

# Avaliação da utilização de argilominerais no pré-tratamento de amostras oxidadas de óleo mineral isolante para quantificação de PCBs.

Kassia dos Santos, Guilherme Barrachina Stocco, Heloisa Nunes da Motta, Joseane Valente Gulmine, Martinho José Vichinheski, Erick Amaral Campos, Marilda Munaro.

**Resumo** – Neste trabalho estão os primeiros resultados do estudo de materiais adsorventes capazes de promover, de forma seletiva, a remoção dos produtos da degradação do óleo mineral isolante envelhecido contaminado com bifenilas policloradas (PCBs). Foram confeccionadas colunas de extração em fase sólida, utilizando argila bentonita sódica, atapulgita e bauxita. Amostras de óleo mineral novo e envelhecido dopadas com PCBs passaram pelo pré-tratamento com as diferentes argilas. Também foi realizado o pré-tratamento das amostras de óleo mineral utilizando Florisil, material recomendado pela norma ABNT NBR 13882. As amostras antes e após o pré-tratamento foram analisadas por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-ECD) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os primeiros resultados indicam um comportamento similar entre todos os materiais estudados com relação à sorção dos compostos de oxidação do óleo mineral, indicando a necessidade de estudos complementares para aperfeiçoar a metodologia de tratamento das amostras.

**Palavras-chave** – Argilas, bifenilas policloradas (PCBs), óleo mineral isolante.

## I. INTRODUÇÃO

O presente estudo está relacionado com a primeira parte do projeto de P&D número 0068-0030/2011 intitulado “Desenvolvimento de sistema – Cromatógrafo, metodologia e software – para determinação da concentração de PCBs em líquidos isolantes de equipamentos elétricos de alta tensão”, que tem como entidade proponente a Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista (CTEEP) e entidade executora o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

---

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do VII Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (VII CITENEL), realizado na cidade do Rio de Janeiro/RJ, no período de 05 a 07 de agosto de 2013.

Este trabalho foi desenvolvido pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) em parceria com a Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista (CTEEP).

Kassia dos Santos é bolsista de mestrado do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) (kassia.santos@lactec.org.br).

Heloisa Nunes da Motta, Marilda Munaro, Joseane Valente Gulmine e Martinho José Vichinheski trabalham no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) (heloisa.motta@lactec.org.br; marilda@lactec.org.br; joseane.gulmine@lactec.org.br; martinho@lactec.org.br).

Erick Amaral Campos trabalha na Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista (CTEEP) (ericcampos@ctEEP.com.br).

(LACTEC). O projeto teve início em dezembro de 2011 e tem duração de 24 meses.

Neste trabalho serão apresentados alguns resultados da primeira parte do projeto, que consiste no estudo de novos materiais para o pré-tratamento de amostras de óleo mineral isolante (OMI) contaminadas com bifenilas policloradas (PCBs), quando da quantificação via cromatografia a gás. O objetivo dessa etapa foi investigar o uso de diferentes materiais adsorventes que possam remover produtos de oxidação do OMI que interfiram na quantificação de PCBs, contribuindo para determinação da concentração desses produtos com maior confiabilidade, em amostras de OMI utilizado em transformadores.

As bifenilas policloradas são substâncias que, por apresentarem alta estabilidade térmica, resistência química, baixa inflamabilidade e excelentes propriedades de isolamento elétrico, foram muito utilizadas no setor elétrico como fluido isolante em transformadores e capacitores. As PCBs foram produzidas por diversos países e apresentam diferentes denominações, tais como Phenoclor<sup>®</sup> (produzida na França), Kanechlor<sup>®</sup> (produzido no Japão), Clophen<sup>®</sup> (produzido na Alemanha), Fenclor<sup>®</sup> (produzido na Itália) e Aroclor<sup>®</sup> (produzido nos Estados Unidos). No Brasil não há registros da produção de PCBs sendo estes importados, na sua maioria, da marca Aroclor<sup>®</sup> e comercializados com o nome de Ascarel<sup>®</sup>. As soluções comerciais de PCBs eram compostas por misturas complexas de seus diferentes congêneres (variantes de configuração da estrutura química) e as mais utilizadas no setor elétrico foram os Aroclor<sup>®</sup> 1242, 1254 e 1260 [1].

Apesar de apresentarem excelentes propriedades físico-químicas e serem avaliados por muitos como o melhor fluido isolante existente, verificou-se que as PCBs são poluentes onipresentes, podendo ser encontrados em diferentes matrizes ambientais incluindo plantas e animais [2].

Por serem capazes de se acumular em tecidos gordurosos, chegam até os organismos humanos principalmente através da ingestão de alimentos de origem animal contaminados com PCBs [2]. Atualmente existem estudos de análise de PCBs em águas contaminadas [3], tecidos de peixes [4,5], em animais marinhos [6] e até mesmo em leite materno [7]. Pesquisas mostram que os PCBs afetam o sistema nervoso e endócrino de animais e, segundo a agência internacional de pesquisa em câncer, os PCBs são classificados como prováveis substâncias cancerígenas a humanos [8]. Por esses motivos, seu uso foi proibido mundialmente [2].

