

BIFENILAS POLICLORADAS EM ÓLEOS MINERAIS USADOS EM TRANSFORMADORES*

Heloisa H.C. BARRETO**
Odete N.K. INOMATA**
Walkyria H. LARA**

RIALA6/649

BARRETO, H.H.C.; INOMATA, O.N.K. & LARA, W.H. — Bifenilas policloradas em óleos minerais usados em transformadores. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 48 (1/2): 87-92, 1988.

RESUMO: Nos últimos 40 anos, em vários países, entre eles o Brasil, óleos minerais constituídos por Bifenilas Policloradas (PCBs) foram usados em transformadores. Há alguns anos, entretanto, evidências indicam que os PCBs são tóxicos e que foram dispersados no meio-ambiente. Com a finalidade de verificar e monitorar a presença de PCBs no Brasil, analisamos 150 amostras de óleos minerais de transformador colhidas em diversos Estados da federação. Os resultados mostraram que 66,7% das amostras tinham níveis de PCBs, em Aroclor, inferiores a 50 mg/kg e 33% apresentavam níveis de até 782×10^3 mg/kg.

DESCRITORES: óleos minerais, determinação de bifenilas policloradas; bifenilas policloradas em óleos minerais.

INTRODUÇÃO

As bifenilas policloradas (PCBs) são manufaturadas pela cloração progressiva do fenilbenzeno na presença de um agente catalizador, e foram registradas com uma variedade de marcas, tais como Aroclor (EUA), Kanechlor (Japão), Phenochlor (França), Chlofen (RFA), Sovol (URSS) e Fenchlor (Itália)¹⁵.

Os produtos de marca Aroclor, também conhecidos por Askarel, fabricados por Monsanto (Dayton, Ohio/EUA), são comercializados com os números: 1221, 1242, 1248 etc. Os dois primeiros algarismos representam a classe química, correspondente às bifenilas, e os dois últimos, a porcentagem de cloro no produto¹⁵; assim, Aroclor 1221 representa uma bifenila policlorada contendo 21% de cloro.

A produção comercial de PCBs começou em 1929 e por um período de aproximadamente cinquenta anos, esses produtos foram manufaturados nos Estados Unidos e em outros países⁸. O seu valor para a indústria está ligado às suas propriedades de resistência ao calor, não inflamabilidade, baixa pressão de vapor e alta constante dielétrica, sendo largamente usados em plastificantes, retardantes de chamas, óleos isolantes, etc.^{8,13,15}. Entretanto, devido a problemas de poluição ambiental e devido a sua ação tóxica, a produção de PCBs foi restringida nos últimos anos, sendo permitida somente a sua aplicação em sistemas fechados^{13,14,15}.

Outro problema que tem preocupado as autoridades e os usuários de PCBs, é o descarte e a destruição desta substância, que necessita de um cuidadoso controle na sua incineração^{10,12}, pois caso contrário poderão ser formadas, durante a combustão e a pirólise, substâncias como os dibenzofuranos po-

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, S.P. Apresentado no 5º Congresso Brasileiro de Toxicologia, Salvador, Bahia, 1987.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

liclorados e dibenzo-p-policloradas que são mais tóxicas que os PCBs^{7,13}.

Em 1976, no 1º Congresso de Toxicologia, LARA¹¹ apontava os problemas relacionados com o uso de PCBs e solicitava medidas para o seu controle. O uso e a comercialização de PCBs foram regulamentados no Brasil em 1981; e em 1983, através de uma instrução normativa, a Secretaria do Meio Ambiente disciplinou as condições de seu manuseio, transporte e armazenamento^{3,4}. Com essas medidas, surgiu a necessidade de substituir os PCBs dos transformadores por outros produtos que não acarretassem problemas para o meio ambiente. Entretanto, após sua retirada, feita através da drenagem e seguida de lavagem com solvente orgânico, persiste um resíduo que se mistura com o novo produto isolante cujo valor pode ultrapassar os limites de tolerância estabelecidos em outros países^{5,6}, pois no Brasil inexistia legislação pertinente ao assunto.

Com o objetivo de verificar a realidade brasileira frente a este problema e com a preocupação de preservar o meio ambiente, foi proposto um estudo para conhecer os níveis de PCBs em óleos isolantes de transformadores utilizados em alguns Estados do território nacional.

MATERIAL E MÉTODO

Material

Foram analisadas 150 amostras de óleo isolante, proveniente de vários Estados brasileiros.

Equipamentos

1) Coluna cromatográfica de 1 cm de diâmetro interno, contendo 4,5g de sílica desativada com 3% de água.

