.4 Cromatograma evidenciando os principais parâmetros relativos à posição de um pico.

b) Seletividade (α)

É a capacidade de um sistema diferenciar dois compostos, é definida pela equação 3.2:

$$\alpha = \frac{t'_R(2)}{t'_R(1)} \quad (3.2)$$

onde: α – eficiência;

$t'_R(1)$ – tempo ajustado do composto 1;

$t'_R(2)$ – tempo ajustado do composto 2;

Sendo, a seletividade, uma característica mais associada à coluna cromatográfica, quanto maior o valor de α , mais seletiva será a fase estacionária e, portanto, uma melhor separação dos picos será alcançada [38].

c) Eficiência da coluna (N)

À medida que a amostra injetada na coluna se distribui entre as duas fases a separação cromatográfica vai se efetivando. Quanto maior o tempo de retenção de um dado composto, mais favorece a difusão, o que implica no alargamento da base do pico. Por outro lado, quanto mais estreito o pico, mais eficiente será a separação e, portanto, será mais fácil a quantificação das espécies eluídas. O alargamento ou estreitamento da base do pico cromatográfico também pode ser influenciado pelo empacotamento da coluna.

A eficiência de uma coluna é, em geral, determinada pelo número de pratos teóricos

gerados. Quanto mais pratos teóricos, maior a eficiência e, portanto, melhor a separação, (Equação 3.3) [33] [45].

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (3.3)$$

d) Resolução (R_s)

A resolução, R_s , é uma medida quantitativa da separação de dois picos consecutivos, sendo determinada por dois fatores: Δt_R e W_b , ver equação 3.4 e figura 3.5.

$$R = \frac{2\Delta t_R}{W_{b1} + W_{b2}} \quad (3.4)$$

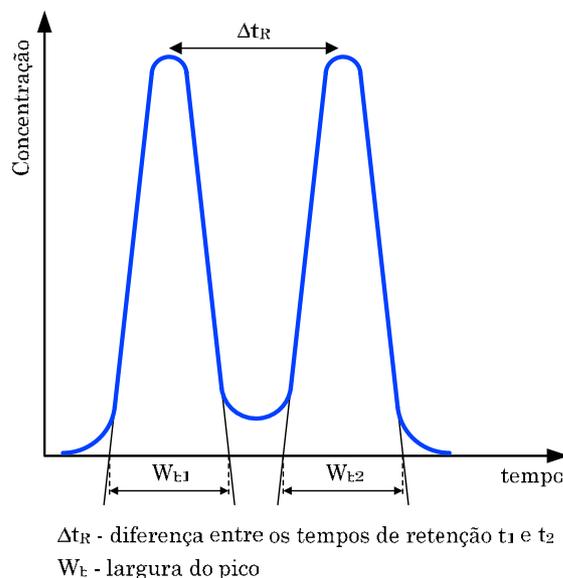


Figura 3.5 Medida prática da Resolução

A diferença entre os tempos de retenção de dois solutos é a medida da separação dos máximos dos picos ($t_{R2} - t_{R1}$). Poderá ser aumentada reduzindo-se a temperatura ou escolhendo-se uma fase mais seletiva, maior eficiência. A largura da base do pico (W_b) é uma medida da eficiência da coluna, estando relacionado à velocidade de alargamento da banda e pode ser medida pelo número de pratos teóricos (N) [34] [36].

Na figura 3.6 pode-se observar a influência de N e α na resolução.

Além de N e α , a resolução depende da posição relativa dos dois picos no

cromatograma. Uma equação geral ilustrando essa dependência é a denominada equação mestra da resolução (Equação 3.5):

$$R_s = \left(\frac{\sqrt{N}}{4} \right) \left(\frac{k}{k+1} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \quad (3.5)$$

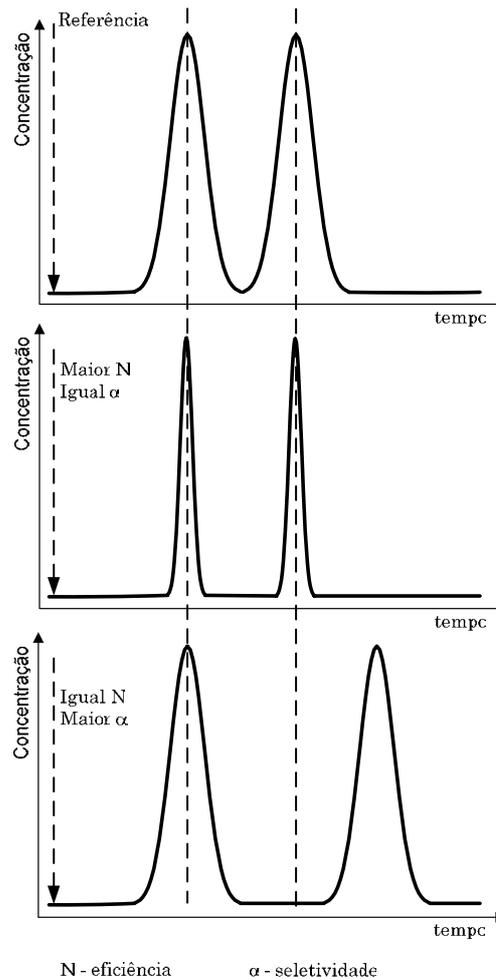


Figura 3.6 Efeito do aumento do número de pratos (N) e da seletividade (α).

3.3 Instrumentação

A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, no qual o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. O componente da amostra cuja afinidade pela fase estacionária for maior demorará mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação com a fase estacionária é menor [37].

Conectando-se um detector à saída da coluna, constata-se a eficiência da separação através do cromatograma registrado.

As unidades fundamentais de um sistema cromatográfico, apresentado na figura 3.7, são [38]: cilindro do gás de arraste; controle do fluxo; injetor; coluna cromatográfica; sistema de detecção; registrador.

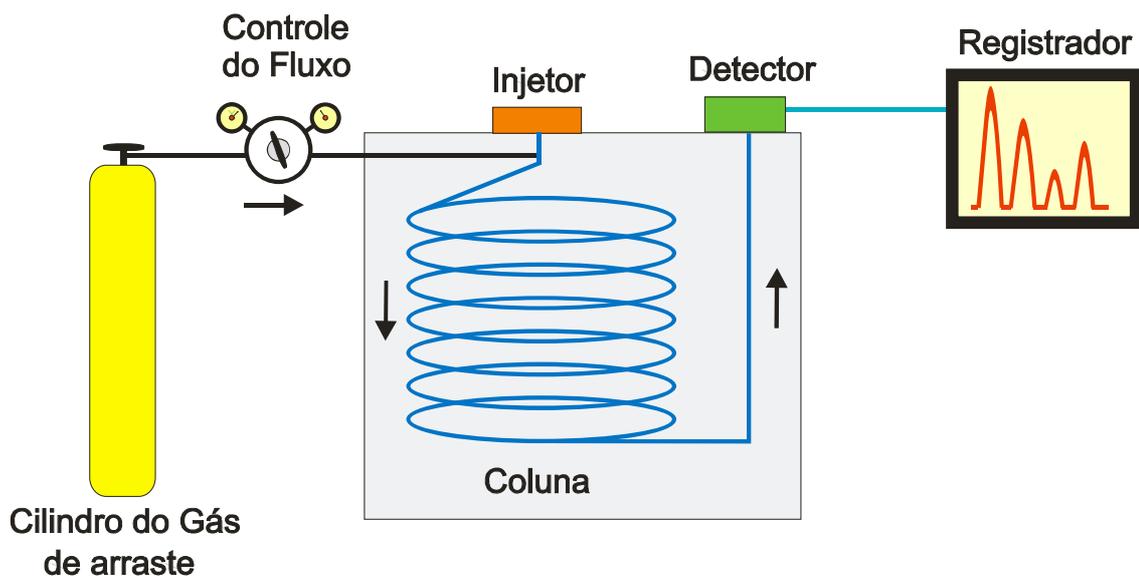


Figura 3.7 Componentes básicos de um cromatógrafo.

3.3.1. Gás de arraste

Um cilindro contendo o gás sob alta pressão serve como fonte do gás de arraste, cuja função é levar as moléculas, da amostra a ser separada, do ponto de injeção até o detector, passando pela coluna, onde a separação irá ocorrer.

Idealmente, deve apresentar as seguintes características [37]:

- ✓ não interagir com a fase estacionária nem com a amostra;
- ✓ alta pureza;
- ✓ baixo custo;
- ✓ ser adequado ao detector em uso.

Os gases mais usados como fases móveis são o nitrogênio, hélio, hidrogênio e argônio.

3.3.2. Controle do fluxo

A vazão do gás de arraste deve ser constante durante a análise, independentemente de variáveis operacionais tais como: pressão na entrada da coluna; pressão na saída do detector; temperatura. Para que haja reprodutibilidade nos tempos de retenção. A análise quantitativa também é afetada por variações de vazão, devido a mudanças nas áreas dos picos [33] [36].

3.3.3. Injetor

A seção do cromatógrafo gasoso onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Esse bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microseringas (Figura 3.8), apresentando vedação especial para gases [38]. Isso evita vazamentos permitindo grande reprodutibilidade (1%) nas áreas dos picos [46].



Figura 3.8 Microseringa “gas tight” [46].

O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna.

A obtenção de picos ideais em cromatografia gasosa é altamente dependente da forma de introduzir-se a amostra na coluna (injeção). Idealmente a amostra deveria ser injetada instantaneamente, o que não é possível com os métodos de injeção conhecidos [38].

É importante ressaltar que para conseguir-se a forma ideal dos picos e maximizar-se a resolução, deve-se empregar o menor volume possível de amostra.

Há dois sistemas gerais para a injeção de amostras gasosas: seringas e válvulas.

Apesar de não possibilitarem a mesma exatidão apresentada pelas válvulas de injeção, as seringas são úteis para a maioria dos propósitos, além de baratas e altamente versáteis, isto é, permitem grande flexibilidade quanto ao volume a ser injetado.

As válvulas são mais caras, porém apresentam a vantagem de permitirem maior reprodutibilidade (0,1%) nas injeções [38]. Adicionalmente, são de fácil manipulação e permitem automação do sistema com relativa facilidade. A figura 3.9 ilustra um exemplo de válvula utilizada para injeção de gases: na parte (A) da figura, a amostra é empurrada até que a espira (“loop”), de volume fixo, seja preenchida (este volume pode ser modificado simplesmente trocando-se a espira por outra, do volume desejado). Girando-se então o rotor da válvula, o volume contido na espira é injetado na coluna (parte B da figura).

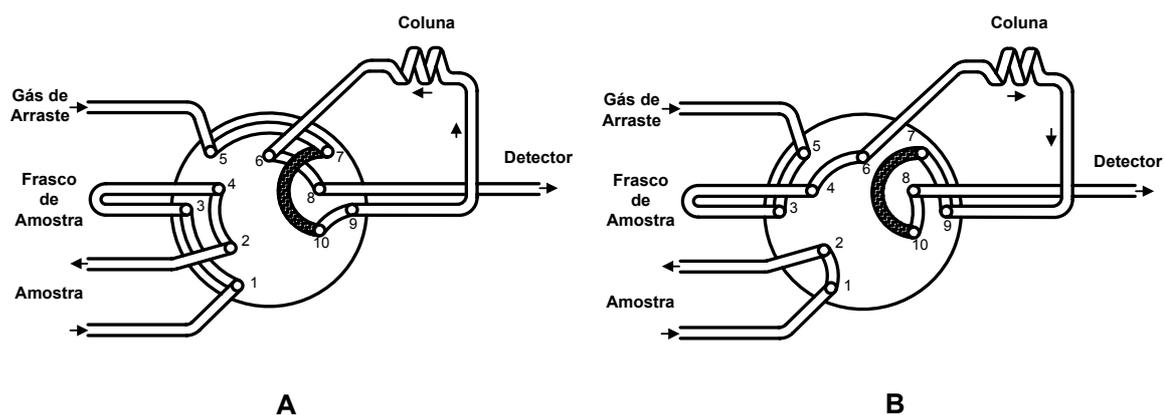


Figura 3.9 Válvula de dez vias com injeção de amostra e reversão de fluxo da coluna.

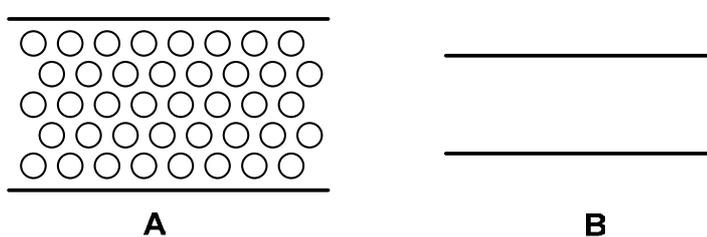
3.3.4. Coluna cromatográfica

As colunas são os dispositivos fundamentais de um cromatógrafo, que permitem a separação dos constituintes da amostra. Para se obter a separação de compostos é necessário que a coluna seja eficiente, isto é, tenha um alto número de pratos teóricos ou que ela seja seletiva, ou seja, que exista uma grande diferença entre os coeficientes de adsorção das substâncias de interesse [37].

As dimensões ideais que uma coluna deve ter são determinadas pelo propósito do experimento e a eficiência desejada na separação. As colunas analíticas, por exemplo,

possuem entre (1 e 3) m de extensão mas, na forma espiral, ocupam pequeno volume, enquanto que as capilares chegam até a 100 m de comprimento. Quanto ao diâmetro do tubo da coluna, dois tipos são mais utilizados: as convencionais com diâmetro interno geralmente de (2 a 4) mm e as capilares de diâmetro interno igual ou inferior a 0,5 mm.

Na versão mais comum, as colunas convencionais são preenchidas integralmente com as partículas da fase estacionária, um sólido ativo. São denominadas colunas empacotadas ou recheadas, geralmente empregada na análise de gases, (Figura 3.10).



(A) convencional

(B) capilar.

Figura 3.10 Colunas típicas utilizadas em cromatografia gasosa.

O preenchimento das colunas é feito com polímeros porosos especiais, Porapak, tipos N, P, Q, R, S e T, e Chromossorb (série 100). Todos os tipos podem ser utilizados na faixa de temperatura de (-78 a +250)⁰C. As vantagens desses materiais são [36]:

- ✓ não existir arraste da fase estacionária e, portanto, alta sensibilidade da linha básica;
- ✓ não adsorver compostos polares, uma mesma coluna pode ser usada para separar gases, álcoois e glicóis;
- ✓ não propiciar variações de tempo de retenção, pois não perdem fase estacionária;
- ✓ as colunas são facilmente empacotadas;
- ✓ fácil separação da água de materiais orgânicos sem picos assimétricos;
- ✓ grande área de superfície de contato, de (50 a 700) m².g⁻¹.