Apesar dessa proibição, estima-se que, devido ao grande emprego de PCBs em diferentes setores industriais, a produção mundial acumulada até a proibição foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores. [1]

No Brasil, seu uso foi restrito por meio da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981, que estabelece a proibição da fabricação, comercialização e uso de PCBs em território nacional. Entretanto, essa Portaria permitiu que os equipamentos já instalados contendo PCBs continuassem em funcionamento até sua substituição integral ou troca do fluido dielétrico por produto isento de PCBs. Nesse processo de troca do fluido dielétrico (PCBs) houve grande contaminação de óleos minerais isolantes novos com PCBs, devido à falta de critérios técnicos durante a substituição. Logo, a grande maioria dos transformadores e capacitores, em operação ou não, está contaminada com PCBs. [1]

Devido a sua alta toxicidade e por apresentar riscos ao meio ambiente e a saúde humana, as PCBs foram enquadradas no grupo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) através da Convenção de Estocolmo de maio de 2001, devendo ter seu uso eliminado até 2025, de acordo com a seguinte prioridade: [9-10]

- Identificar, rotular e tirar de uso equipamentos que contenham mais de 10% (m/m) de PCBs e volume superior a 5 litros;

- Identificar, rotular e tirar de uso equipamentos que contenham mais de 0,05% (m/m) de PCBs e volume superior a 5 litros;

- Identificar, rotular e tirar de uso equipamentos que contenham mais de 0,005% (m/m) de PCBs e volume superior a 0,05 litros.

No estado de São Paulo (SP), a Lei 12.288 determina como 2020 o prazo final para eliminação de PCBs e seus resíduos nesse estado [11]. Há também um projeto de lei de abril de 2011, no congresso nacional, que pretende ampliar a Lei 12.288 do estado de SP, com algumas modificações, para todo o território nacional. Esta lei estabelece que resíduos de PCBs ou “material contaminado por PCBs” corresponde a todo material sólido, líquido ou pastoso que contenha teor de PCBs superior a 0,005% em massa (50mg/Kg), quando analisados segundo critérios da norma brasileira para líquidos isolantes elétricos – Norma ABNT NBR 13882 [12].

A determinação e a especificação do grau de contaminação do isolamento líquido são de responsabilidade de cada concessionária, sendo uma responsabilidade para com a sociedade e com os órgãos de controle ambiental, os quais cobram a elaboração destes levantamentos para garantir, pelo menos, o conhecimento dos problemas que podem ser causados pela operação inadequada de equipamentos com elevado grau de contaminação de PCBs.

A contaminação do meio ambiente e dos humanos causada pelo contato direto com estas substâncias ocorre, muitas vezes, através da disposição final incorreta de resíduos contaminados com PCBs. Por isso, a determinação correta do teor de PCBs em amostras contaminadas é fundamental para que estas possuam o descarte adequado. Neste sentido muitos estudos estão sendo realizados com o objetivo de pro-

mover a extração e análise dessas substâncias em óleo mineral isolante (OMI) [13-19].

A quantificação de PCBs em óleo mineral é dificultada pela afinidade da bifenila com a matriz (OMI) e também pelo grande número de interferentes presentes na amostra [13].

O OMI utilizado em transformadores e capacitores está sujeito à degradação oxidativa, que ocorre devido à presença de oxigênio e às altas temperaturas de operação do equipamento. Essa degradação resulta na formação de compostos polares como alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos [20]. Esses compostos oxigenados formados alteram a polaridade do OMI e interferem na análise de PCBs, já que essas também são polares, apresentando tempo de eluição similar na análise cromatográfica, que é a técnica utilizada para quantificação dos PCBs em óleo.

A análise é realizada por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-ECD), técnica que permite a determinação da concentração de PCBs em ppm, sendo o detector utilizado sensível a átomos eletronegativos como o cloro. A grande dificuldade encontrada, como já comentada, deve-se ao fato de que os picos correspondentes aos produtos da degradação do OMI são eluídos da coluna cromatográfica em tempos de retenção similares aos PCBs, ocasionando a sobreposição de picos que acaba dificultando a quantificação.

Devido à dificuldade na determinação do teor de PCBs em OMI, a amostra precisa passar por um pré-tratamento antes de ser analisada por CG-ECD. Esse processo tem como finalidade remover possíveis interferentes presentes na amostra (compostos oxigenados) e diminuir sua influência na análise.

No Brasil a Norma ABNT NBR 13882 – Líquidos isolantes elétricos – Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB) [21] estabelece que a amostra deve passar por uma coluna de extração em fase sólida (SPE) com silicato de magnésio (florisil) e o eluído deve ser diluído em n-hexano na proporção de 1:20. Após o pré-tratamento a amostra é analisada por CG-ECD e a determinação da presença ou ausência de PCBs na amostra é realizada por meio da comparação do cromatograma da amostra com os de soluções padrão, verificando-se a identidade de picos característicos de PCBs. Após a confirmação da presença de PCBs, a quantificação é feita com o auxílio de curvas de calibração de soluções padrão de concentrações conhecidas.

Entretanto, observações feitas em trabalhos interlaboratoriais indicam que a metodologia e os critérios utilizados atualmente (pré-tratamento com adsorventes antes da análise e comparação visual dos picos do cromatograma da amostra com soluções padrão como critério de diagnóstico) não são precisos o suficiente. Vale ressaltar que o grande desvio nos valores encontrados por diferentes laboratórios deve-se principalmente ao método de pré-tratamento da amostra e à quantificação dos PCBs. Como as amostras de PCBs são compostas por misturas de diferentes congêneres de PCBs, os cromatogramas obtidos apresentam grande quantidade de picos e o analista muitas vezes inclui na integração das áreas alguns picos de compostos não pertencentes ao perfil de PCBs, que aparecem no cromatograma em função da inefi-

ciência do método de pré-tratamento utilizado (material adsorvente), e exclui picos de menor área relativa, práticas estas que interferem na quantificação precisa da concentração de PCBs. Por esse motivo a análise de PCBs em OMI é influenciada pela experiência do analista.

