

AValiação das Normas de Ensaio Aplicadas na Quantificação de PCBs em Óleo Isolante

Kassia dos Santos^{a,b}, Heloisa N. da Motta^a, Erick Amaral Campos^c, Joseane V. Gulmine^a e Marilda Munaro^{a,b,*}

^aDepartamento de Eletricidade e Materiais, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, CP 19067, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

^bSetor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, CP 19011, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

^cCompanhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista, Rua Casa do Ator, 1.155, 04546-004 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 26/05/2014; aceito em 27/01/2015; publicado na web em 05/03/2015

EVALUATION OF STANDARD TEST METHODS APPLIED FOR PCBs QUANTIFICATION IN INSULATING OIL. Polychlorinated biphenyls (PCBs) were widely used between 1940 and 1970 as an insulating fluid for transformers and capacitors. However, they are bioaccumulative and potentially carcinogenic and, according to the 2001 Stockholm Convention, must be eliminated by 2025. In Brazil, they have been gradually eliminated but contaminated equipment remains. The Brazilian official standard for PCBs content in oil analysis is the ABNT NBR 13882 and there is also the IEC 61619 International Standard, both based on GC-ECD quantification. This work identified the inefficiency of these analytical methods and highlights potential failures which generated discrepancies on quantification of these contaminants. It was observed that the IEC 61619 is superior to ABNT NBR 13882 in analytical criteria, but has problems with the inefficiency of the adsorbent material used in pretreatments for removal of oxidation products from oil where these adsorbents adsorbed some PCBs molecules, causing errors in quantification.

Keywords: PCB; polychlorinated biphenyls; chromatography; IEC; NBR.

INTRODUÇÃO

Bifenilas policloradas (PCBs) é o nome genérico atribuído à classe de compostos organoclorados obtidos por meio da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador. A quantidade de átomos de cloro presentes na molécula pode variar de 1 a 10 (Figura 1) e esses átomos podem ocupar diferentes posições na mesma, obtendo-se 209 estruturas moleculares diferentes denominadas congêneres.^{1,2} As propriedades físico-químicas das PCBs variam de acordo com o grau de cloração da molécula.

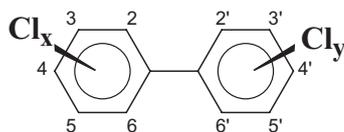


Figura 1. Representação genérica da estrutura molecular das bifenilas policloradas (PCBs), onde o número de átomos de cloro pode variar de 1 a 10¹

Por apresentarem alta estabilidade térmica, resistência química, baixa inflamabilidade e excelentes propriedades de isolamento elétrico, as bifenilas policloradas foram muito utilizadas no setor elétrico como fluido isolante em transformadores e capacitores, sendo avaliadas por muitos como o melhor fluido isolante existente.

No entanto, foi verificado que são substâncias tóxicas e, devido à sua alta estabilidade, são compostos de difícil degradação, sendo poluentes onipresentes, podendo ser encontradas em diferentes matrizes ambientais, incluindo plantas e animais. Por serem capazes de se acumular em tecidos gordurosos, chegam até os organismos humanos principalmente por meio da ingestão de alimentos de origem animal contaminados com PCBs.¹ Há estudos de análise de PCBs em águas contaminadas,³ tecidos de peixes,^{4,5} em outros animais marinhos⁶ e até mesmo em leite materno.⁷ Pesquisas mostram que as PCBs afetam o sistema nervoso e endócrino de animais e, segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, são classificadas como

prováveis substâncias cancerígenas a humanos.⁸ Por esses motivos, seu uso foi proibido mundialmente. 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 nas redes elétricas.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. Dessa forma, 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 à saúde humana, as PCBs foram enquadradas no grupo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) durante a Convenção de Estocolmo de maio de 2001, devendo ter seu uso eliminado até 2025. O Estado de São Paulo já possui uma Lei (Lei nº 12.288 de 22 de fevereiro de 2006) que regulamenta o processo de gestão e eliminação destes compostos e está em tramitação no Congresso Nacional uma Lei Federal com este objetivo. Em ambos os casos, o limite para que dado material ou equipamento seja considerado como contaminado por PCBs é de 50 mg kg⁻¹.

Para identificação e descarte correto destes materiais e equipamentos contaminados é necessário que a análise que determina o teor de PCBs presente no material em questão seja efetuada de forma adequada e confiável. A norma utilizada oficialmente no Brasil para análise de teor de PCBs é a ABNT NBR 13882,⁹ existindo ainda a Norma Internacional IEC 61619¹⁰ com esta finalidade, sendo ambas baseadas na técnica de cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-DCE).

A Norma ABNT NBR 13882⁹ estabelece que a amostra deve passar por uma coluna de extração em fase sólida (SPE) com sílico de magnésio (florisil) e o eluato deve ser diluído em *n*-hexano

*e-mail: marilda@lactec.org.br

na proporção de 1:20. Após o pré-tratamento a amostra é analisada por CG-DCE e a determinação da presença ou ausência de PCBs na amostra é realizada por meio da comparação do cromatograma da mesma 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 analíticas de soluções padrão de concentrações conhecidas. Entretanto, observações feitas em trabalhos interlaboratoriais brasileiros indicam que o método e os critérios utilizados atualmente não são precisos.¹¹⁻¹⁴ 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 e/ou exclui picos na integração das áreas, conforme sua experiência e seu conhecimento do perfil cromatográfico das PCBs. Além disso, a interferência da matriz também contribui como fonte de erro, pois não é completamente eliminada durante o pré-tratamento.