É de suma importância em cromatografia gasosa o controle da temperatura de cada um

dos seguintes componentes [36]:

- ✓ injetor;
- ✓ coluna;
- ✓ detector.

Uma vez que a temperatura de cada um dos componentes exerce função diferente no sistema cromatográfico, é desejável que o instrumento possua controles independentes de temperatura para cada módulo.

A câmara de injeção deverá estar suficientemente quente para vaporizar rapidamente a amostra, evitando perda na eficiência devido à injeção.

É desejável que a temperatura da coluna seja suficiente para que o tempo de análise seja curto, porém suficientemente baixa para que a eficiência desejada seja atingida.

A influência da temperatura no detector depende consideravelmente do tipo de detector empregado. Como regra geral, o detector e sua conexão com a saída da coluna deverão estar suficientemente quentes de forma a evitar condensações da amostra. Um dos efeitos provocados pela condensação da amostra é o alargamento dos picos [36].

3.3.5. Sistema de detecção

As substâncias presentes na amostra passam através da coluna, onde são separadas, e chegam ao sistema de detecção, cuja função é indicar e quantificar os componentes separados pela coluna. Um grande número de detectores têm sido descritos e usados em cromatografia gasosa. Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrever seu desempenho [36] [45]:

- ✓ seletividade;
- ✓ ruído;
- ✓ característica de resposta;
- ✓ resolução.

3.3.6. Tipos de detectores

Em cromatografia gasosa são utilizados vários tipos de detectores:

- ✓ detector por condutividade térmica;
- ✓ detector por ionização de chama;
- ✓ detector por captura de elétrons;
- ✓ detector fotométrico de chama;
- ✓ detector de condutividade eletrolítica;
- ✓ detector microcoulombimétrico;
- ✓ detector por fotoionização;
- ✓ detector de massas.

A seguir serão discutidos os dois tipos de detectores mais utilizados em cromatografia gasosa, detector por condutividade térmica e detector por ionização de chama.

a) Detector por condutividade térmica (DCT)

Seu funcionamento baseia-se no princípio de que um corpo quente perde calor a uma velocidade que depende da composição dos gases que o circundam. Assim, a velocidade de perda do calor pode ser usada como uma medida da composição do gás.

O corpo quente utilizado é, geralmente, um filamento (platina, tungstênio e níquel) instalado dentro de uma cavidade situada em um bloco metálico. A Figura 3.11 esquematiza uma célula de condutividade com dois canais para os gases, um para a amostra e outro para a referência [36] [37] [45].

O detector acusa a presença de uma amostra medindo sua condutividade térmica e comparando-a a de um gás, de elevada condutividade térmica, utilizado como gás de arraste.

Os filamentos são aquecidos até cerca de 400⁰C com uma corrente contínua. Dos quatro filamentos da cela de condutividade, dois são utilizados como referência e submetidos a um gás de arraste de elevada condutividade térmica enquanto que os outros dois estarão em

contato com a amostra eluída da coluna. Esses quatro resistores são conectados eletricamente como elementos de uma ponte de Wheatstone.

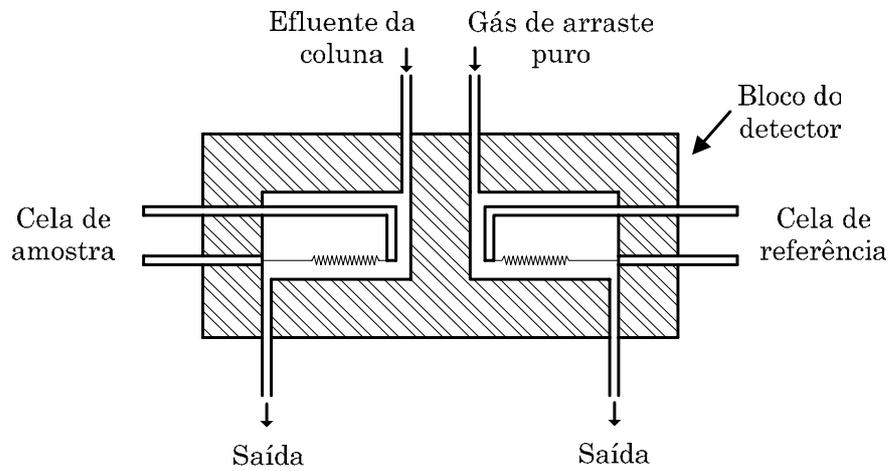


Figura 3.11 Esquema da célula de um detector.

Se a condutividade térmica da amostra for diferente daquela do gás de arraste, diferentes quantidades de calor serão conduzidas nos filamentos, ou seja, os filamentos por onde passa o gás de arraste puro geralmente apresentará maior resistência elétrica do que aqueles por onde passa o gás de arraste misturado com a mistura. Os filamentos de referência estarão menos aquecidos, uma vez que o gás de arraste apresentará maior condutividade térmica que a amostra, o que é responsável pela sua maior resistência elétrica que os filamentos por onde passa a amostra [37] [38].

O resultado é que a diferença na resistência elétrica dos filamentos será convertida em um sinal elétrico, uma vez que a ponte de Wheatstone não estará mais balanceada. O sinal é então tratado eletronicamente e enviado para um registrador, o qual plotará um cromatograma mostrado pelos pulsos correspondentes às espécies eluídas da coluna. A figura 3.12 ilustra um exemplo típico dos componentes básicos utilizados para a detecção e registro dos componentes eluídos de uma coluna cromatográfica.

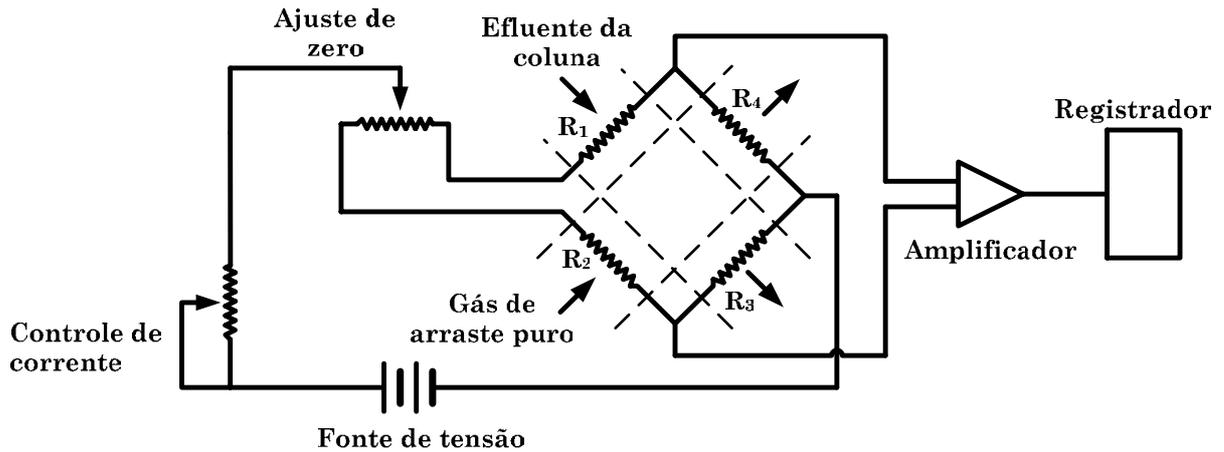


Figura 3.12 Ponte de Wheatstone formada pelos filamentos do detector de condutividade térmica.

Por ser universal, o detector de condutividade térmica apresenta resposta a todos os tipos de compostos, exceto o gás de arraste. Para determinações mais exatas requer calibração individual para cada substância de interesse. É extremamente sensível a mudanças de vazão do gás de arraste, requerendo bom controle de vazão e temperatura [45].

Trata-se de um detector simples, barato, faixa de linearidade razoável e boa estabilidade. Não apresenta limitações quanto à natureza química da amostra, podendo ser orgânica ou aquosa, polar ou apolar, de baixo ou elevado potencial de ionização, etc.

b) Detector por ionização de chama (DIC)

O detector por ionização de chama tem seu funcionamento baseado no princípio de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas, nele presentes [36] [38].

A figura 3.13 ilustra o bloco de um detector. O gás de arraste passa pela chama e alguns dos compostos eluídos serão nela queimados juntamente com o gás hidrogênio (H₂), utilizado como combustível para a chama. O comburente mais utilizado é o ar atmosférico, também podendo ser utilizado oxigênio (O₂).

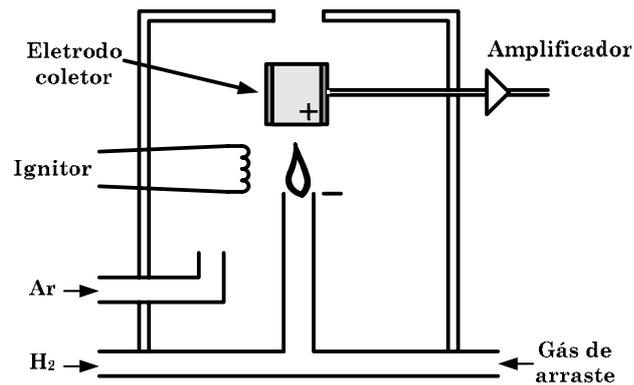


Figura 3.13 Bloco metálico de um detector por ionização de chama.

A figura 3.14 apresenta um esquema típico dos principais componentes de um detector de ionização de chama.

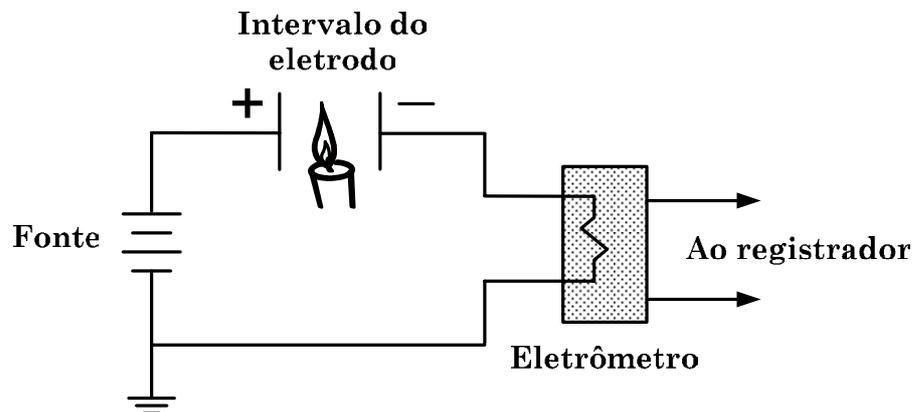


Figura 3.14 Principais componentes de um detector por ionização de chama

O gás de arraste saindo da coluna cromatográfica é misturado com hidrogênio (H_2) e queimado com ar atmosférico ou oxigênio (O_2). A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma tensão constante. Como a chama de hidrogênio (H_2) forma poucas partículas condutoras de carga (íons) fluirá uma corrente elétrica muito pequena, na ordem de 10^{-14} A, entre os eletrodos. Por outro lado, quando existirem presentes na amostra vaporizada compostos orgânicos, a chama queimará estes compostos formando dióxido de carbônico (CO_2), água (H_2O) e partículas portadoras de carga (íons) e como conseqüência a chama resultante torna-se mais condutora de eletricidade (10^{-8} a 10^{-12}) A. A corrente elétrica resultante é proporcional à quantidade de um determinado composto presente na amostra [36] [38].

Quase todos os compostos orgânicos podem ser detectados pelo detector de ionização de chama. Apenas substâncias não inflamáveis (CCl_4 , H_2O) ou algumas poucas que não formam íons na chama (HCOOH) não dão sinal. Assim, ele é um detector praticamente universal. De um modo geral, quanto mais ligações C-H tiver o composto, maior a sua resposta (maior sensibilidade) e apresenta faixa linear dinâmica. Provavelmente é o detector mais usado em cromatografia gasosa [36].

3.4 Análise qualitativa

Na análise qualitativa, o objetivo é a identificação individual das espécies contidas na amostra.

A identificação das substâncias pode ser feita comparando-se o tempo de retenção de um padrão com o tempo de retenção de uma amostra [35] [37]. Se um composto conhecido possui o mesmo tempo de retenção que um dado composto na amostra, trata-se da mesma substância, (Figura 3.15).

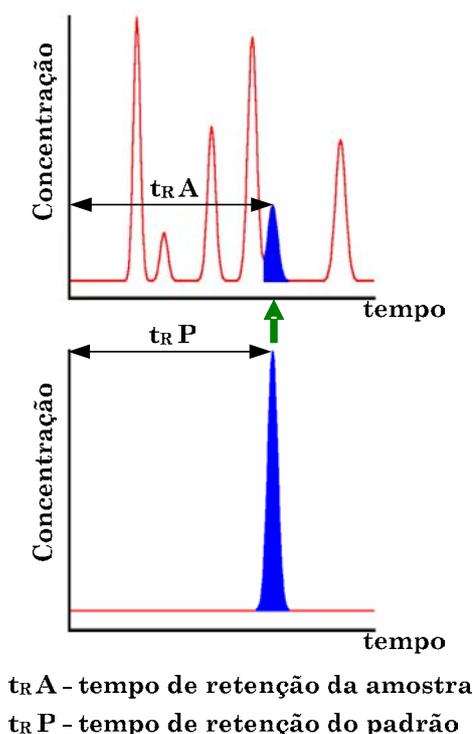


Figura 3.15 Comparação entre cromatogramas da amostra e de uma solução padrão.

3.5 Análise quantitativa

Na análise quantitativa a amostra a ser analisada deve ser representativa do todo. Não deve haver perdas nem contaminação durante o seu preparo.

Após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, que tem por finalidade transformar a intensidade do sinal emitido pelo detector em uma medida relacionada com a quantidade da substância analisada na amostra.

A determinação quantitativa de uma substância presente na amostra baseia-se na medida da área e da altura do pico, sendo essa última mais apropriada no caso de picos pouco intensos ou de pequena largura.

O emprego generalizado de colunas, que levam a picos agudos e muito próximos, acentuou a necessidade de métodos instrumentais rápidos para o processamento dos dados. Os computadores são muito usados na cromatografia em fase gasosa quantitativa para processar o sinal analítico gerado durante a corrida cromatográfica. Estes sistemas identificam os picos, computam as áreas e alturas de picos, e registram os resultados como um impresso ou em um dos vários formatos compatíveis com os computadores [36] [37].

3.5.1 Procedimentos quantitativos

As medidas quantitativas dependem da correlação entre a área dos picos e a quantidade ou concentrações dos solutos em várias amostras. Entretanto, áreas iguais para solutos diferentes não indicam necessariamente que a mesma quantidade das substâncias está presente na amostra. Isto ocorre porque a área dos picos depende da resposta do detector, que é característica de cada substância [38].