2) Cromatógrafo a gás Varian Aerograph 2100-00, equipado com detetor de captura de elétrons, fonte de trítium e coluna de vidro de 1/4" de diâmetro interno e 1,8m de comprimento com fase estacionária: 5% Ov 210 em Chromosorb Q, 80-100 mesh, nas seguintes condições: temperatura da coluna 200°C, temperatura do detetor 225°C, temperatura do injetor 210°C e fluxo de nitrogênio 30 ml/min.

3) Cromatógrafo CG 370, equipado com detetor de captura de elétrons com fonte de trítium e coluna de vidro de 1/4" de diâmetro interno e 1,8m de comprimento com fase estacionária 1,5% Ov 17 + 1,95% Ov 210 em Chromosorb Q, 100-120 mesh nas seguintes condições: temperatura da coluna 206°C, temperatura do detetor 230°C, temperatura do injetor 212°C e fluxo de nitrogênio de 40 ml/min.

Método

Foi usado o método do EPA² (Environmental Protection Agency) com modificações na tomada da amostra e na utilização da coluna de sílica para purificação do extrato orgânico obtido no tratamento da amostra com nível de detecção de PCBs de 2 mg/kg no óleo:

Pesar 0,1g da amostra em tubo graduado de 10 ml, com tampa. Adicionar 3 ml de hexana, grau resíduo, agitar e colocar 0,1 ml de ácido sulfúrico p.a. concentrado. Fechar, Agitar vigorosamente e deixar decantar por 5 minutos. Retirar a fase hexânica com pipeta Pasteur e repetir a extração duas vezes com porções de 3 ml de hexana. Reunir os extratos e concentrar ao volume de 3 ml com corrente de nitrogênio. Lavar com água e transferir a camada orgânica para outro tubo graduado. Completar o volume a 5 ml, com o mesmo solvente, e injetar no cromatógrafo nas condições pré-estabelecidas. Se o cromatograma apresentar impurezas, passar o extrato obtido em coluna cromatográfica contendo sílica. Eluir com 30 ml de hexana. Concentrar em rotavapor e transferir para tubo graduado. Completar o volume a 5 ml e injetar no cromatógrafo à gás.

Fazer prova em branco dos reagentes, assim como os testes de recuperação com padrões de Aroclor 1242, 1248, 1254 e 1260, adicionamos isoladamente a 0,1g de uma amostra de óleo mineral isolante isento de PCBs, conforme tabela 1, procedendo a extração como descrito acima.

Calcular a concentração através da somatória das áreas de quatro picos apresentados no cromatograma registrado, comparados com a dos padrões nas mesmas condições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1,2,3,4 mostram os cromatogramas dos Aroclor 1242, 1254, 1248 e 1260 e os picos que foram usados para os cálculos. Coluna utilizada: 1,5% Ov 17 + 1,95% Ov 210 em Chromosorb Q.

Nas amostras analisadas foram detectados níveis bastante diversos de Aroclor, sendo que 66,7% apresentaram valores abaixo de 50 mg/kg e as restantes, concentração até um máximo de 782×10^3 mg/kg.

Como a legislação brasileira não estabelece limites de resíduos de PCBs em óleos isolantes, e devido à necessidade de analisar os dados experimentais obtidos, reportou-se à legislação americana, que fixa o valor de 50 mg/kg, como limite máximo tolerado (tabelas 2 e 3). Os resultados elevados, indicam

TABELA 1

Recuperação de padrões de Aroclor adicionados isoladamente ao óleo mineral isolante

Padrão	Concentração (µg/ml)	Recuperação (%)	Recuperação média (%)
Aroclor 1242	0,42	87	93
	0,85	95	
	1,70	97	
Aroclor 1248	0,25	87	87
	0,50	75	
	1,00	98	
Aroclor 1254	0,20	85	84
	0,50	84	
	1,00	82	
Aroclor 1260	0,31	112	100
	0,62	100	
	1,25	89	

TABELA 2

Níveis mínimos e máximos de Aroclor, abaixo de 50 mg/kg, detectados nas amostras de óleos isolantes analisadas

Tipo	Mínimo (mg/kg)	Máximo (mg/kg)
Aroclor 1242	(*)	3,0
Aroclor 1248	3,0	32,1
Aroclor 1254	3,0	46,3
Aroclor 1260	3,0	44,0

(*) Valor abaixo do limite de sensibilidade do método.

TABELA 3

Níveis mínimos e máximos de Aroclor, acima de 50 mg/kg, detectados nas amostras de óleos isolantes analisadas

Tipo	Mínimo (mg/kg)	Máximo (mg/kg)
Aroclor 1242	81	$0,1 \times 10^3$
Aroclor 1248	50	$1,5 \times 10^3$
Aroclor 1254	91	$28,8 \times 10^3$
Aroclor 1260	82	782×10^3

que a possível troca do óleo isolante à base de PCBs, originalmente presente no transformador, por outro produto isolante, não foi tecnicamente adequada, ou, ainda, que a sua substituição foi realizada com óleo contaminado com bifenilas policloradas.