Essa imprecisão na quantificação pode gerar grandes gastos para a concessionária, pois um equipamento classificado erroneamente como contaminado implica em elevados custos para a sua destinação final. Com um laudo de análise incorreto, pode-se destinar à incineração um material não contaminado, gerando elevados custos desnecessários, bem como dispor no ambiente material contaminado, causando uma série de prejuízos ambientais difíceis de serem eliminados.

Além disso, a emissão de análises químicas incorretas ou falsas, a comercialização de PCBs e seus resíduos, transformadores, capacitores e demais equipamentos elétricos contendo PCBs, bem como a regeneração de óleos isolantes em desacordo com o estabelecido em lei, constituem infrações graves sendo punidas com multa [11].

Por estes motivos faz-se necessária a realização de estudos de metodologias de análise capazes de promover maior confiabilidade nos resultados.

Conhecendo os prejuízos causados por disposição final incorreta dos resíduos contaminados com PCBs e considerando os prazos previstos por lei para a eliminação desses materiais, muitos estudos estão sendo realizados com o objetivo de promover a quantificação de PCBs em amostras de óleo mineral com melhor precisão. Alguns laboratórios sugerem a utilização da norma internacional CEI IEC 61619 – Líquidos Isolantes – Contaminação por Bifenilas Policloradas (PCB)- Método para determinação por cromatografia em fase gasosa com coluna capilar [19], que estabelece que a amostra deve passar por processo de pré-tratamento utilizando coluna de SPE de ácido benzeno sulfônico acoplada a uma coluna de SPE de sílica e ser posteriormente analisada por CG-ECD. Esse processo apresenta custo mais elevado quando comparado a NBR 13882, pois necessita de um pré-condicionamento da coluna de extração e a amostra passa por diversas lavagens com solvente.

Neste contexto, esse trabalho tem como objetivo propor nova metodologia para o pré-tratamento de amostras de OMI contaminadas com PCBs utilizando materiais alternativos, pois o grande problema na quantificação dessas amostras é a não remoção dos interferentes durante o pré-tratamento. Os primeiros estudos estão sendo realizados com argilas e a avaliação da eficiência está sendo determinada pela comparação com o Florisil.

Foram escolhidas argilas para este estudo, pois elas apresentam elevada área superficial e por esse motivo são muito utilizadas como adsorventes. Para este trabalho foram selecionadas três argilas: argila bentonita sódica (Bent-Na), que é um argilomineral composto principalmente de Aluminossilicatos do tipo 2:1, apresenta propriedades hidrofílicas, sendo comumente utilizada como descorante de óleos vegetais, minerais e animais [23]; a bauxita, que costuma ser utilizada no processo de regeneração do óleo mineral isolante, para adsorver impurezas polares e outros compostos de oxidação presentes no óleo por meio dos processos de per-

colação ou contato [24]; e a atapulgita, que é um argilomineral fibroso com estrutura porosa, comumente utilizada como agente descorante e clarificante, em processo de filtração e como agente adsorvente [25], sendo uma das suas aplicações em processos de purificação como remoção de impurezas polares em óleos vegetais como o biodiesel [26].

Essas argilas foram escolhidas por suas propriedades adsorventes, pois como já são utilizadas como clarificantes e descorantes de óleo minerais se mostraram promissoras para promover a remoção dos produtos de oxidação do OMI. Além disso, são fáceis de trabalhar e possuem baixo custo.

## II. METODOLOGIA

### A. Materiais

Os materiais utilizados na confecção das colunas de extração em fase sólida foram:

- SPEs vazios com volume de 6mL adquiridos da Supelco<sup>®</sup>;
- Frits em polietileno hidrofóbico adquiridos da Supelco<sup>®</sup>;
- Argila bentonita sódica (Bent-Na) concedida pela Ioto Internacional;
- Argila atapulgita (ATPG); e
- Argila bauxita.

Para testes comparativos foram utilizados SPEs de Florisil com volume de 6mL e 1,0g do adsorvente adquiridos da Supelco<sup>®</sup>.

As amostras de óleo mineral isolante utilizado neste estudo foram:

- Óleo mineral isolante AV-60IN da marca Petrobras isento de PCBs; e
- Amostra de óleo mineral oxidado retirado de transformador isenta de PCBs.

O envelhecimento do óleo AV-60IN foi realizado utilizando os seguintes materiais:

- Fracos de DBO com capacidade de 250mL com tampa esmerilhada;
- Lâminas de cobre eletrolítico 99,99% com 2cm de comprimento, polidas com carbetto de silício para remoção de óxidos aderidos à superfície e acetona comercial para limpeza das placas; e
- Papel Kraft marca Isoletri<sup>®</sup>.

A dopagem das amostras de óleo mineral com padrões de PCBs foi realizada utilizando soluções padrões dos Aroclor 1242, 1254 e 1260 de 1000µg/mL em n-hexano (Supelco<sup>®</sup>).

As amostras de OMI antes do pré-tratamento foram diluídas em n-hexano para cromatografia líquida – 98% de pureza (Merck<sup>®</sup>).

Na análise cromatográfica foi utilizado gás hélio 5.0 ECD como gás de arraste e gás nitrogênio 5.0 ECD como gás de make-up, ambos adquiridos da White Martins.