Na forma mais simples, toma-se na quantificação uma série de padrões da substância pura e constrói-se uma curva de calibração contra a qual se compara a área da curva correspondente ao analito de interesse. Obtém-se, assim, a concentração desconhecida. Esse procedimento simples, entretanto, está sujeito a erros, alguns humanos e outros instrumentais.

Por isso, é mais comum usar os seguintes métodos de calibração: normalização das áreas, padrão externo, padrões internos e adição de padrão [37].

No próximo capítulo será apresentada a avaliação da incerteza de medição de uma análise cromatográfica para determinação da concentração de hidrogênio dissolvido em óleo mineral isolante.

4. AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO DO PROCESSO DE CROMATOGRAFIA GASOSA NA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

4.1 Processo de identificação e quantificação dos gases dissolvidos no óleo mineral isolante - NBR 7070.

O acompanhamento do envelhecimento da isolação do transformador é determinado através da análise cromatográfica dos gases dissolvidos no óleo isolante. Atualmente é utilizado o método recomendado pela norma NBR 7070 da ABNT [29].

Neste estudo, a cromatografia em fase gasosa foi considerada como padrão de medição para a comparação e referencia do sistema de medição avaliado.

A análise cromatográfica dos gases dissolvidos no óleo isolante é feita em três etapas [8] [29]:

- ✓ amostragem do óleo;
- ✓ extração dos gases da amostra de óleo;
- ✓ análise dos gases extraídos da amostra no cromatógrafo de gases, responsável pela identificação e quantificação de cada gás dissolvido no óleo.

A amostra de óleo mineral isolante é retirada (aproximadamente um volume de 50 mL), com o auxílio de uma seringa de vidro graduada com uma torneira de três vias (permitindo que possa ser fechada hermeticamente) conectada a válvula de amostragem do transformador. As amostras devem ser retiradas por operadores habilitados e com o equipamento na condição normal de funcionamento, isto é importante para se verificar a taxa de evolução dos gases dissolvidos no óleo isolante.

As amostras de óleo requerem um tratamento preliminar para extração dos gases dissolvidos a serem analisados.

Os gases dissolvidos presentes na amostra de óleo são extraídos, para posterior análise cromatográfica, através de um equipamento para extração de gases, (Figura 4.1).

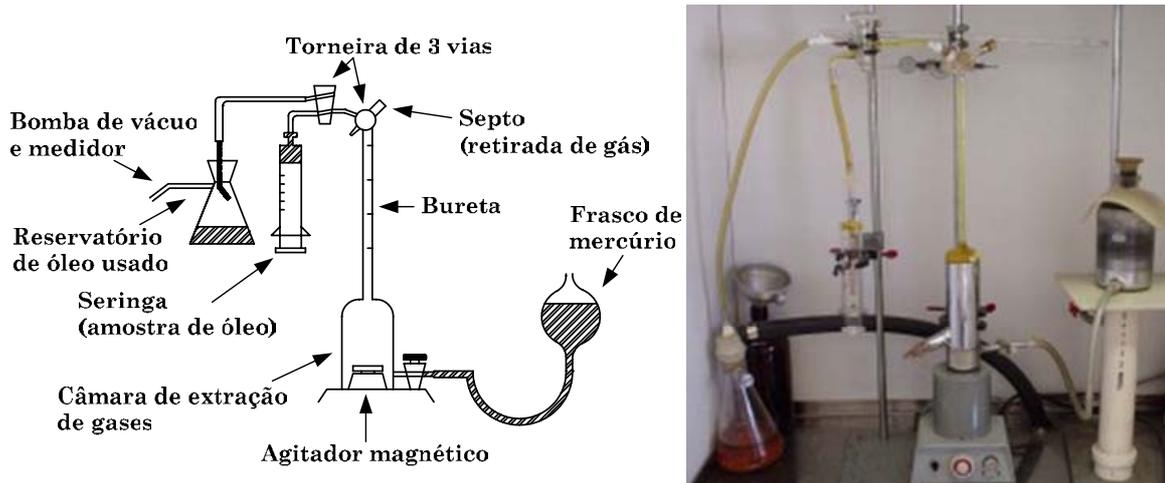


Figura 4.1 Aparelhagem para extração dos gases.

A seringa é acoplada ao aparelho de extração de gases o qual é submetido a um vácuo de 1 Pa. É injetado um volume de 25 mL de óleo na câmara de extração de gases onde sob agitação (agitador magnético) e vácuo são extraídos os gases dissolvidos no óleo. Os gases extraídos preenchem a bureta e logo após são pressurizados a 1 atm (101,325 kPa), com o auxílio da coluna de mercúrio. É então, registrado o volume de gás extraído do óleo na bureta graduada.

As amostras de gases extraídas de uma amostra de óleo são analisadas por cromatografia gasosa. Os gases a serem determinados são: hidrogênio (H_2); oxigênio (O_2); nitrogênio (N_2); metano (CH_4); etileno (C_2H_4); etano (C_2H_6); acetileno (C_2H_2); monóxido de carbono (CO); dióxido de carbono (CO_2).

É conveniente uma verificação diária (calibração) das condições de operação do cromatógrafo, através da injeção de uma amostra de gás padrão, (Tabela 4.1), antes do início das análises. O método recomendado pela norma NBR 7070 da ABNT [29] é a calibração

direta ou padrão externo, que consiste em comparar a área do composto a ser quantificado na amostra com a área obtida desta mesma substância em solução padrão de concentração conhecida. Estabelecendo assim, a curva de calibração dos tempos de retenção.

Tabela 4.1 Características do gás padrão.

Certificado de calibração Nº 40038114		Data: 07/05/2004
Volume: 0,81m ³		Pressão: 140 kgf/cm ² (1,372549.10 ⁴ kPa)
Gás	Concentração (% Mol/Mol)	Tempo de retenção (minutos)
Hidrogênio (H ₂)	0,209	2,8
Oxigênio (O ₂)	balanço	3,6
Nitrogênio (N ₂)	balanço	4,2
Metano (CH ₄)	0,394	6,4
Monóxido de Carbono (CO)	0495	6,6
Dióxido de Carbono (CO ₂)	0,503	8,7
Etileno (C ₂ H ₄)	0,095	10,6
Etano (C ₂ H ₆)	0,096	12,1
Acetileno (C ₂ H ₂)	0,201	15,6

Após a calibração do cromatógrafo, um volume de 0,25 mL de gás é coletado da bureta do aparelho de extração, com o auxílio de uma microseringa, e injetado no cromatógrafo, (Figura 4.2), através do qual os gases são identificados e quantificados.



Figura 4.2 Cromatógrafo (Finnigan - GC 9001) instalado no laboratório de físico-química da Celesc.

Os gases são identificados, através do tempo de retenção, aos gases correspondentes a cada pico, comparando-os com o cromatograma obtido na calibração.

A quantificação das concentrações dos gases se dá através da área (ou altura) de cada pico, tanto da amostra quanto do padrão de calibração. Mais detalhes da análise cromatográfica é apresentado no anexo A.

Logo após, calcula-se a constante de calibração N_i (sensibilidade) do sistema para cada gás através da equação 4.1 [29].

$$N_i = \frac{b[V_c + (K_i \cdot V_a)]}{V_c \cdot V_a} \cdot 10^4 \quad (4.1)$$

onde : N_i - constante de calibração em (ppm/mL);

b - concentração do componente do gás em percentagem;

V_c - volume da câmara de extração de gases, em mL;

K_i - coeficiente de solubilidade de Ostwald de cada gás;

V_a - volume da amostra de óleo utilizado, em mL.

A concentração de cada gás, em partes por milhão (ppm) volume/volume, é determinada através da equação 4.2 [29]

$$C = N_i \cdot V_g \left(\frac{R_i}{R_p} \right) \quad (4.2)$$

onde : C - concentração de gás em ppm;

N_i - constante de calibração (sensibilidade);

V_g - volume de gases extraídos;

R_i - resposta do componente;

R_p - resposta do padrão.

4.2 Avaliação da incerteza de medição da concentração de H₂ dissolvido em óleo

4.2.1. Mensurando

O mensurando é a concentração de hidrogênio (H₂) dissolvido em óleo mineral

isolante. O óleo ensaiado foi contaminado somente com este gás (H_2), permanecendo os demais gases: metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) e acetileno (C_2H_2) em níveis muito baixos de concentração.

4.2.2. Identificação e análise das fontes de incerteza

a) Operador

Essa fonte foi descartada, tendo em vista que as medições foram realizadas por um único operador, incluindo esta fonte de incerteza na repetitividade. Porém, recomenda-se fazer um estudo de reprodutibilidade, se a operação for realizada por distintos operadores.

b) Ambiente de trabalho

A influência significativa das condições ambientais pode ser resumida na influência da temperatura no coeficiente de solubilidade de Ostwald do gás em óleo mineral isolante provocando uma incerteza na determinação da concentração de gás dissolvido no óleo.

Neste estudo o coeficiente de solubilidade de Ostwald foi considerado constante, visto que não foi possível, com a estrutura disponível no laboratório, avaliar a sua incerteza de medição.

c) Cromatógrafo

As fontes de incerteza relacionadas a: temperatura; gás transportador; software; tempo de retenção; não são consideradas neste estudo, uma vez que mantidas todas as condições, principalmente: temperatura do detector, do injetor e da coluna cromatográfica; vazão, pureza e pressão do gás transportador, não haverá influência significativa das mesmas no resultado final da medição. As fontes de incerteza consideradas são: concentração de H_2 no gás padrão (certificado de calibração) e a área cromatográfica (repetitividade do padrão e do componente).

d) Método

A fonte de incerteza referente a amostragem do óleo poderia ser originada principalmente da contaminação com outros produtos durante a sua extração e manipulação. Nesse estudo pode ser desconsiderada, visto que, estão sendo seguidos rigorosamente os procedimentos estabelecidos, não permitindo contaminações significativas.

Na fonte de incerteza relacionada a extração de gás foram consideradas o volume da câmara de extração (extrator), volume da amostra de óleo e volume de gás extraído. Sendo desconsideradas as fontes de incerteza: pressão da coluna de mercúrio, pressão de vácuo e tempo de extração, já que os respectivos equipamentos não são calibrados.

Utilizando o diagrama de causa e efeito, são demonstradas as fontes de incerteza da medição envolvidas no processo de determinação da concentração de gás dissolvido em óleo mineral isolante, (Figura 4.3).

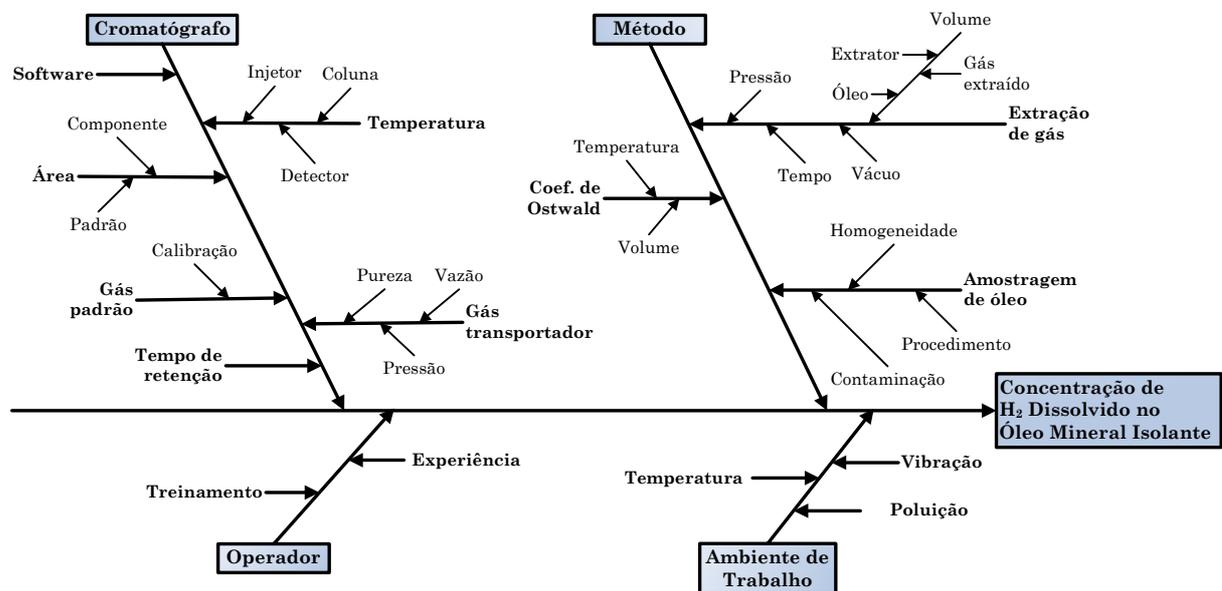


Figura 4.3 Diagrama de causa e efeito para a concentração de H_2 dissolvido no óleo mineral isolante.

O método utilizado para determinar a concentração de hidrogênio (H_2) dissolvido no óleo mineral isolante, referente à norma NBR 7070 da ABNT [29], é baseado na equação 4.1 e na equação 4.2. Relacionando as fontes de incerteza consideradas, de acordo com o método,

temos:

- ✓ N_i - constante de calibração (sensibilidade);
- ✓ b - concentração do componente do gás em percentagem (certificado de calibração do gás padrão);
- ✓ V_c - volume da câmara de extração de gases;
- ✓ V_a - volume da amostra de óleo;
- ✓ V_g - volume de gases extraídos;
- ✓ R_i - resposta do componente (área da amostra);
- ✓ R_p - resposta do padrão (área do padrão).

Para facilitar a análise, as fontes de incerteza serão analisadas segundo o diagrama de causa e efeito, da figura 4.4.

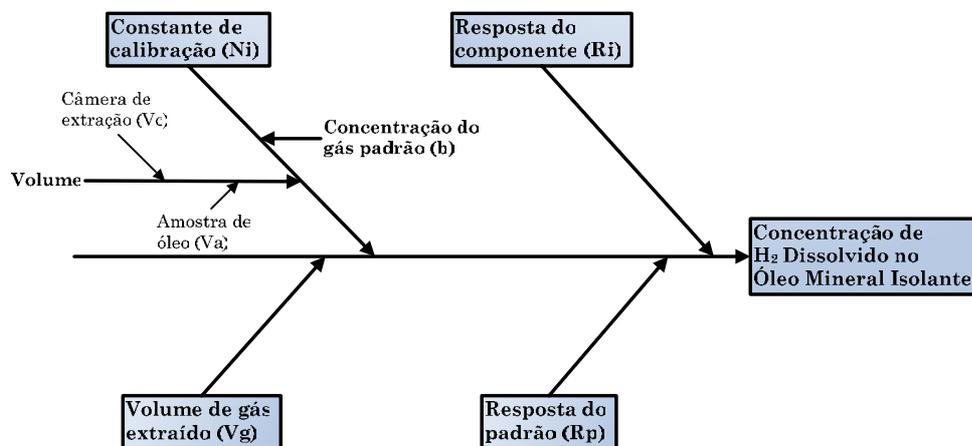


Figura 4.4 Diagrama de causa e efeito simplificado para a determinação de H_2 dissolvido no óleo mineral isolante.