A tabela 4 mostra a frequência dos diferentes tipos de Aroclor nas amostras analisadas. A maior porcentagem de amostras positivas, isto é, nas quais se detectou a presença de PCBs, continham Aroclor 1254, que fora a bifenila policlorada mais

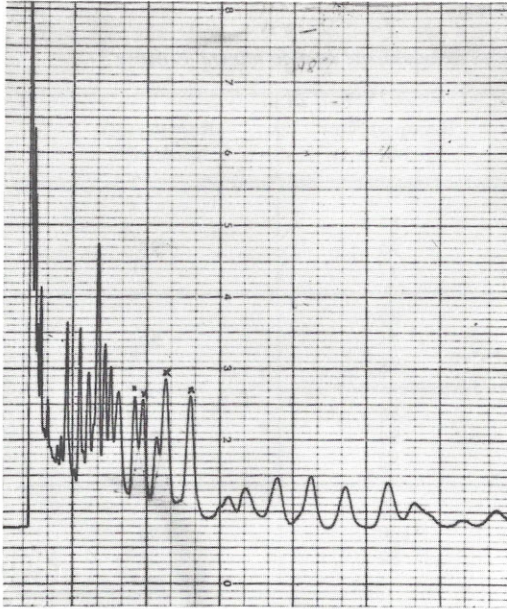


FIGURA 1
Cromatograma padrão Aroclor 1242
concentração 850 pg

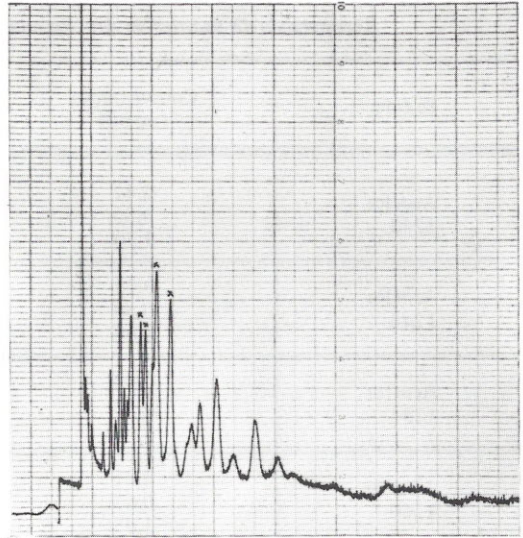


FIGURA 2
Cromatograma padrão Aroclor 1248
concentração 500 pg

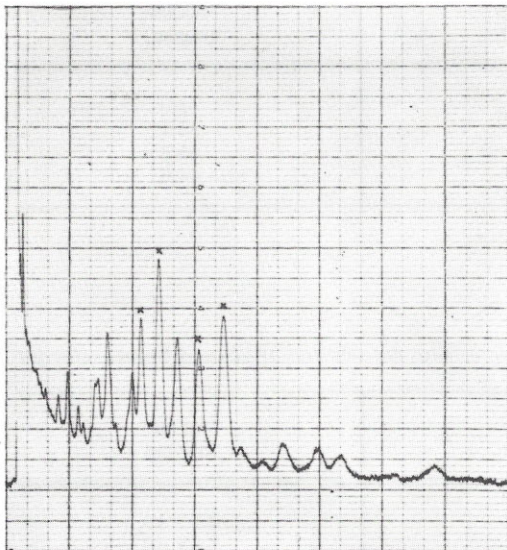


FIGURA 3
Cromatograma padrão Aroclor 1254
concentração 395 pg

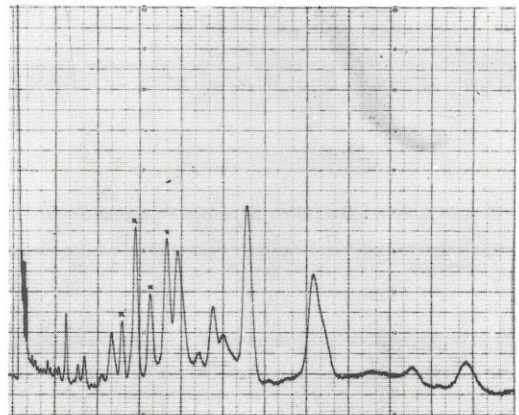


FIGURA 4
Cromatograma padrão Aroclor 1260
concentração 312 pg

TABELA 4

Frequência de Aroclor em 150 amostras de óleos isolantes analisadas

Tipo de PCBs	Amostras positivas (%)
Aroclor 1242	1,33
Aroclor 1248	1,33
Aroclor 1254	25,33
Aroclor 1260	41,33

usada no passado, e Aroclor 1260, que a substituiu até a proibição da fabricação de óleos isolantes com PCBs.

em outros países, os níveis máximos de PCBs em óleos isolantes usados em capacitores e transformadores.