### B. Envelhecimento do óleo mineral isolante

Para verificar a capacidade de sorção de compostos de oxidação do OMI pelos materiais em estudo foi realizado o envelhecimento do OMI por 15 e 45 dias. Cerca de 250mL de óleo mineral AV-60IN foram colocados em frascos de DBO, foi borbulhado gás N<sub>2</sub> por 10 minutos para remover o gás oxigênio presente na amostra e depois foram adiciona-

dos ao frasco uma lâmina de cobre devidamente limpa e dois rolos de papel Kraft com 2 metros cada (secos a 100°C por 2 horas em estufa à vácuo). Os frascos foram deixados na estufa a 120°C por 15 e 45 dias. O óleo antes e após o período de envelhecimento foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

### C. Confeção das colunas de extração em fase sólida

Para a confeção das colunas de extração as argilas foram previamente secas em estufa a 90°C por 3 horas e depois desse período foram colocadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente.

As colunas foram confeccionadas utilizando os SPEs vazios. Na base inferior do SPE foi instalado o frit, sobre este foi adicionado 1,5g da argila e acima da argila foi colocado outro frit. Foram preparadas colunas de extração para cada argila.

### D. Pré-tratamento das amostras de óleo mineral envelhecido

As amostras de óleo mineral envelhecidas por 45 dias foram submetidas ao pré-tratamento utilizando as colunas de extração em fase sólida empacotadas com Bent-Na, ATPG, bauxita e Florisil (que foi utilizado com referência para verificar a eficiência das argilas).

Para o pré-tratamento o óleo mineral envelhecido foi diluído em n-hexano na proporção 1:1 (volume/volume), e 3 mL foram adicionados ao topo de cada coluna. O óleo coletado após cada extração foi concentrado (evaporação do solvente) e analisado por FTIR.

### E. Caracterização das amostras de óleo mineral isolante por FTIR

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando equipamento da marca Bomem modelo MB1000 com resolução de 4cm<sup>-1</sup> e detector DTGS. O ensaio foi realizado por transmitância utilizando uma cela com 0,5mm de caminho óptico e a análise foi feita com 16 varreduras.

### F. Dopagem das amostras de óleo mineral com PCBs

O óleo mineral AV-60IN e o óleo mineral oxidado retirado de transformador, ambos isentos de PCBs, foram dopados com solução padrão dos Aroclor 1242, 1254 e 1260 de modo que a concentração final de PCBs em cada solução fosse de 75ppm. As soluções finais dopadas com PCB foram denominadas: Mix AV-60 (preparada a partir do AV-60IN) e Mix OXI (preparada a partir do óleo mineral oxidado retirado de transformador) e ambas foram analisadas por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-ECD).

### G. Pré-tratamento de amostras de óleo mineral isolante dopadas com PCBs.

O pré-tratamento das soluções MIX AV-60 e MIX OXI foi realizado usando colunas de extração em fase sólida com

as argilas Bent-Na, ATPG e bauxita, além do florisil. As soluções foram diluídas em n-hexano na proporção 1:1 (volume/volume) e 5mL foram depositados no topo de cada coluna de extração.

As amostras após cada extração foram concentradas e analisadas por CG-ECD.

### H. Análise das amostras por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-ECD).

A análise cromatográfica foi realizada utilizando um cromatógrafo da marca Finnigan, modelo GC 9001, com injetor automático American Scientific AS 2000 e coluna capilar OV-5 (5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano) de 30m de comprimento com 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme. A programação de temperatura seguiu o descrito na norma NBR13882. A temperatura inicial do forno foi de 90°C (isoterma por 4 minutos) seguido pelo aquecimento a 6°C/min até 220°C (isoterma de 5 minutos) e depois a temperatura foi aumentada a 3°C/min até 230°C permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. A temperatura utilizada no injetor foi de 225°C, a temperatura do detector foi de 320°C e as amostras foram injetadas no modo splitless.

## III. RESULTADOS

### A. Envelhecimento do óleo mineral isolante

O óleo mineral envelhecido em estufa a 120°C por 15 e 45 dias foi analisado por FTIR e os espectros foram comparados com o do óleo mineral sem envelhecimento. Os resultados encontram-se na Figura 1.

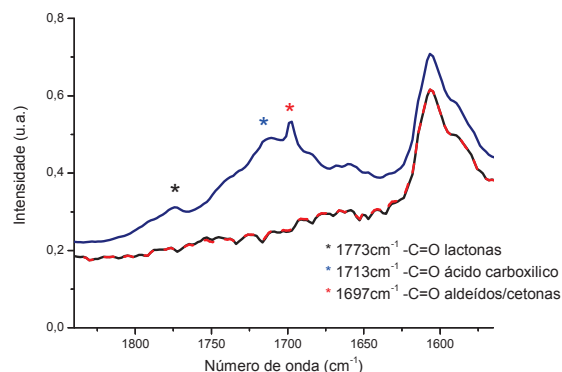


Figura 1. Espectros de FTIR das amostras de óleo mineral AV-60 sem envelhecimento (espectro em preto), envelhecido por um período de 15 dias (espectro em vermelho) e envelhecido por um período de 45 dias (espectro em azul). As bandas destacadas na amostra envelhecida por 45 dias correspondem a compostos carbonilados presentes em amostras de óleo mineral oxidado.

Nota-se que as curvas do óleo sem envelhecimento e após 15 dias são coincidentes indicando que esse período não causou degradação significativa do OMI. Para amostra envelhecida durante 45 dias observa-se a formação de compostos carbonilados resultantes da oxidação do mesmo.

A amostra envelhecida por 45 dias apresenta bandas características de compostos gerados na oxidação do OMI, como a banda em 1773 cm<sup>-1</sup> correspondente a vibração da ligação –C=O de lactonas, a banda em 1713 cm<sup>-1</sup> que é atri-



buída à vibração da ligação  $\text{C}=\text{O}$  de ácidos carboxílicos e a banda em  $1697\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibração ligação  $\text{C}=\text{O}$  de aldeídos e cetonas [27].