4.2.3. Quantificação das componentes de incerteza

Nessa etapa, as principais fontes de incerteza identificadas anteriormente serão quantificadas, seguindo as recomendações do Guia para Expressão da Incerteza de Medição [47] e o Guia para Expressão da Incerteza de Medição na Área Química - EURACHEM [48].

4.2.3.1 Constante de calibração (Ni) - Sensibilidade

Para determinar a incerteza padrão da constante de calibração (Ni), é necessária a avaliação das seguintes fontes de incerteza: volume de amostra de óleo, volume da câmara de extração dos gases e concentração do gás padrão em percentagem.

a) Volume de amostra de óleo (Va)

A incerteza de medição do volume da amostra de óleo foi avaliada através da equação 4.3:

$$V = \frac{m}{d} \quad (4.3)$$

onde: V - volume;

m - massa;

d - densidade.

A massa da amostra de óleo é determinada através da diferença entre as massas do béquer com óleo, e do béquer vazio, utilizando-se uma balança calibrada. Para a avaliação da densidade do óleo utilizo-se um densímetro calibrado.

Foram realizadas as medições das massas do béquer, vazio e com óleo, e da densidade do óleo, obtendo-se os seguintes resultados:

✓ Béquer com óleo:

número de medições = 10;

média da massa do béquer com óleo = 77,54 g;

desvio padrão da massa do béquer com óleo = 0,29 g.

A avaliação de incertezas da massa do béquer com óleo foi realizada de acordo com a tabela 4.2.

Tabela 4.2 Balanço de incertezas – Béquero com óleo.

Fontes de Incerteza		Comp. Sist.	Efeitos Aleatórios				
Símbolo	Identificação	Correção (g)	Valor Bruto [g]	Distribuição de Probabilidade	Divisor	Incerteza Padrão (u_i)	Graus de Liberdade (n_i)
u_A	Avaliação Tipo A		0,29	Normal	3,16	0,0903672	9
u_B	Calibração Balança	-0,01	0,01	Normal	2,28	0,0043860	10
$u_{Resol.}$	Resolução Balança		0,01	Retangular	1,73	0,0057735	infinito
$u_{Resol.}$	Resolução Seringa		0,87	Retangular	1,73	0,5022947	infinito
C_r	Correção Combinada	-0,01					
u_c	<i>Incerteza Combinada</i>			Normal		0,5104	4926,95
$U_{95\%}$	<i>Incerteza Expandida</i>			Normal K = 2,0		1,02	

A massa do béquer com óleo é $(77,53 \pm 1,02)$ g.

✓ Béquer vazio:

número de medições = 10;

média da massa do béquer vazio = 55,71 g;

desvio padrão da massa do béquer vazio = 0,02 g.

A avaliação de incertezas foi realizada de acordo com a tabela 4.3.

Tabela 4.3 Balanço de incertezas – Béquer vazio.

Fontes de Incerteza		Comp. Sist.	Efeitos Aleatórios				
Símbolo	Identificação	Correção (g)	Valor Bruto [g]	Distribuição de Probabilidade	Divisor	Incerteza Padrão (u_i)	Graus de Liberdade (n_i)
u_A	Avaliação Tipo A		0,02	Normal	3,16	0,0048990	9
u_B	Calibração Balança	-0,01	0,01	Normal	2,32	0,0043103	9
$u_{Resol.}$	Resolução Balança		0,01	Retangular	1,73	0,0057735	infinito
C_r	Correção Combinada	-0,01					
u_c	<i>Incerteza Combinada</i>			Normal		0,0087	56,24
$U_{95\%}$	<i>Incerteza Expandida</i>			Normal K = 2,0		0,02	

A massa do béquer vazio é $(55,70 \pm 0,02)$ g.

A massa correspondente ao volume de óleo injetado no béquer é a diferença entre as massas do béquer com óleo e vazio, $(77,53 - 55,70)$ g = 21,83 g.

Sabendo-se que a incerteza combinada da massa do béquer vazio é muito menor que a incerteza combinada da massa do béquer com óleo. A incerteza expandida da massa de óleo é

igual a $\pm 1,02$ g, considerando-se um fator de abrangência ($K=2$). O resultado da medição da massa da amostra de óleo é $(21,83 \pm 1,02)$ g.

✓ Densidade do óleo:

número de medições = 5;

média da densidade do óleo = 0,8691 g/mL;

desvio padrão da densidade do óleo = 0,0002 g/mL.

A avaliação de incertezas foi realizada de acordo com a tabela 4.4.

Tabela 4.4 Balanço de incertezas – Densidade do óleo.

Fontes de Incerteza		Comp. Sist.	Efeitos Aleatórios				
Símbolo	Identificação	Correção [g/mL]	Valor Bruto [g/mL]	Distribuição de Probabilidade	Divisor	Incerteza Padrão (u_i)	Graus de Liberdade (n_i)
u_A	Avaliação Tipo A		0,0002	Normal	2,24	0,0001000	4
u_B	Calibração do Dens.		0,0005	Normal	2	0,0002500	infinito
$u_{Resol.}$	Resolução do Dens.		0,0005	Retangular	1,73	0,0002887	infinito
C_r	Correção Combinada	0					
u_c	<i>Incerteza Combinada</i>			Normal		0,0004	930,96
$U_{95\%}$	<i>Incerteza Expandida</i>			Normal $K = 2,0$		0,0008	

A densidade do óleo é $(0,8691 \pm 0,0008)$ g/mL.

Substituindo-se os valores na equação 4.3, tem-se o volume de óleo injetado pela seringa de vidro graduada:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{21,83}{0,8691} = 25,12 \text{ mL}$$

Sabendo-se que a incerteza combinada da densidade é muito menor que a incerteza combinada da massa do óleo. A incerteza expandida do volume da amostra de óleo é igual a $\pm 1,04$ mL, considerando-se um fator de abrangência ($K=2$). O resultado da medição do volume da amostra de óleo é $(25,12 \pm 1,04)$ mL.

b) Volume da câmara de extração dos gases (Vc)

A incerteza de medição do volume da câmara de extração de gases foi avaliada através da equação 4.3.

A incerteza de medição do volume total da câmara de extração dos gases foi avaliada através da diferença da massa da câmara de extração preenchida com água destilada, densidade $(1,00 \pm 0,01)$ g/mL, e da massa da câmara de extração vazia. Para a determinação das massas foi utilizada uma balança calibrada.

✓ Câmara de extração cheia:

número de medições = 4;

média da massa da câmara com água = 2414,4 g;

desvio padrão da massa da câmara com água = 0,61 g.

A avaliação de incertezas foi realizada com o auxílio da tabela 4.5.

Tabela 4.5 Balanço de incertezas – Câmara de extração de gases (cheia).

Fontes de Incerteza		Comp. Sist.	Efeitos Aleatórios				
Símbolo	Identificação	Correção (g)	Valor Bruto [g]	Distribuição de Probabilidade	Divisor	Incerteza Padrão (u_i)	Graus de Liberdade (n_i)
u_A	Avaliação Tipo A		0,61	Normal	2	0,3027650	3
u_B	Calibração Balança	-0,2	0,10	Normal	2	0,0500000	infinito
$u_{Resol.}$	Resolução Balança		0,10	Retangular	1,73	0,0577350	infinito
C_r	Correção Combinada	-0,2					
u_c	<i>Incerteza Combinada</i>			Normal		0,3122	3,39
$U_{95\%}$	<i>Incerteza Expandida</i>			Normal K = 3,3		1,03	

A massa da câmara cheia é $(2414,20 \pm 1,03)$ g.

✓ Câmara de extração vazia:

número de medições = 4;

média da massa da câmara vazia = 2166,5 g;

desvio padrão da massa da câmara vazia = 0, 1 g.

A avaliação de incertezas foi realizada com o auxílio da tabela 4.6.

Tabela 4.6 Balanço de incertezas – Câmera de extração de gases (vazia).

Fontes de Incerteza		Comp. Sist.	Efeitos Aleatórios				
Símbolo	Identificação	Correção (g)	Valor Bruto [g]	Distribuição de Probabilidade	Divisor	Incerteza Padrão (u_i)	Graus de Liberdade (n_i)
u_A	Avaliação Tipo A		0,10	Normal	2	0,0478714	3
u_B	Calibração Balança	-0,2	0,10	Normal	2	0,0500000	infinito
$u_{Resol.}$	Resolução Balança		0,10	Retangular	1,73	0,0577350	infinito
Cr	Correção Combinada	-0,2					
u_c	<i>Incerteza Combinada</i>			Normal		0,0901	37,67
$U_{95\%}$	<i>Incerteza Expandida</i>			Normal K=	2,1	0,2	

A massa da câmara vazia é $(2166,3 \pm 0,2)$ g.

A massa correspondente ao volume total da câmara de extração é a diferença entre as massas, da câmara cheia e vazia, $(2414,2 - 2166,3)$ g = 247,9 g,

A incerteza padrão combinada da massa de água destilada é dada através da equação 4.4

$$u_c = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2} \quad (4.4)$$

$$u_c = \sqrt{(0,3122)^2 + (0,0901)^2} = 0,326 \text{ g}$$

O número efetivo de graus de liberdade é dado pela equação 4.5.

$$\gamma_{ef} = \frac{(\mu_c)^4}{\frac{(\mu_1)^4}{\gamma_1} + \frac{(\mu_2)^4}{\gamma_2}} \quad (4.5)$$

$$\gamma_{ef} = \frac{(0,326)^4}{\frac{(0,3122)^4}{3,39} + \frac{(0,0901)^4}{37,67}} = 4,03$$

O fator de abrangência (K) para 4,03 graus de liberdade é 2,9. Portanto, a incerteza expandida da massa de água destilada é dada pela equação 4.6.

$$U_{95\%} = \mu_c * K = 0,94 \text{ g} \quad (4.6)$$

O resultado da medição da massa de água destilada é $(247,9 \pm 0,9)$ g.

Substituindo-se os valores, da massa e densidade da água destilada, na equação 4.3, tem-se o volume da câmara de extração dos gases:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{247,9}{1} = 247,9 \text{ mL}$$

Sabendo-se que a incerteza combinada da densidade da água destilada é muito menor que a incerteza combinada da massa da água destilada. A incerteza expandida do volume da câmara de extração de gases é igual a $\pm 0,94$ mL, devido a um fator de abrangência ($K=2,9$) para 4,03 graus de liberdade. O resultado da medição do volume da câmara de extração dos gases é $(247,9 \pm 0,9)$ mL.

c) Concentração do gás padrão (b)

A concentração do gás padrão é informada no cilindro de gás e a incerteza padrão expandida e o fator de abrangência (K) são informados no certificado de calibração do gás padrão, onde:

$$K = 2;$$

$$C = 0,209 \text{ \% mol/mol (2090 ppm);}$$

$$U_b = 0,64\% (u_b = 0,32\%).$$

A incerteza padrão combinada da concentração do gás padrão $u_b = \pm 0,0007 \text{ \% mol/mol}$.

A concentração do gás padrão em percentagem é $(0,2090 \pm 0,0014) \text{ \% mol/mol}$.

Com as componentes de incerteza acima determinadas, pode-se avaliar a incerteza da medição da constante de calibração (N_i), que foi determinada a partir da equação 4.1. Tem-se assim, a equação 4.7 e a equação 4.8:

$$u(N_i) = \sqrt{\left[\frac{\partial N_i}{\partial b} u(b)\right]^2 + \left[\frac{\partial N_i}{\partial V_c} u(V_c)\right]^2 + \left[\frac{\partial N_i}{\partial V_a} u(V_a)\right]^2} \quad (4.7)$$

$$u(Ni) = \sqrt{\left[\frac{(V_c + K_i \cdot V_a) \cdot 10^4}{V_c \cdot V_a} u(b) \right]^2 + \left[-\frac{b \cdot K_i \cdot 10^4}{V_c^2} u(V_c) \right]^2 + \left[-\frac{b \cdot 10^4}{V_a^2} u(V_a) \right]^2} \quad (4.8)$$

Sabendo-se que:

$$V_c = 247,9 \text{ mL} \quad u(V_c) = 0,32 \text{ mL}$$

$$V_a = 25,12 \text{ mL} \quad u(V_a) = 0,52 \text{ mL}$$

$$b = 0,209 \text{ \% mol/mol} \quad u(b) = 0,0007 \text{ \% mol/mol}$$

$$K_i = 0,0558$$

Substituindo-se os dados na equação 4.8 tem-se a incerteza padrão combinada e admitindo-se um fator de abrangência ($K = 2$), tem-se a incerteza padrão expandida da constante de calibração Ni (sensibilidade), respectivamente:

$$u(Ni) = 1,7 \text{ ppm/mL}$$

$$U(Ni) = 3,4 \text{ ppm/mL}$$

A constante de calibração é $(83,7 \pm 3,4) \text{ ppm/mL}$.

Através da figura 4.5 verificam-se as fontes de incerteza de maior contribuição na incerteza padrão combinada total.

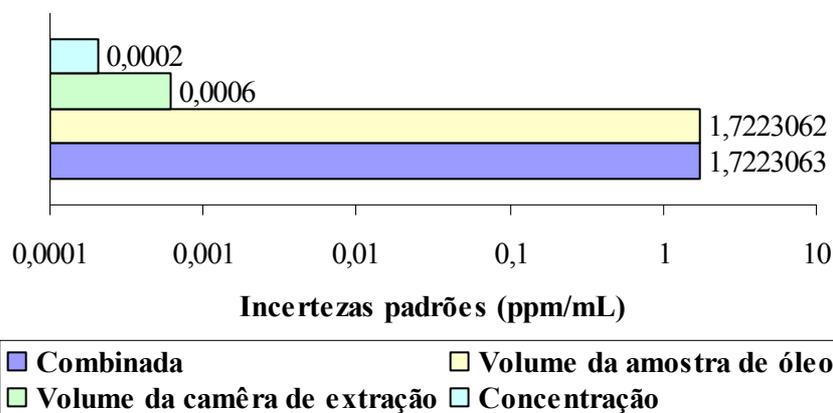


Figura 4.5 Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrões na determinação da constante de calibração.

Fica claro que a principal fonte de incerteza é o volume de óleo (V_a) injetado na

câmara de extração de gás, portanto, para diminuir a incerteza da constante de calibração (Ni), nas condições deste estudo, é possível diminuí-la através de uma seringa com menor resolução.