CONCLUSÃO

Em vista dos resultados encontrados é necessário que os órgãos administrativos regulamentem, como

Além disso, é urgente a vigilância e a fiscalização da troca desses óleos, e principalmente de seu descarte, antes que se manifestem graves problemas ecológicos em nosso ambiente.

RIALA6/649

BARRETO, H.H.C.; INOMATA, O.N.K. & LARA, W.H. — Polychlorinated biphenyls in mineral oil for transformers. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 48 (1/2):87-92, 1988.

ABSTRACT: Oils of transformers may contain polychlorinated biphenyls (PCBs). They have been used in Brazil and elsewhere during the past 40 years for several industrial and consumer applications. During the last years, it has been accumulated evidence to indicate that PCBs are widely dispersed throughout the environment, and that they have ecological and toxicological effects. In this paper 150 transformer mineral samples from various states of Brasil were collected to monitor PCBs. The analysis showed that 66,7% of samples had levels of PCBs in Aroclor lower than 50,00 mg/kg, and 33,0% of the levels were up to 782 x 10³ mg/kg.

DESCRIPTORS: Oils, mineral, determination of polichlorinated biphenyls; polichlorinated biphenyls in oil, mineral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS — *Standard method for analysis of polychlorinated biphenyls in insulating liquids by gas chromatography*. Philadelphia, ASTM, 1986. (D 4059-86).
2. BELLAR, T.A. & LICHTENBERG, J.J. — The determination of polychlorinated biphenyls in transformer fluid and waste oils. Cincinnati, OH, Environmental Monitoring & Support Laboratory, 1982, 17p. (Research and Development. EPA-600/4-81-045, Sp.1982).
3. BRASIL. Leis, decretos, etc. — Portaria Interministerial nº 19 de 29 de janeiro de 1981, Ministério do Interior. Diário Oficial, Brasília, 2 de fevereiro de 1981. Seção I, pt.1, p.2151. Dispõe normas reguladoras do uso, produção, comercialização e despejo das bifenilas policloradas (PCBs) em todo território nacional.
4. BRASIL. Leis, decretos, etc. — Instrução Normativa SEMA/STC/CRS/ N° 001, de 15 de junho de 1983. Diário Oficial, Brasília, 15 de junho de 1983. Seção I, pt. 1, p.10.403. Disciplina as condições de manuseio, armazenamento e transporte de bifenilas policloradas (PCBs) e/ou resíduos contaminados com PCBs.
5. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG — Bestimmung des gehaltes an polychlorierten biphenylen (PCB) (DIN 51 527 — Teil 2, März 1986).
6. FEDERAL REGISTER, 50: 1684, 1985 Apud LAWN, R.E. & TOFFEL, S.A. — Determination of polychlorinated biphenyls in waste oil by gas chromatograph. *Analyst*, 112(1):53, 1987.
7. HUTZINGER, O.; CHOUDRY, G.G.; CHITTIM, B.G. & JOHNSTON, L.E. — Formation of polychlorinated dibenzofurans and dioxins during combustion, electrical equipment fires and PCB incineration. *Environ. Health Perspect*, 60:3-9, 1985.

8. IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Lyon, 1977/1978. *Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls*. Lyon, IARC, 1978. 103p. (IARC monographs, 18).
9. JENSEN, S.; JOHNELS, A.G.; OLSSON, M. & OTTERLIND, G. — DDT and PCB in marine animals from Swedish water. *Nature*, **224**:247-50, 1969.
10. JOHNSTON, L.E. — Decontamination and disposal of PCB wastes. *Environ. Health Perspect.*, **60**: 339-346, 1985.
11. LARA, W.H. — Bifenilas policloradas. Sua história e seus problemas In Congresso de Toxicologia Tropical, 1^o, Manaus, 1976. Anais. p.181-185.
12. MONSANTO INDUSTRIAL CHEMICALS CO. Transformer Askarel inspection maintenance guide. St. Louis, Monsanto, s.d. (Bulletin NO IC/FF 38) 24p.
13. NEAL, R.A. — Mechanisms of the biological effects of PCBs, Polychlorinated, Dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in experimental animals. *Environ. Health Perspect.*, **60**:41-46, 1985.
14. SLEIGHT, S. — Effects of PCBs and related compounds on hepatocarcinogenesis in rats and mice. *Environ. Health Perspect.*, **60**:35-39, 1985.
15. WHO TASK GROUP on Environmental Health Criteria for Polychlorinated biphenyls. Copenhagen, 1975. *Polychlorinated biphenyls and terphenyls*. Geneva, WHO, 1976. 85p. (Environmental Health Criteria, 2).

Recebido para publicação em 13 de setembro de 1988.