A amostra de óleo mineral isolante envelhecida por um período de 45 dias foi utilizada nos pré-tratamentos com as diferentes argilas, por apresentar maior quantidade de compostos de oxidação.

### B. Pré-tratamento das amostras de óleo mineral envelhecido.

Os espectros de FTIR da amostra de OMI envelhecida por 45 dias antes e após o pré-tratamento com as diferentes argilas e com o florissil encontram-se na Figura 2.

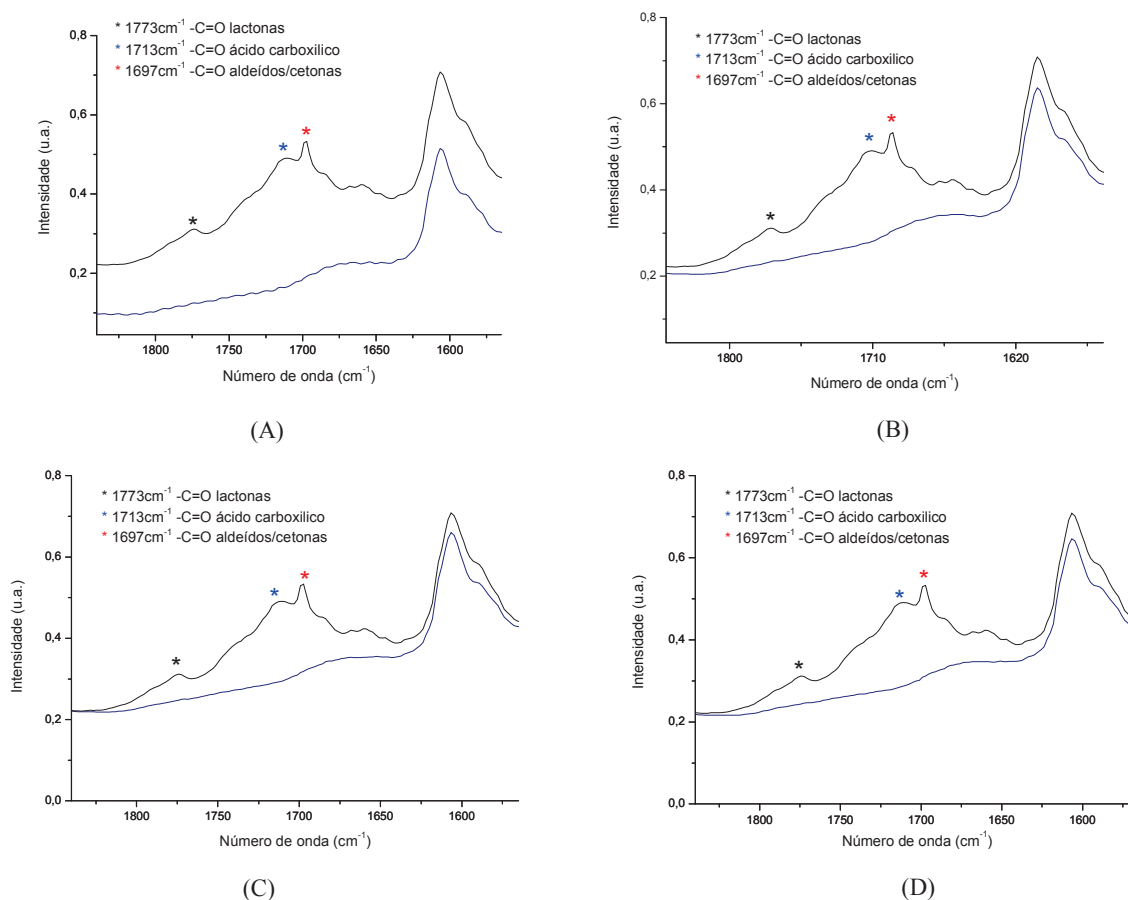


Figura 2. Espectros de FTIR das amostras de óleo mineral AV-60 envelhecido por um período de 45 dias antes e após o pré-tratamento com o Florissil (A), e com as argilas bauxita (B), Bent-Na (C) e ATPG (D). Os espectros mostram o desaparecimento das bandas dos compostos carbonilados após o pré-tratamento com os diferentes materiais.

### C. Pré-tratamento de amostras de óleo mineral isolante dopada com PCBs.

Para verificar a interferência dos produtos de oxidação na avaliação de óleos contaminados com PCBs, foram realizados ensaios cromatográficos em amostras de óleo mineral isolante retirado de transformador isento de PCBs, desse mesmo óleo dopados com padrão de PCBs (MIX OXI) e da amostra de óleo novo dopada com padrão de PCBs (MIX

Após o pré-tratamento da amostra com as diferentes argilas, foi observado o desaparecimento das bandas de carbonilas, indicando a sorção desses compostos pela argila e confirmando a aplicabilidade desses materiais na remoção dos produtos da oxidação do OMI. Nota-se ainda, que as argilas apresentaram uma eficiência similar à observada no pré-tratamento com o florissil.

AV-60). Os resultados estão indicados na Figura 3.

Na Figura 3 (A), que corresponde ao cromatograma da amostra de óleo mineral oxidado retirado de transformador, isenta de PCBs, é possível observar o perfil dos picos de oxidação do OMI. Esses picos aparecem com maior intensidade no intervalo de 20 a 30 minutos de tempo de corrida. Quando esse cromatograma é comparado com o da amostra MIX AV-60 (figura 3 C – OMI sem envelhecimento dopado com PCBs), verifica-se que os picos de oxidação do OMI aparecem na mesma região onde surgem picos de PCB da amostra MIX AV-60.