4.2.3.2 Incerteza da concentração de hidrogênio (C)

A avaliação da incerteza da concentração (C), do hidrogênio (H₂) dissolvido no óleo mineral isolante depende da avaliação das seguintes fontes de incerteza: constante de calibração, volume de gás extraído, resposta do componente e resposta do padrão.

a) Constante de calibração (Ni) - Sensibilidade

A incerteza de medição da constante de calibração (Ni) foi determinada no item 4.1.2.1, onde $u(\text{Ni}) = 1,7 \text{ ppm/mL}$.

b) Volume de gás extraído (Vg)

Em função da impossibilidade de calibração da bureta do extrator, a mesma foi considerada como Classe B (pior Classe), de acordo com a classificação da ASTM E287-02 [49], onde se estima uma incerteza expandida de $\pm 0,04 \text{ mL}$ para uma bureta com volume total de 10 mL. Considerando o fator de abrangência ($K = 2$) e a distribuição de probabilidade retangular, tem-se a seguinte incerteza padrão.

$$u_{Vg} = \frac{0,04}{2 \cdot \sqrt{3}} = 0,012 \text{ mL}$$

c) Resposta do componente (Ri)

A avaliação da incerteza da resposta do componente (Ri), área da amostra, é estimada através da determinação da repetitividade da área gerada por três amostras ($n = 3$) de um mesmo óleo. Obteve-se o seguinte resultado:

$$u_{Ri} = \frac{1234}{\sqrt{1}} = 1234 \text{ (unidade de área)}$$

d) Resposta do padrão (Rp)

A avaliação da incerteza da resposta do padrão (Rp), área do padrão, é estimada através da determinação da repetitividade da área gerada por sete amostras (n = 7) do gás padrão. Obteve-se o seguinte resultado:

$$u_{Rp} = \frac{578,87}{\sqrt{1}} = 578,87 \text{ (unidade de área)}$$

Com as componentes de incerteza, acima determinadas, pode-se avaliar a incerteza da medição da concentração de hidrogênio $C_{(H_2)}$, que foi determinada a partir da equação 4.2, consideram-se as incertezas da resposta do componente (Ri) e a resposta do padrão (Rp) como sendo dependentes, pois foram determinadas no mesmo instrumento de medição. Assim têm-se a equação 4.9 e a equação 4.10:

$$u(C_{H_2}) = \sqrt{\left[\frac{\partial C}{\partial Ni} u(Ni)\right]^2 + \left[\frac{\partial C}{\partial Vg} u(Vg)\right]^2 + \left[\frac{\partial C}{\partial Ri} u(Ri) + \frac{\partial C}{\partial Rp} u(Rp)\right]^2} \quad (4.9)$$

$$u(C_{H_2}) = \sqrt{\left[\frac{Vg \cdot Ri}{Rp} u(Ni)\right]^2 + \left[\frac{Ni \cdot Ri}{Rp} u(Vg)\right]^2 + \left[\frac{Ni \cdot Vg}{Rp} u(Ri) + \frac{Ni \cdot Vg \cdot Ri}{Rp^2} u(Rp)\right]^2} \quad (4.10)$$

Por exemplo, sabendo-se que:

$$Ni = 83,7 \text{ ppm/mL}$$

$$u_{Ni} = 1,7 \text{ ppm/mL}$$

$$Vg = 2,90 \text{ mL}$$

$$u_{Vg} = 0,01 \text{ mL}$$

$$Ri = 282723 \text{ (unidade de área)}$$

$$u_{Ri} = 1234 \text{ (unidade de área)}$$

$$Rp = 38324 \text{ (unidade de área)}$$

$$u_{Rp} = 578,87 \text{ (unidade de área)}$$

Substituindo-se os dados na equação 4.10 têm-se a incerteza padrão combinada da concentração de hidrogênio:

$$u(C_{H_2}) = 47 \text{ ppm}$$

Admitindo-se um fator de abrangência (K = 2), têm-se a incerteza padrão expandida:

$$U(C_{H_2}) = 94 \text{ ppm.}$$

O resultado da medição da concentração de hidrogênio dissolvido no óleo mineral isolante é: $C_{(H_2)} = (1790 \pm 94)$ ppm.

Através da figura 4.6 verificam-se as fontes de incerteza de maior contribuição na incerteza padrão combinada total.

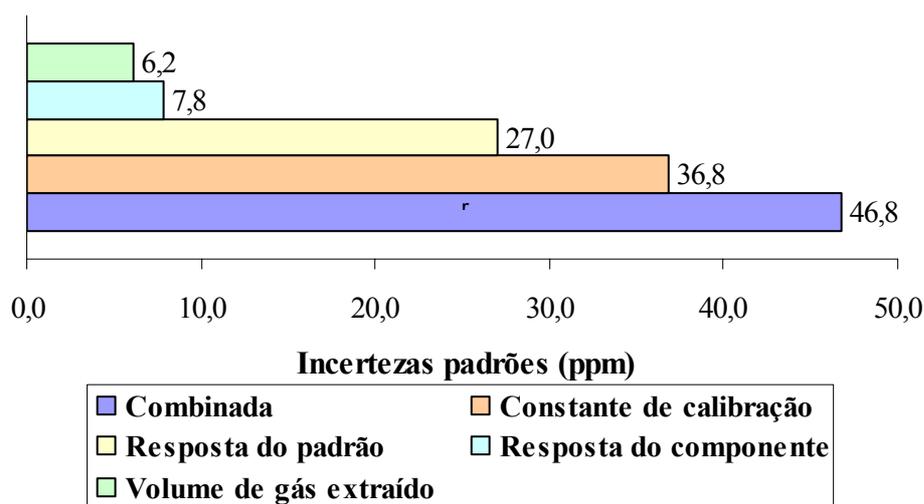


Figura 4.6 Diagrama de Pareto das contribuições das incertezas padrões na determinação da concentração de hidrogênio.

Fica claro que a principal fonte de incerteza é a constante de calibração (Ni), portanto, para diminuir a incerteza da concentração de hidrogênio, nas condições deste estudo, é necessário diminuí-la.

No próximo capítulo, será apresentado a escolha de um sistema de medição *on-line* para a medição de gás dissolvido em óleo mineral isolante bem como serão apresentados os resultados dos ensaios realizados para a verificação da viabilidade técnica da utilização desse sistema, como sistema de medição otimizado, para a medição de diferentes óleos com concentrações de hidrogênio distintas utilizando a cromatografia em fase gasosa como referência das medições.

5. AVALIAÇÃO METROLÓGICA DO SISTEMA DE MONITORAMENTO OTIMIZADO DE GÁS DISSOLVIDO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

5.1 Escolha do sistema de medição

O primeiro ponto a ser vencido foi a falta de informações. A existência de sistemas de medição para monitoramento remoto da concentração de gases combustíveis dissolvidos em óleos mineral isolante já ultrapassa algumas décadas, mas não há na Celesc experiência com esse tipo de equipamento. Por outro lado, uma busca na Internet revela alguns novos sistemas de medição adequados para monitoração *on-line* em campo.

O projeto iniciou com uma extensa busca visando caracterizar o mercado existente e colher experiências de outras organizações que já tenham utilizado sistemas desta natureza. Essas informações foram importantes para a elaboração de uma matriz de decisão onde foram avaliadas: características metrológicas, unidade eletrônica, software, integração com sistemas existentes, custo entre outros, (Figura 5.1). No anexo B é apresentada a matriz de decisão completa.

Convênio Celesc - UFSC Pós MCI - Labmetro			MATRIZ DE DECISÃO					
RESUMO			Alternativas					
			GE - Syprotec Hydran 201 R			Morgan Schaffer Systems Calisto		
Características	Peso %	Peso	Informações	%	Pontos	Informações	%	Pontos
1.Metrológicas	26,8	210	Percentual atingido	76%	1600		68%	1420
2.Unidade Eletrônica	17,9	140	Percentual atingido	78%	1090		57%	800
3.Software	9,4	74	Percentual atingido	68%	502		60%	442
4.Integração	6,4	50	Percentual atingido	70%	350		50%	250
5.Custo	25,5	200	Percentual atingido	100%	2000		60%	1200
6.Outros	14,0	110	Percentual atingido	80%	880		72%	790
Soma		784	Total de Pontos		6422			4902
Porcentagem		100	Hydran 201 R		81,9%	Calisto		62,5%
Modelo Escolhido: Hydran 201 R								

Figura 5.1 Matriz de decisão resumida.

Com base neste levantamento, o sistema de medição selecionado e adquirido, para utilização no projeto, foi o sistema Hydran 201R fabricado por General Electric Company (GE).

5.2 Sistema Hydran 201R

O sistema Hydran 201R é um equipamento desenvolvido para a monitoração contínua e *on-line* de gases dissolvidos em óleo mineral isolante utilizado em transformadores e aparelhagens de alta tensão. Também disponibiliza as taxas de evolução, diária e mensal, da concentração dos gases dissolvidos. Tem como princípio de operação a extração dos gases dissolvidos no óleo através de uma membrana permeável e um sensor de gás [51].

Os gases detectados são:

- ✓ hidrogênio (H_2);
- ✓ monóxido de carbono (CO);
- ✓ acetileno (C_2H_2);
- ✓ etileno (C_2H_4).

O sistema Hydran 201R é composto por dois módulos: Transmissor Inteligente Hydran 201 Ti e Controlador de Comunicação Hydran 201 Ci-1. (Figura 5.2).



Figura 5.2 Sistema Hydran 201R [50].

5.2.1. Transmissor Inteligente - Hydran 201 Ti

O transmissor inteligente é um invólucro cilíndrico, controlado termicamente,

instalado no transformador a ser monitorado. Esse módulo é responsável pela medição da concentração dos gases dissolvidos no óleo mineral isolante. É provido de um adaptador para a conexão direta na válvula do transformador e consiste em: uma câmara contendo o sistema de extração e detecção de gases (membrana e sensor); uma válvula de desaeração e amostragem de óleo; equalizador de pressão e uma placa (PCI) contendo as entradas e saídas para conexão com o módulo controlador, Hydran 201 Ci-1 (Figura 5.3) [51].

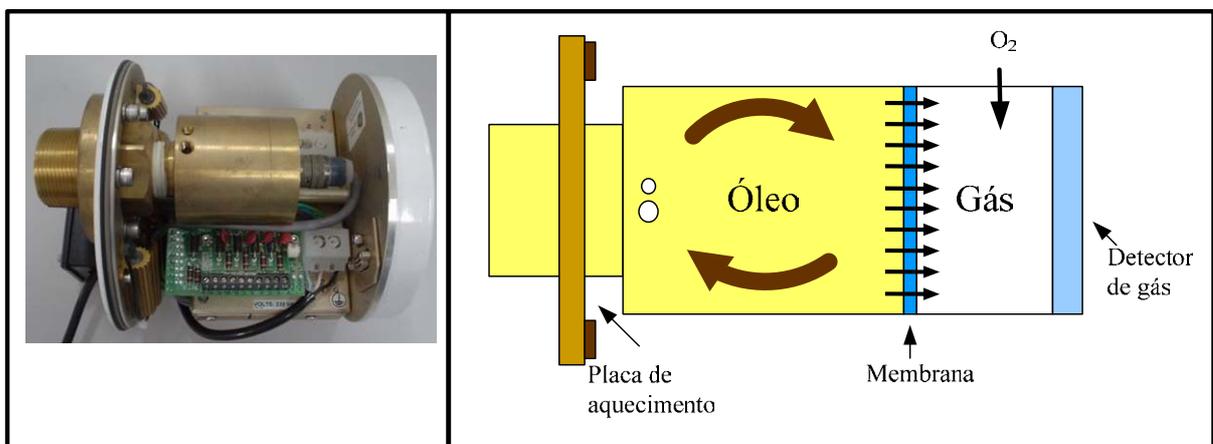


Figura 5.3 Principais componentes do Transmissor Inteligente - Hydran 201 Ti.

Os gases dissolvidos no óleo são extraídos através de uma membrana permeável e entram em contato com um sensor eletroquímico de gases onde, ao se combinarem com oxigênio, produzem um sinal elétrico proporcional à rapidez da reação de oxidação do gás. Quanto maior o tempo da reação, maior a quantidade de gases dissolvidos no óleo [51].

O Hydran 201 Ti não discrimina, separadamente, a concentração de cada gás dissolvido no óleo, mas sim a concentração total dos gases presentes. Os gases são detectados nas seguintes proporções:

- ✓ hidrogênio (H_2) - 100%;
- ✓ monóxido de carbono (CO) - 18%;
- ✓ acetileno (C_2H_2) - 8%;
- ✓ etileno (C_2H_4) - 1,5%;

A análise de gás dissolvido em óleo mineral isolante (DGA) é o método de referência

para determinar a concentração dos gases dissolvidos no óleo e, nos reportará as quantidades individuais de todos os gases presentes na amostra. Já, a indicação do Hydran 201 Ti é uma resposta composta da concentração dos quatro gases detectados.

Os resultados das análises de gás dissolvido em óleo são comparados com as indicações do Hydran 201 Ti através da equação 5.1 [51].

$$Indicação_{Hydran201Ti} = [H_2] + 18\%[CO] + 8\%[C_2H_2] + 1,5\%[C_2H_4] \quad (5.1)$$

onde: H₂ - concentração de hidrogênio;

CO - concentração de monóxido de carbono;

C₂H₂ - concentração de acetileno;

C₂H₄ - concentração de etileno.

Alguns exemplos de indicação do Hydran 201 Ti são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Exemplos de indicação do Hydran 201 Ti.

Análise de Gás Dissolvido (cromatografia)				Indicação do Hydran 201 Ti (ppm)
Hidrogênio (H ₂) (ppm)	Monóxido de Carbono (CO) (ppm)	Acetileno (C ₂ H ₂) (ppm)	Etileno (C ₂ H ₄) (ppm)	
100	0	0	0	100
100	1000	0	0	280
100	100	0	0	118
100	100	50	0	122
100	100	50	200	125

5.2.2. Controlador de Comunicação - Hydran 201 Ci-1

É a unidade de comunicação utilizada para monitorar um Hydran 201 Ti e ponto de acesso para uma rede de Hydran 201 Ti via porta de comunicação RS-232, tanto localmente ou através de um modem. É constituído de uma caixa metálica que contém uma placa eletrônica digital responsável pelo gerenciamento da comunicação. Ele apresenta um *display* com a indicação da concentração dos gases dissolvidos no óleo, indicadores de alarmes e

saídas analógicas (Figura 5.4) [51].



Figura 5.4 Controlador de Comunicação – hydran 201 Ci-1.

5.2.3. Software Hydran Host

O software proporciona uma interface entre um ou mais sistemas Hydran 201R a um computador, realizando quatro operações básicas (Figura 5.5) [51]:

- ✓ monitoramento contínuo e indicação de alarmes;
- ✓ indicação em tempo real da concentração de gás dissolvido em óleo de um transformador;
- ✓ histórico dos dados coletados;
- ✓ configuração de parâmetros de funcionamento do Hydran 201R.



Figura 5.5 Tela principal do Software Hydran Host.

A tabela 5.2 apresenta mais detalhes das características do sistema Hydran 201 R.

Tabela 5.2 Características principais do Hydran 201R.

Faixa de medição:	(0 a 2000) ppm (volume/volume, H ₂ equivalente).
Incerteza de medição:	± 10% da leitura, ± 25 ppm para Hidrogênio.
Identificação do H ₂ :	Leitura = 100% de concentração.
Identificação do CO:	Leitura = 18% ± 3% de concentração.
Identificação do C ₂ H ₂ :	Leitura = 8% ± 2% de concentração.
Identificação do C ₂ H ₄ :	Leitura = 1,5% ± 0,5% de concentração.
Resolução:	1 ppm (1 µmol/mol).
Tempo de resposta:	10 minutos (para uma variação de 90%).
Saída analógica:	(0 a 1) mA, 2 V no máximo.
Opção de saída:	Disponível (4 a 20) mA, 10 V no máximo.
Temperatura do óleo:	(-50 a +55) °C.
Pressão de óleo:	(0 a 700) kPa
Porta de comunicação:	RS 232 (DB-9) permite comunicação serial com computador local (ou com computador remoto via modem).

Fonte: Manual Hydran 201R [51].

5.3 Avaliação metrológica

A avaliação metrológica do sistema Hydran 201R foi realizada comparando-se os resultados de medição indicados pelo sistema Hydran 201R com os resultados de medição indicados pelo cromatógrafo, que neste estudo foi utilizado como referência.

As principais fontes de incerteza, relacionadas neste estudo, do sistema Hydran 201R estão apresentadas na figura 5.6.

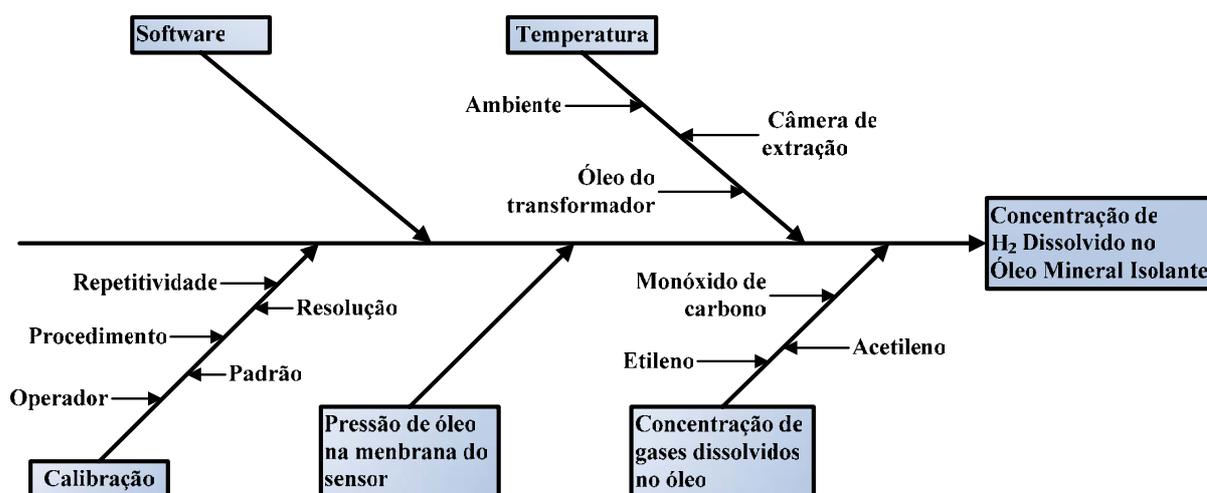


Figura 5.6 Principais fontes de incerteza do sistema Hydran 201R.

Devido a dificuldades técnicas não foi possível quantificar cada uma das fontes de incerteza envolvidas na medição da concentração de gases dissolvidos em óleo. Foi então

atribuída, ao sistema Hydran 201R, a incerteza de medição indicada pelo fabricante, que é de $\pm 10\%$ da leitura ± 25 ppm para hidrogênio [51].

Para a avaliação metrológica do Hydran 201R foi projetada e construída uma bancada de ensaios, constituída de tanques com óleo contendo concentrações diferentes de gases dissolvidos.

Com a bancada de ensaio projetada e montada foi possível avaliar, tecnicamente, o Hydran 201R. A bancada foi montada na planta da Celesc localizada no município de Palhoça, devido à proximidade com o Laboratório de Análise Físico-química da empresa, cujos serviços, de cromatografia em fase gasosa, foram requisitados freqüentemente para avaliação das concentrações de gás presente no óleo isolante em ensaio.

A bancada é composta de três tanques com óleo, sendo que um tanque contém óleo não contaminado, Óleo Limpo, e os outros dois tanques contém óleo contaminado com gases, em concentrações diferentes, Óleo Médio e Óleo Sujo, respectivamente.

A simulação do funcionamento real do sistema para monitoração *on-line* de vários transformadores foi caracterizada através da bancada de ensaios, (Figura 5.7), e, com base nos resultados, e nas características operacionais do Hydran 201R, foi avaliada a viabilidade técnica da utilização deste tipo de sistema para monitoração dos transformadores.



Figura 5.7 Vista geral da bancada de ensaio.

A figura 5.8 apresenta detalhes da operação das válvulas A, B e C, pontos onde são retiradas as amostras de óleo dos tanques: Óleo Limpo, Óleo Médio e Óleo Sujo, respectivamente.

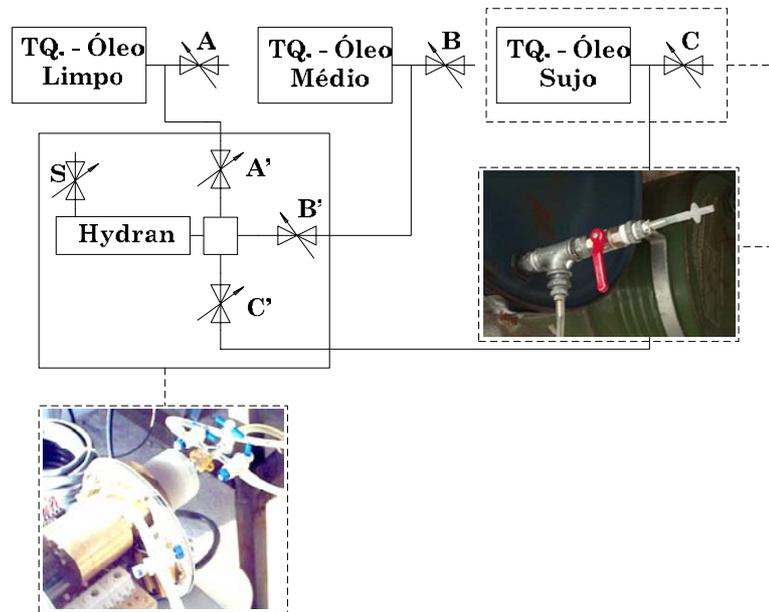


Figura 5.8 Esquema funcional da bancada de ensaios.

As válvulas A', B' e C', são responsáveis pelo controle do óleo que está disponível no sistema. A válvula S é o ponto de retirada de amostra de óleo no Hydran 201R. A bancada foi projetada com alguns componentes transparentes, vidro e mangueira de silicone, permitindo assim, uma melhor visualização do escoamento do óleo isolante.

Para que o sistema de medição, Hydran 201R, cumprisse com as exigências do projeto, monitoração *on-line* de múltiplos transformadores, era necessária a verificação de fatores, tais como:

- ✓ homogeneidade da amostra, ou seja, se as características do óleo em contato com Hydran 201R são as mesmas do óleo que está no interior do transformador;
- ✓ resposta metrológica do Hydran 201R quando em contato com óleos com diferentes concentrações de hidrogênio, passar de um óleo desgaseificado (óleo limpo) para um óleo contaminado ou vice-versa;

- ✓ qualidade dos resultados das medições das concentrações de hidrogênio realizadas com o Hydran 201R, através da comparação com os resultados obtidos pela cromatografia em fase gasosa.

5.3.1. Avaliação da homogeneidade da amostra

Comparou-se, através da análise cromatográfica, a concentração de gases nas amostras de óleo retiradas diretamente dos tanques (pontos A, B e C), com a concentração de gases das amostras retiradas no ponto S, (Figura 5.8). Assim, se os resultados forem semelhantes, significa que o óleo que está circulando pelo Hydran 201R é representativo do óleo armazenado no respectivo tanque.

Foram realizados ensaios, onde o sistema ora era preenchido pelo óleo armazenado no tanque Óleo Limpo, Óleo Médio ou Óleo Sujo. Após o preenchimento do sistema com um determinado tipo de óleo, retirou-se amostras nos pontos A, B ou C, conforme o óleo que estava no interior do Hydran 201R, e comparava-se com amostras retiradas no ponto S. O objetivo principal desse procedimento é verificar o volume de óleo necessário para que o óleo que estiver presente no Hydran 201R seja representativo do óleo presente no reservatório cuja válvula esteja aberta. Além disso, visava-se avaliar a eficiência da limpeza do interior do Hydran 201R com a alternância da passagem de óleo contaminado e não contaminado para garantir a limpeza do sistema após a análise de cada tipo de óleo (limpo, médio e sujo).

Foi, então, desenvolvido o seguinte procedimento de ensaio:

- ✓ abrir válvula A' para preencher o sistema com óleo limpo;
- ✓ abrir válvula S para purgar o sistema retirando as bolhas de ar atmosférico;
- ✓ retirar uma amostra de óleo no tanque óleo limpo, ponto A;
- ✓ retirar uma amostra no Hydran 201R, ponto S;
- ✓ fechar válvula A' do óleo limpo;
- ✓ abrir válvula B' do óleo médio;

- ✓ abrir válvula S e purgar um volume de 200 mL;
- ✓ retirar uma amostra de óleo no tanque óleo médio, ponto B;
- ✓ retirar uma amostra no Hydran 201R, ponto S;
- ✓ fechar válvula B' do óleo médio;
- ✓ abrir válvula C' do óleo sujo;
- ✓ abrir válvula S e purgar um volume de 200 mL;
- ✓ retirar uma amostra de óleo no tanque sujo, ponto C;
- ✓ retirar uma amostra no Hydran 201R, ponto S;
- ✓ fechar válvula C' do óleo sujo;
- ✓ abrir válvula B' do óleo médio;
- ✓ abrir válvula S e purgar um volume de 200 mL de óleo;
- ✓ retirar uma amostra de óleo no tanque médio, ponto B;
- ✓ retirar uma amostra no Hydran 201R, ponto S;
- ✓ fechar válvula B' do óleo médio;
- ✓ abrir válvula A' do óleo limpo;
- ✓ abrir válvula S e purgar um volume de 200 mL;
- ✓ retirar uma amostra de óleo no tanque limpo, ponto A;
- ✓ retirar uma amostra no Hydran 201R, ponto S;
- ✓ fechar válvula A' do óleo limpo;
- ✓ enviar amostras para análise cromatográfica para determinação das concentrações dos gases dissolvidos no óleo.

Foram obtidos os seguintes resultados, conforme a tabela 5.3 e a figura 5.9, com concentrações, em ppm (volume/volume), de gases dissolvidos nas amostras de óleo.

Tabela 5.3 Dados comparativos das concentrações (ppm) de gases dissolvidos no óleo, amostras retiradas no tanque e no Hydran 201R.

Amostra	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂
Tq. Limpo	0,00	0,29	1,50	336,93	0,02	0,00	0,03
Hydran Limpo	0,00	0,35	2,00	326,96	0,03	0,00	0,02
Tq. Médio	357,8	0,23	3,11	297,86	0,27	0,00	3,08
Hydran Médio	360,1	0,28	3,12	288,27	0,30	0,00	2,90
Tq. Sujo	1356,3	0,65	11,36	316,65	3,91	0,00	42,65
Hydran Sujo	1278,7	0,59	16,12	377,69	4,60	0,00	48,42
Tq. Médio	351,6	0,38	6,31	320,25	0,47	0,00	4,71
Hydran Médio	341,9	0,43	8,29	349,10	0,39	0,00	3,38
Tq. Limpo	0,00	0,40	2,19	359,43	0,04	0,00	0,16
Hydran Limpo	0,00	0,48	2,06	366,77	0,09	0,00	0,19

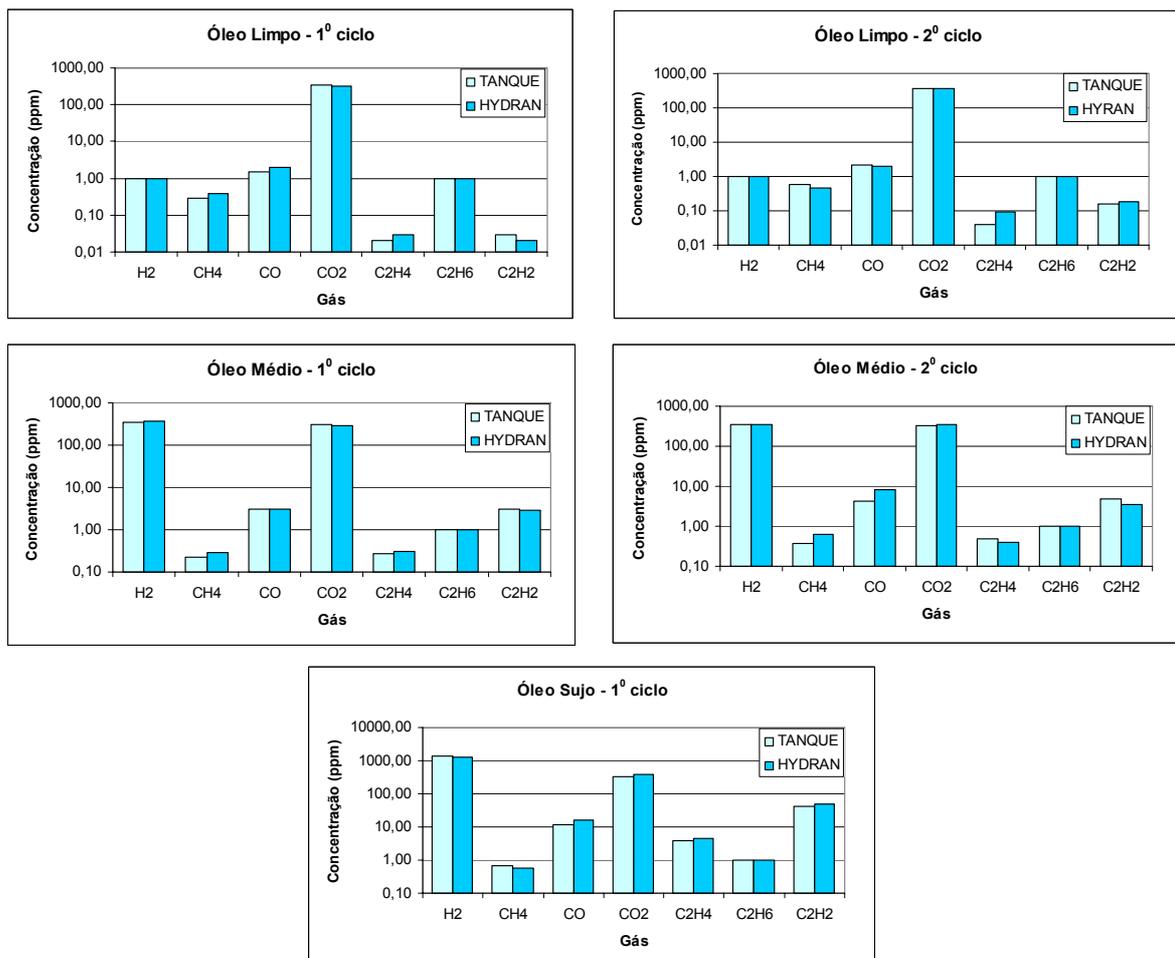


Figura 5.9 Gráficos comparativos das concentrações dos gases dissolvidos no óleo. Amostras retiradas no tanque e no Hydran 201R.