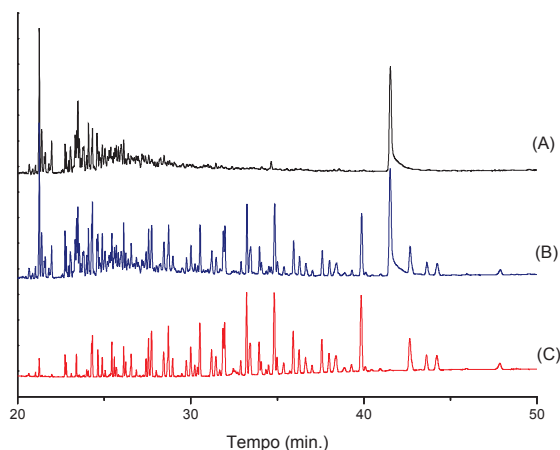


Figura 3. Cromatograma das amostras de óleo mineral oxidado retirado de transformador isento de PCBs (A), e das amostras dopadas com o Aroclor 1242, 1254 e 1260 MIX OXI (B) e MIX AV-60 (C).

A amostra MIX OXI (Figura 3 B) corresponde ao OMI oxidado retirado de transformador dopado com PCBs; para essa amostra são observados picos de oxidação do óleo e de PCBs. A amostra apresenta um pico próximo de 42 minutos, que corresponde à oxidação do OMI, pois é observado também na amostra de óleo oxidado (cromatograma A), porém não no MIX AV-60 (cromatograma C). Esse pico em 42 minutos não gera dificuldades para o analista durante o processo de quantificação da amostra, pois é facilmente identificado como oxidação do óleo e pode ser eliminado da integração. Porém, os picos correspondentes à oxidação do óleo que surgem no intervalo de 20 a 30 minutos não podem simplesmente ser eliminados, pois se sobrepõem aos picos de PCBs e é essa a grande dificuldade encontrada nas análises de PCBs em OMI.

O pré-tratamento tem como função promover a remoção dos produtos de oxidação do OMI de forma que a amostra MIX OXI após passar por esse tratamento apresente um perfil cromatográfico similar ao da amostra MIX AV-60, ou seja, excluindo os picos de oxidação de forma a permanecerem apenas os picos de PCBs.

Para verificar a eficiência de cada argila e a seletividade delas, ambas as amostra passaram pelo processo de pré-tratamento com as diferentes argilas. Os cromatogramas da amostra MIX AV-60 antes e após os diferentes tratamentos apresentaram pequena diminuição na intensidade dos picos de PCBs, indicando que houve retenção de PCBs no material extrator. O mesmo fenômeno foi observado para o pré-tratamento com o Florisil e confirmado através da quantificação da amostra antes e após cada extração, como indicado na Tabela 1.

O cálculo da concentração de PCBs em cada amostra foi realizado utilizando o método recomendado através da norma NBR 13882, que utiliza padrões externos como referência. Foi construída uma curva de calibração utilizando soluções padrões, com concentração conhecida, dos Aroclor 1242, 1254 e 1260, e essa curva foi utilizada no processo de quantificação das amostras. O intervalo de tempo usado para a quantificação foi de 22 a 46 minutos (intervalo onde sur-

gem os picos de PCB na programação de ensaio utilizada) e a concentração da amostra MIX AV-60 antes dos pré-tratamento era de 75 ppm.

Os resultados listados na tabela 1 indicam que dentre todos os materiais estudados a argila Bent-Na foi a que exibiu o comportamento mais satisfatório, pois apresentou a concentração mais próxima do esperado, que era de 75ppm.

Tabela 1. Concentração de PCBs na amostra MIX AV-60 após o pré-tratamento com as argilas Bent-Na, ATPG e bauxita, e com o Florisil. A concentração foi determinada utilizando o método de quantificação especificado na Norma NBR13882.

| Pré-tratamento | Concentração de PCB (ppm) |
|----------------|---------------------------|
| Bent-Na        | 66,9                      |
| ATPG           | 61,0                      |
| BAUXITA        | 46,4                      |
| FLORISIL       | 56,8                      |

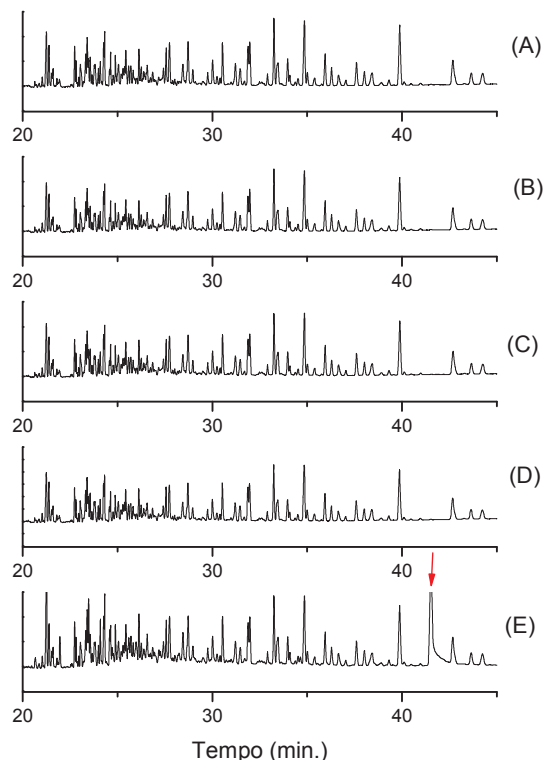


Figura 4. Cromatograma da amostra MIX OXI (E) antes e após o pré-tratamento com as argilas ATPG (A), Bauxita (B) e Bent-Na(C) e com Florisil (D).