A figura 5.10 apresenta os resultados das concentrações de hidrogênio, (Tabela 5.3), com suas respectivas incertezas.

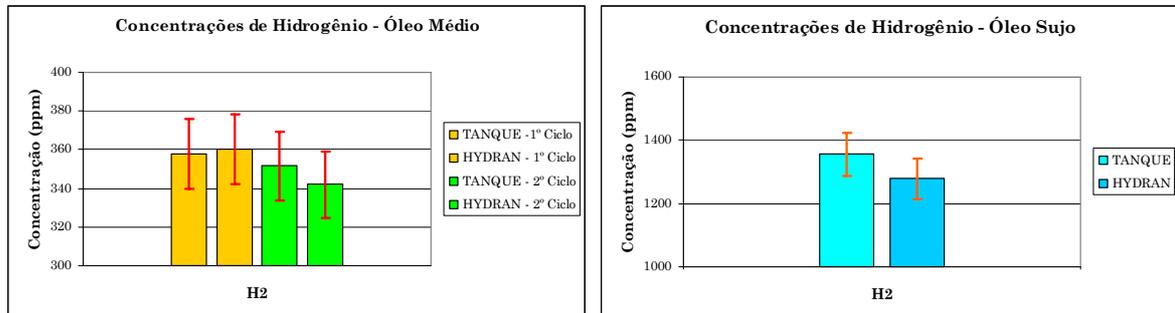


Figura 5.10 Gráfico comparativo das concentrações de hidrogênio, com suas respectivas incertezas, dissolvido no óleo. Amostras retiradas no tanque e no Hydran 201R.

Através dos resultados observados nos ensaios, verificou-se a eficiência da limpeza do sistema, ou seja, o óleo presente no interior do sistema contém uma concentração de gás dissolvido semelhante à concentração de gás dissolvido do respectivo óleo armazenado no respectivo tanque.

5.3.2. Resposta à troca de óleo

O projeto exigia que o sistema de medição fosse capaz de medir a concentração dos gases, dissolvidos no óleo, em mais de um transformador, ou seja, a multiplexação do sistema. Para avaliar esta condição, foi realizado um ensaio que consistiu basicamente em preencher o sistema com óleo e, através da utilização das válvulas presentes na bancada, simular a troca de transformador através da troca de Óleo Sujo para Óleo Limpo e vice-versa, já que é a situação mais crítica de operação.

Executou-se, então, o ensaio, cujo procedimento está descrito a seguir:

- ✓ abrir válvula C' para preencher o sistema com óleo sujo;
- ✓ abrir válvula S para purgar o sistema retirando as bolhas de ar atmosférico;
- ✓ estabilizar indicação do Hydran 201R;
- ✓ retirar uma amostra de óleo no Hydran 201R;
- ✓ fechar válvula C' do óleo sujo;

- ✓ abrir válvula A' do óleo limpo;
- ✓ abrir válvula S e purgar um volume de 200 mL;
- ✓ estabilizar indicação do Hydran 201R;
- ✓ retirar uma amostra de óleo no Hydran 201R;
- ✓ fechar válvula A' do óleo limpo;
- ✓ abrir válvula C' do óleo sujo;
- ✓ abrir válvula S e purgar um volume de 200 mL;
- ✓ estabilizar indicação do Hydran 201R.

As concentrações de hidrogênio dissolvido no óleo das amostras são:

- ✓ óleo limpo igual 0 (zero) ppm;
- ✓ óleo sujo igual a $(203,8 \pm 10,1)$ ppm.

Com o resultado obtido no ensaio, (Figura 5.11), ficou claro que o Hydran 201R reconheceu e respondeu a troca de óleo sujo para o óleo limpo e vice versa.

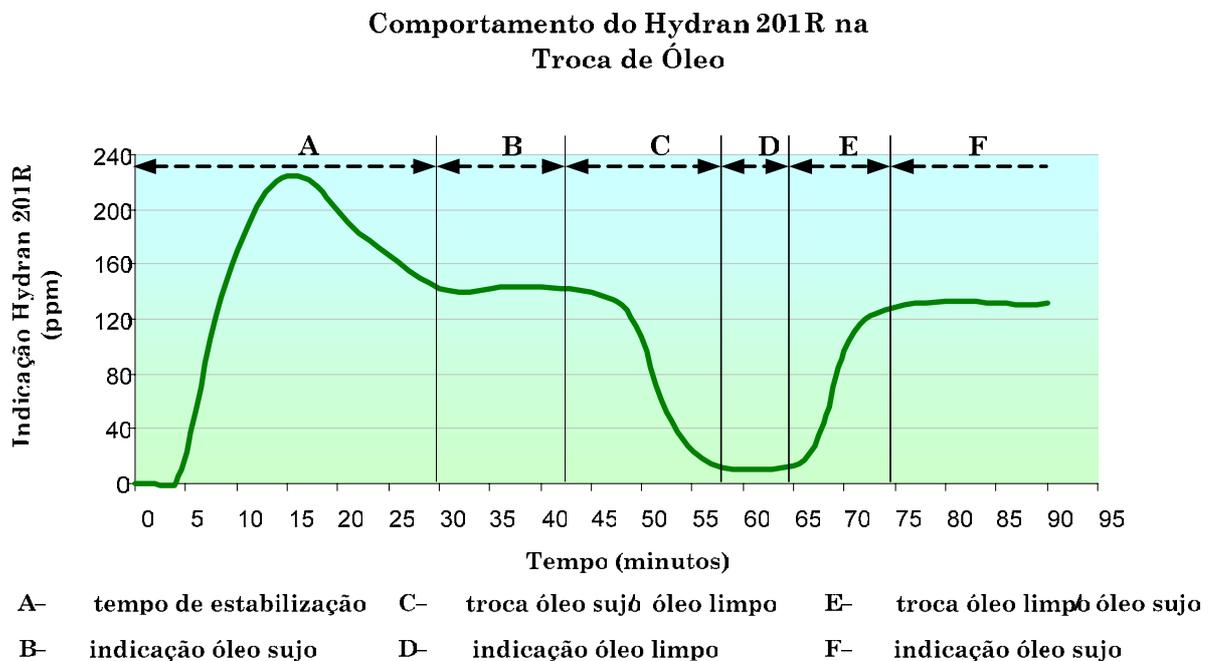


Figura 5.11 Comportamento do Hydran 201R na passagem de óleo sujo - limpo - sujo.

5.3.3. Comparação com a cromatografia em fase gasosa

Os resultados das medições da concentração de hidrogênio dissolvido em óleo, indicados pela cromatografia em fase gasosa, permitiram avaliar a qualidade dos dados coletados pelo Hydran 201R. Através da comparação dos resultados da medição da cromatografia em fase gasosa (referência) com o resultado de medição do Hydran 201R.

Para essa avaliação, o sistema era preenchido com óleo contendo diferentes concentrações de hidrogênio e seguindo-se o seguinte procedimento de ensaio:

- ✓ abrir válvula C' para preencher o sistema com óleo contaminado;
- ✓ abrir válvula S para purgar o sistema retirando as bolhas de ar atmosférico;
- ✓ estabilizar indicação do Hydran 201R;
- ✓ fazer leitura do Hydran 201R;
- ✓ retirar uma amostra de óleo do Hydran 201R;
- ✓ enviar amostra para cromatografia;
- ✓ comparar os resultados da medição, do Hydran 201R com a cromatografia.

Com os resultados obtidos fez-se a comparação entre os resultados de medição do Hydran 201R com os resultados de medição da análise cromatográfica, (Figura 5.12).

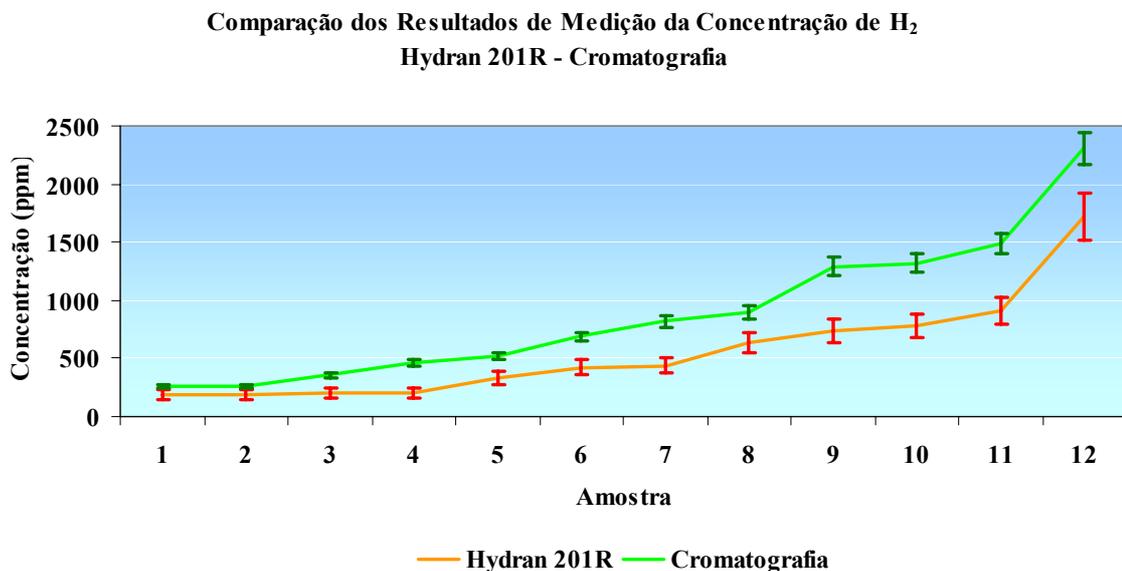


Figura 5.12 Comparação entre os resultados da medição do Hydran 201R e da análise cromatográfica.

Os resultados apresentados na figura 5.12 indicam que existe um comportamento muito parecido entre os dois sistemas de medição, ou seja, os sistemas respondem da mesma forma ao mesmo estímulo. O comportamento dos sistemas sugerem a presença de um erro sistemático nos resultados das medições em função da diferença da eficiência dos processos de extração dos gases dissolvidos no óleo isolante. Para uma avaliação mais aprofundada desse erro sistemático seria necessário um padrão de óleo. Entretanto, durante o projeto não foi possível adquiri-lo a tempo da realização dos ensaios.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os diversos capítulos deste trabalho apresentaram, segundo suas respectivas abordagens, discussões a respeito da técnica de medição da concentração de hidrogênio dissolvido em óleo mineral isolante. Os itens que seguem reúnem as principais conclusões deste estudo, de modo estruturado segundo os aspectos gerais, limitações e sugestões.

a) Comentários Gerais

- ✓ o projeto, construção e validação de uma bancada experimental para avaliação do desempenho do sistema de medição da concentração de hidrogênio dissolvido em óleo mineral isolante se mostraram adequadas para a proposta deste estudo;
- ✓ o sistema de medição é capaz de disponibilizar amostras homogêneas e representativas do óleo em estudo;
- ✓ a avaliação metrológica e operacional do sistema de medição desenvolvido quanto à sua adequabilidade para a monitoração de vários transformadores, foi positiva, pois o sistema é capaz de identificar a troca de óleos, contaminado (sujo) para não contaminado (limpo) e vice-versa;
- ✓ observou-se um comportamento similar entre os resultados obtidos com o sistema de medição otimizado e os resultados obtidos com a cromatografia em fase gasosa;
- ✓ através dos dados analisados neste estudo, verificou-se que a incerteza de medição da concentração de hidrogênio dissolvido em óleo mineral isolante é da ordem de $\pm 5\%$ e a fonte de incerteza que mais contribui é a fonte relacionada à constante de calibração;
- ✓ a fonte de incerteza de medição que mais influencia o resultado da medição da constante de calibração é o volume de óleo injetado na câmara de extração de gás devido a resolução da seringa.

b) Limitações

- ✓ na extração de gases, não estão sendo consideradas as incertezas de medição referentes ao vácuo no interior da câmara de extração, a pressão exercida pela coluna de mercúrio ao gás extraído e o tempo de vácuo necessário para a desgaseificação do óleo devido ao fato dos respectivos instrumentos não estarem calibrados;
- ✓ o sistema de cromatografia é calibrado somente em um ponto, sendo necessária a extrapolação dos resultados para pontos com maior concentração de gás;
- ✓ o coeficiente de solubilidade de Ostwald (K_i) foi considerado como sendo uma constante na avaliação da incerteza de medição do processo de cromatografia em fase gasosa;
- ✓ devido à indisponibilidade de um óleo padrão não foi possível determinar o erro sistemático de cada um dos sistemas de medição estudados;
- ✓ nos ensaios com os tanques contendo óleo com diferentes concentrações de hidrogênio, simulando o chaveamento de um transformador para o outro, (Figura 5.11), é necessário que se faça entre a troca de tanques contaminados uma limpeza do sistema de medição com um óleo não contaminado, isto é, óleo limpo;
- ✓ o tempo necessário para se obter um resultado de medição confiável da concentração de hidrogênio dissolvido em óleo mineral isolante, após uma troca de óleo com concentrações de hidrogênio distintas, é da ordem de 15 minutos.

c) Sugestões

- ✓ com base nos resultados levantados neste estudo é recomendado que um protótipo do sistema estudado e desenvolvido seja instalado em uma subestação para a monitoração de vários transformadores. A avaliação experimental permitirá avaliar o comportamento real do sistema, onde várias condições de operação poderão ser simuladas e o desempenho verificado e, se pertinente, as condições de uso favoráveis e desfavoráveis serão determinadas, bem como sua incerteza de medição. Com os resultados e as características

operacionais do sistema de campo, poderá ser avaliada a viabilidade técnica da utilização deste tipo de sistema para monitoração on-line de transformadores nas subestações;

- ✓ avaliar as incertezas de medição das concentrações dos demais gases, dissolvidos no óleo mineral isolante, capazes de serem identificados no processo de cromatografia em fase gasosa;
- ✓ avaliar o rendimento e as incertezas de medição do processo de extração de gás dissolvido em óleo mineral isolante;
- ✓ desenvolvimento de um padrão de óleo mineral isolante, contendo concentrações conhecidas dos gases de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TOLEDO, A. P. de **Linhas e Sistemas de Transmissão (RF-AF)**. Editora McGraw Hill do Brasil, São Paulo, 1978.
- [2] MARTIGNONI, A. **Transformadores**. 1. ed. Globo, Rio de Janeiro, 1973.
- [3] SIEMENS LTDA. **Transformadores TUSA**. Jundiaí, 2003. 1 CD-ROM. Catálogo.
- [4] BIANCHI, PAULO R. **Caracterização do Envelhecimento de Transformadores de Potência: Análise Comparativa**. Florianópolis, 2000, 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Federal de Santa Catarina.
- [5] SHENOY, . In Cigré, 1992 Sessions, 1992. **Anais...**
- [6] GRAINE, L., FLETCHER, P., ROHSLER, H. et al. **Lifetime Assessment and Updating of Substations** – 23-101. In Cigré, 1994 Sessions, 1994. Paris. **Anais...6.p.**
- [7] LOH CHIANG TOW, bacheor of engineering thesis **Diagnostis of Aged Transformers Using Polarization and Depolarization Current Measurement Method**. Departament of Electrical and Computer Engineering, the University of Queensland, 2000.
- [8] MILASCH, M. **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**. São Paulo, Edgard Blücher, 1984.
- [9] VIEIRA, C. L. C., MATTOS, J. M. **Manutenção de Transformador de Força**. Apostila de curso Engelma (Engenharia Elétrica de Manutenção Ltda., 1990.

- [10] BASSETTO FILHO, A. **Estudo Químico de Óleos Isolantes Elétricos por Cromatografia, Extração com Fluido Supercrítico e Degradação Radiolítica.** São Carlos, 1998, 231 p. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.
- [11] DHIBA, D. **Étude du vieillissement de l'isolation Papier/huile dans les Transformateurs de Puissance: Influence des Inhibiteurs d'Oxydation.** Toulouse, 1995. 216p. Tese (Doutorado) - Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [12] CLARK, F.M. **Insulating materials for design and engineering practice.** New York, John Wiley, 1962. 1217 p.
- [13] WILSON, A. C. M. **Insulate Liquids: Their uses manufacture and properties.** IEEE, New York and UK, 1980.
- [14] LIPSHTEIN, R. A.; SHAKHNOVISH, M. I. **Transformer Oil.** 2 ed. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1970.
- [15] NEPOMUCENO, L X. **Técnicas de Manutenção Preditiva, V.2.** São Paulo, Edgard Blücher, 1999.
- [16] WPA CONSULTORIA E REPRESENTAÇÕES . **Isolantes Líquidos.** Apostila de Curso, 1994.
- [17] DIOGO, A. C. T. et al. **DIAGNOSE DO ESTADO DA ISOLAÇÃO SÓLIDA DE TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA ATRAVÉS DO ENSAIO DE ÍNDICE DE POLARIZAÇÃO (RVM).** Disponível em: <http://www.cteep.com.br/informacoes/centro_inf_ref/congre_semi/sims/Seminario.htm> Acesso em: 23/06/2004.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10576:** guia para acompanhamento de óleo mineral isolante de equipamentos elétricos. Rio de Janeiro, 1988.

- [19] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6869**: líquidos isolantes elétricos: determinação da rigidez dielétrica (eletrodos de disco). Rio de Janeiro, 1989.
- [20] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14248**: produtos de petróleo: determinação do número de acidez e de basicidade - método do indicador. Rio de Janeiro, 2004.
- [21] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6234**: óleo-água: determinação de tensão interfacial. Rio de Janeiro, 1965.
- [22] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12133 MB 3474**: líquidos isolantes elétricos: determinação de fator de perdas dielétricas e da permissividade relativa (constante dielétrica). Rio de Janeiro, 1991.
- [23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6234**: óleo-água: determinação de tensão interfacial. Rio de Janeiro, 1965.
- [24] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14483**: produtos de petróleo: determinação da cor - método do calorímetro ASTM. Rio de Janeiro, 2000.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**: petróleo e produtos de petróleo: determinação da massa específica, densidade relativa e °API - método do densímetro. Rio de Janeiro, 2001.
- [26] BRASTRAFO DO BRASIL **Serviços em Transformadores**. Disponível em: <<http://www.brastrafo.com.br/laboratorio.php>>. Acesso em: 23/07/2004.
- [27] MESSIAS, J. R. **Guia Prático de Ensaio Físico-Químicos na Manutenção de Transformadores em Óleo**. São Paulo, Ícone, 1993.
- [28] POWER MAINTENANCE SYSTEM **Dissolved Gas Monitoring**. Disponível em: <<http://www.powermaintenance.com/technology/dissolve/gas1.htm>>. Acesso em: 22/08/2004.
- [29] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7070**: guia para amostragem de gases e óleo em transformadores e análise dos gases livres e dissolvidos. Rio de Janeiro, 1981.

- [30] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8840**: guia para amostragem de líquidos isolantes. Rio de Janeiro, 1992.
- [31] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7274**: interpretação da análise dos gases de transformadores em serviço. Rio de Janeiro, 1982.
- [32] CIOLA, R. **Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa**. Edgard Blücher, São Paulo, 1973.
- [33] BAUGH, P. J. **Gas chromatography : a Practical Approach**. Oxford University, New York, 1993.
- [34] McNAIR, H. M. **Cromatografia de Gases**. Washington, 1933-
- [35] VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. LCT, Rio de Janeiro, 1992.
- [36] LANÇAS, F. M. **Cromatografia em Fase Gasosa**. Suprema, São Carlos, 1993.
- [37] COLLINS, C. H. et al **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 5 ed. Unicamp, Campinas, 1993.
- [38] CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a Gás**. 2 ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1985.
- [39] VAN DEEMTER, J. J. et al **Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography**. Chem. Eng. Sci. 5, 1956.
- [40] GLUECKAUF, E. **Íons Exchange and Its Applications**. Soc. Chem. Ind., London, 1955.
- [41] GIDDINGS, J. C. **Chemistry**. 35 ed., 1958.
- [42] GIDDINGS, J. C. **Dynamics of Chromatography**. Marcel Dekker Inc., New York, 1965.
- [43] SCHUPP, O. **Gas Chromatography, Advances in Organic Chemistry, Vol 3**. Wiley-Interscience, New York, 1968.
- [44] EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química, V2**. Edgard Blücher, São Paulo, 1972.

- [45] CHEMKEYS **Parâmetros Fundamentais.** Disponível em:
<http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/parfun_1/parfun_1.htm>.
Acesso em: 01/05/2004.
- [46] SGE ANALYTICAL SCIENCE **Chromatography Products.** Disponível em:
<http://www.sge.com/htm/syringes/gastight/gas_tight_microvolume.asp>. Acesso
em: 18/04/2004.
- [47] INMETRO; ABNT; SBM, ISSO GUM **Guia para Expressão da Incerteza de
Medição. Segunda Edição Brasileira do “Guide to the Expression of
Uncertainty in Measurement”.** Rio de Janeiro, 121p, 1998.
- [48] LGC; UK; EMPA; Switzerland, **Guia para Expressão da Incerteza de Medição na
Área Química - EURACHEM - "Quantifying Uncertainty in Analytical
Measurement”.** China, USA, Austrália e Japão, 120p, 2000.
- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E287-94:**
standard specification for laboratory glass graduated burets. USA, 1998.
- [50] GENERAL ELECTRIC ENERGY **Hydran 201R Model i.** Disponível em:
<http://www.gepower.com/prod_serv/products/substation_md/en/downloads_en/hydran_201r.pdf>. Acesso em: 18/03/2003.
- [51] HYDRAN 201R MODEL i **Instruction Manual.**

Anexo A

CARACTERÍSTICAS CROMATOGRÁFICAS

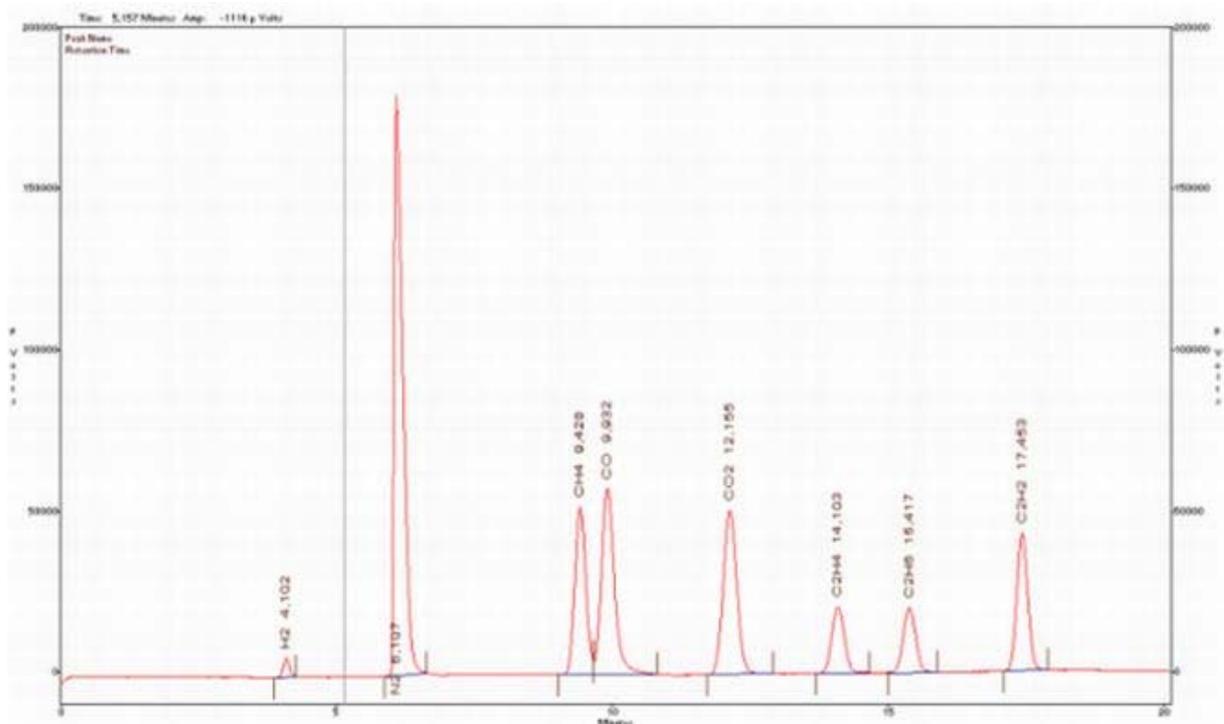


Figura A.1 Cromatograma do gás padrão.

Dados cromatográficos:

Gás transportador: argônio

Vazão do gás transportador: 30mL/min

Coluna - Porapak N, (80 a 100) mesh, 13 ft x 1/8"

Peneira molecular 13X, (40 a 60) mês, 3 ft x 1/8"

Conversor catalítico para detecção de CO e CO₂ - (Ni - H₂)- temperatura 380°C

TCD: H₂, O₂, N₂

FID: CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂

Temperatura do injetor: 100°C

Temperatura do TCD: 150°C

Temperatura do FID: 150°C

Temperatura da coluna: 60°C (9 minutos) a 10°C/min 150°C (12 minutos), total 30 minutos.

Anexo B

MATRIZ DE DECISÃO COMPLETA

ALTERNATIVAS									
	Fabricante	GE - Syprotec			Morgan Schaffer Systems				
	Modelo	Hydran 201 R			Calisto				
Complete as notas com valores de 0 a 10.									
1.Metrologicas	26,8	Peso em %							
	Peso	Informação	Nota	Pontos	Informação	Nota	Pontos		
Gás detectado	50	H2, CO, C2H2, C2H4	8	400	H2 e úmidade	7	350		
Incerteza de medição	50	± 10% da leitura ± 25 ppm para hidrogênio	7	350	± 5% da leitura	9	450		
Tempo de resposta	40	10 minutos para 90% mudança do estágio	8	320	60 minutos para 50% mudança do estágio	3	120		
Faixa de medição	10	0-2000 ppm (volume/volume, equivalente H ₂)	7	70	0-50000 ppm (volume/volume, equivalente H ₂)	10	100		
Faixa de pressão	10	0 kPa a 700 kPa	6	60	vácuo kPa a 275,8 kPa	5	50		
Temperatura de trabalho	50	(-) 50 °C a +55 °C	8	400	(-) 40 °C a +55 °C	7	350		
				0			0		
Soma dos Pesos	210		Soma dos Pontos	1600			1420		
			Percentual Atingido	76%			68%		
2.Unidade Eletrônica	17,9	Peso em %							
	Peso	Informação	Nota	Pontos	Informação	Nota	Pontos		
Micro processador	40		8	320		6	240		
Ajuste	30		7	210		6	180		
Auto teste	40		8	320		5	200		
Display	30		8	240		6	180		
				0			0		
Soma dos Pesos	140		Soma dos Pontos	1090			800		
			Percentual Atingido	78%			57%		
3.Software	9,4	Peso em %							
	Peso	Informação	Nota	Pontos	Informação	Nota	Pontos		
Programa Base	30		8	240		6	180		
Sistema requerido	4		8	32		8	32		
Compatibilidade	20		6	120		6	120		
Estatística	5		5	25		5	25		
Manual	10		6	60		6	60		
Idioma	5		5	25		5	25		
				0			0		
Soma dos Pesos	74		Soma dos Pontos	502			442		
			Percentual Atingido	68%			60%		
4.Integração	6,4	Peso em %							
	Peso	Informação	Nota	Pontos	Informação	Nota	Pontos		
Internet	50		7	350		5	250		
				0			0		
Soma dos Pesos	50		Soma dos Pontos	350			250		
			Percentual Atingido	70%			50%		
5.Custo	25,5	Peso em %							
	Peso	Informação	Nota	Pontos	Informação	Nota	Pontos		
Preço	200	US\$ 10085	10	2000	US\$ 15000	6	1200		
Soma dos Pesos	200		Soma dos Pontos	2000			1200		
			Percentual Atingido	100%			60%		
6.Outros	14,0	Peso em %							
	Peso	Informação	Nota	Pontos	Informação	Nota	Pontos		
Garantia	20		8	160		8	160		
Prazo entrega	40		8	320		7	280		
Assistência técnica	10		8	80		7	70		
Documentação	40		8	320		7	280		
				0			0		
Soma dos Pesos	110		Soma dos Pontos	880			790		
			Percentual Atingido	80%			72%		

Figura B.1 Matriz de decisão completa.