Na Figura 4 encontram-se os cromatogramas da amostra MIX OXI após cada extração. Através da comparação entre os cromatogramas é possível verificar que o pico de oxidação do OMI próximo a 42 minutos foi removido após o pré-tratamento. Porém, comparando-se os cromatogramas das amostras MIX OXI antes e após os pré-tratamentos com o cromatograma da amostra MIX AV-60 (Figura 5), na região onde surgem com maior intensidade os picos referentes à oxidação do OMI, é possível verificar a pouca eficiência na remoção desses compostos por todos os materiais utilizados

inclusive para o florisil, material sugerido na norma NBR13882.

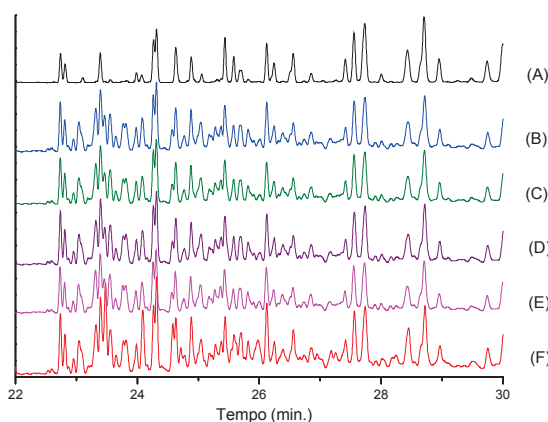


Figura 5. Cromatograma da amostra MIX AV-60 (A) e da amostra MIX OXI após o pré-tratamento com Bent-Na (B), bauxita (C), ATPG (D) e Florisil (E) e sem pré-tratamento (F) no intervalo de 22 a 30 minutos.

A amostra MIX OXI foi quantificada antes e após cada pré-tratamento e o resultado encontra-se na tabela 2. A concentração de PCBs nessa amostra é de 75ppm, porém quando analisada de acordo com os critérios da norma NBR 13882 e quantificada, no intervalo de 22 a 46 minutos de corrida, sem a exclusão dos picos de oxidação do óleo, o valor encontrado foi de 169 ppm, pois todos os picos presentes nesse intervalo foram integrados e quantificados como PCB. Levando esse fato em consideração, o melhor pré-tratamento é aquele que resultar em uma concentração de PCBs na amostra próximo a 75ppm, entretanto esse resultado não foi alcançado.

Tabela 2. Concentração de PCBs na amostra MIX OXI após o pré-tratamento com as argilas Bent-Na, ATPG e bauxita, e com o Florisil. A concentração foi determinada utilizando o método de quantificação especificado na Norma NBR13882, sem excluir os picos de oxidação do OMI que não foram removidos no pré-tratamento.

| Pré-tratamento | Concentração de PCB (ppm) |
|----------------|---------------------------|
| Bent-Na        | 104,0                     |
| ATPG           | 115,0                     |
| BAUXITA        | 107,0                     |
| FLORISIL       | 118,0                     |

Todos os materiais utilizados nos pré-tratamentos apresentaram um comportamento similar ao Florisil, removendo alguns picos de oxidação. Porém, na região de maior dificuldade para a realização da quantificação das amostras (22 a 30 minutos de corrida), os pré-tratamentos não apresentaram a melhora desejada.

Por esse motivo, em paralelo a esse estudo estão sendo realizados testes utilizando materiais comerciais sugeridos para o processo de remoção de impurezas e interferentes presentes em amostras de OMI contaminadas com PCBs, como colunas de extração em fase sólida de sílica, ácido

benzeno sulfônico e sulfóxido. Outras metodologias de extração devem ser investigadas, como a utilização da técnica de microextração em fase sólida, que tem se mostrado uma alternativa promissora para a análise de PCBs em amostras de água. Também deve ser investigada a modificação química dessas argilas.

#### IV. CONCLUSÕES

De acordo com esses primeiros estudos foi possível verificar que as argilas estudadas promoveram a remoção parcial dos compostos de oxidação do OMI, fato confirmado através da análise de FTIR das amostras de OMI envelhecidas antes e após o pré-tratamento com as diferentes argilas.

Todavia, ainda existe a necessidade de melhorias na metodologia de pré-tratamento em amostras de OMI contaminadas com PCBs, uma vez que o material sugerido pela própria norma brasileira não apresenta uma eficiência satisfatória no processo de remoção de produtos oriundos da oxidação do OMI. Os pré-tratamentos com as argilas também não surtiram o efeito desejado no que diz respeito à completa remoção desses compostos carbonilados, mas apresentaram resultados similares ao obtido com a utilização do Florisil, sendo que a argila Bent-Na apresentou o resultado mais próximo do desejado, quando analisados os valores de concentração de ambas as amostras MIX AV-60 e MIX OXI antes e após os tratamentos com esse material. Este fato indica que o aperfeiçoamento na metodologia empregada pode resultar em melhores resultados.

#### V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista (CTEEP) por financiar esse projeto de pesquisa, ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) pelo apoio financeiro e pela cessão do espaço físico bem como de todos os equipamentos, reagentes e demais materiais de consumo necessários para a realização deste trabalho, e ao CNPq pelo benefício da lei 8010/90.

#### VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. C. P. Penteado e J. M. Vaz, "O Legado das Bifenilas Policloradas(PCBs)," *Química Nova*, vol. 24, pp. 390-398, 2001.
- [2] M. D. Erickson, "Analytical Chemistry of PCBs", 2nd ed., editora Lewis Publishers, 1997.
- [3] Y. Y. Shu, S. S. Wang, M. Tardif e Y. Huang, "Analysis of polychlorinated biphenyls in aqueous samples by microwave-assisted head-space solid-phase microextraction," *Journal of Chromatography A*, vol. 1008, pp. 1-12, 2003.
- [4] R. C. Hale e M. O. Gaylor, "Determination of PCBs in fish tissues using supercritical fluid extraction," *Environmental Science e Technology*, vol. 29, pp. 1043-1047, 1995.
- [5] B. Subedi e S. Usenko, "Enhanced pressurized liquid extraction technique capable of analyzing polychlorodibenzo-p-dioxins, polychlorodibenzofurans, and polychlorobiphenyls in fish tissue," *Journal of Chromatography A*, vol. 1238, pp. 30-37, 2012.
- [6] J. Lailson-Brito e P. R. D. a. e. al., "Organochlorine compound accumulation in delphinids from Rio de Janeiro state, southeastern brazilian coast," *Science of the total environment*, vol. 433, pp. 123-131, 2012.

- [7] B. Skrbic e K. S. a. e. al, "Principal component analysis of indicator PCB profiles in breast milk from Poland," *Environment International*, vol. 36, pp. 862-872, 2010.
- [8] S. Mohr e I. M. Costabeber, "Aspectos toxicológicos e ocorrência de bifenilos policlorados em alimentos," *Ciência Rural*, vol.42, março 2012.
- [9] STOCKHOLM CONVENTION, "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) as amended in 2009 - text and annexes".[Online]. Disponível: [http://chm.pops.int/sc10/cd-content/files/a/stockholm\\_convention\\_text\\_e.pdf](http://chm.pops.int/sc10/cd-content/files/a/stockholm_convention_text_e.pdf). [Acesso em: 05 dez. 2012].
- [10] Decreto nº 5.472, de 20 junho de 2005. [Online]. Disponível: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5472.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5472.htm) [Acesso em 18-02-2013]
- [11] "JusBrasil Legislação," [Online]. Disponível: [www.jusbrasil.com.br/legislacao/159669/lei-12288-06-sao-paulo-sp](http://www.jusbrasil.com.br/legislacao/159669/lei-12288-06-sao-paulo-sp). [Acesso em 10 12 2012].
- [12] [Online]. Disponível: [www.camara.gov.br/sileg/integras/859746.pdf](http://www.camara.gov.br/sileg/integras/859746.pdf). [Acesso em 10 12 2012].
- [13] Y.-C. Na, K.-J. Kim, J. Hong e J.-J. Seo, "Determination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using various adsorbents for solid phase extraction," *Chemosphere*, vol. 73, pp. S7-S12, 2008.
- [14] M. Takada, H. Toda e R. Uchida, "A new method for quantification of PCB in transformer oil," *Chemosphere*, vol. 43, pp. 455-459, 2001.
- [15] A. Aota, Y. Date, S. Terakado, H. Sugiyama e N. Ohmura, "Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Oil by Using Liquid-Liquid Partitioning in a Microfluidic Device," *Analytical Chemistry*, vol. 83, pp. 7834-7840, 2011.
- [16] M. R. Criado, I. R. Pereiro e R. C. Torrijos, "Selective determination of polychlorinated biphenyls in waste oils using liquid-liquid partition followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 1056, pp. 263-266, 2004.
- [17] I. Antonello, E. Humeres, I. G. d. Souza, N. A. Debacher e A. R. Martins, "Determinação de Ascarel em óleo isolante de transformadores," *Química Nova*2007, vol. 30, pp. 709-711.
- [18] P. d. Voogt, "The determination of polychlorinated biphenyls in waste mineral oils: a review," *Chemosphere*, vol. 23, pp. 901-914, 1991.
- [19] M. Numata, Y. Aoyagi, Y. Tsuda, T. Yarida e A. Takatsu, "Preparation of sulfoxide residue bonded silica stationary phase for separation of polychlorinated biphenyls from mineral oils," *Analytical Chemistry*, vol. 79, pp. 9211-9217, 2007.
- [20] L. R.A e S. M.I, Transformer oil, 2<sup>a</sup> ed., Jerusalem, 1970, p. 275.
- [21] ABNT NBR 13882 Líquidos isolantes elétricos – Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB), outubro 2008.
- [22] CEI IEC 61619 Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capilar column gas chromatography, 1<sup>o</sup> edition, 1997.
- [23] I. F. Leite, C. M. O. Raposo, S. M. L. Silva, "Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importadas: antes e após o processo de organofiliação para serem utilizadas como nanocargas," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 303-308, 2008.
- [24] G. E. L. Junior, J. M. G. Neto e J. M. M. Neto, "Ação adsorvente da bauxita sobre o óleo isolante novo," *Química Nova*, vol. 28, pp. 535-538, 2005.
- [25] C. H. Oliveira, "Caracterização tecnológicas de atapulgita do Piauí," Trabalho publicado nos anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis –SC- BR, junho de 2004, vol. 1, pp. 49-56.
- [26] A. J. Almeida de Paula, M. Krügel, J. P. Miranda, L. F. S. Rossi, P. R. C. Neto, "Utilização de argilas para purificação de biodiesel," *Química Nova*, vol. 34, pp. 91-95, 2011.
- [27] G. Majano, S. Mintova, "Mineral oil regeneration using selective molecular sieves as sorbents," *Chemosphere*, vol. 78, pp. 591-598, 2010.