Conhecendo-se os prejuízos ambientais e financeiros (multas, remediação de áreas) causados pela disposição final incorreta dos resíduos contaminados com PCBs e considerando-se os prazos previstos por lei para a eliminação desses materiais, muitos estudos estão sendo realizados com o objetivo de promover a extração e a quantificação de PCBs em amostras de óleo mineral com melhor precisão.¹⁵⁻¹⁷ Por esse motivo a norma brasileira está passando por revisão e alguns laboratórios sugerem inclusive a substituição integral dessa norma pela norma internacional CEI IEC 61619 – Líquidos Isolantes – Contaminação por Bifenilas Policloradas (PCB) – Método para determinação por cromatografia em fase gasosa com coluna capilar,¹⁰ 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-DCE. Esse processo apresenta custo mais elevado quando comparado a NBR 13882,⁹ pois necessita de um pré-condicionamento da coluna de extração e a amostra passa por diversas lavagens com solvente, além da utilização de padrões de congêneres com certificação de concentração individual para as análises quantitativas.

Este trabalho buscou implantar o método das normas NBR e IEC, avaliando dificuldades, possíveis fontes de erros e vantagens efetuando a comparação entre as normas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e equipamentos

A análise cromatográfica por ambas as normas, NBR e IEC, foi realizada em cromatógrafo a gás da marca Thermo Scientific modelo TRACE 1310 com injetor automático modelo AS3000 e detector de captura de elétrons (ECD) com fonte de ⁶³Ni. Nitrogênio 5.0 ECD, pureza 99,999%, marca White Martins, foi utilizado como gás de *make up* em fluxo de 15 mL min⁻¹; hélio 5.0 ECD, pureza 99,999%, marca White Martins, foi utilizado como gás de arraste em fluxo constante de 1 mL min⁻¹. O *software* ChromQuest 5.0 foi utilizado na aquisição e tratamento dos dados.

Todas as pesagens necessárias para o preparo das soluções padrões e amostras por ambas as normas, NBR e IEC, foram realizadas em balança analítica marca Shimadzu modelo AX200.

Norma NBR

Cartuchos para SPE de florissil, diâmetro de partícula de 150-250 µm, de 1000 mg por 6 mL, marcas Supelco® e Applied Separations®, foram utilizados no pré-tratamento das amostras a serem analisadas pela norma NBR.

Óleo mineral isolante AV-60 IN adquirido da Petrobras®; óleo mineral isolante pouco e muito oxidado isento de PCBs retirado de

transformador; soluções padrão de 1000 µg mL⁻¹ de PCB em *n*-hexano de Aroclor 1242, de Aroclor 1254 e de Aroclor 1260, todas da marca Supelco® e *n*-hexano grau HPLC (mínimo 96%) marca Merck® foram utilizados para preparo das amostras e das soluções padrões.

A análise cromatográfica foi realizada com coluna capilar para cromatografia a gás fase OV-5 (5% difenil / 95% dimetilpolisiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, marca Ohio Valley.

Norma IEC

Colunas de extração em fase sólida com ácido sulfônico como fase estacionária (SPE - ácido sulfônico) de 500 mg por 3 mL adquiridas da Supelco®; colunas de extração em fase sólida com sílica gel como fase estacionária (SPE - sílica) de 500 mg por 3 mL adquiridas da Supelco®; adaptador para coluna de SPE adquirido da Supelco® foram utilizados para pré-tratamento das amostras.

Foram utilizados os mesmos materiais para preparo das amostras e padrões que na implantação da Norma NBR, e ainda: solução padrão C30 – 2,4,6 triclorobifenil de 100 µg mL⁻¹ marca Accustandard®; solução padrão C209 – 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6 decaclorobifenila de 100 µg mL⁻¹ marca Accustandard®; 9 soluções de grupos de congêneres de PCBs com concentração de 10 mg L⁻¹ de cada congêneres em iso-octano marca Accustandard®.

A análise cromatográfica foi realizada com coluna capilar para cromatografia a gás de sílica fundida revestida com fase estacionária de 8% fenil policarborano siloxano (HT-8), dimensões: 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, marca SGE Analytical Science.

Método

Norma NBR

As amostras utilizadas para a validação do método implantado foram preparadas pela adição de padrões de Aroclor 1242, 1254 e 1260 em óleo mineral isolante (OMI), de forma a se obter amostras em óleos com diferentes estágios de oxidação e com diferentes concentrações de PCBs. Os óleos utilizados foram OMI novo, OMI com pouca e OMI com muita oxidação e isentos de PCBs, sendo os dois últimos retirados de transformadores. As amostras finais com suas respectivas concentrações encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Amostras utilizadas para a validação do método implantado

Amostra	Descrição
OMI23	OMI novo com 22,6 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMI75	OMI novo com 74,6 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMI125	OMI novo com 125,4 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMIP23	OMI pouco oxidado com 22,6 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMIP75	OMI pouco oxidado com 74,6 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMIP125	OMI pouco oxidado com 125,4 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMIM23	OMI muito oxidado com 22,6 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMIM75	OMI muito oxidado com 74,6 mg kg ⁻¹ de PCBs
OMIM125	OMI muito oxidado com 125,4 mg kg ⁻¹ de PCBs

As curvas analíticas, utilizadas para quantificação das amostras com pré-tratamento com coluna de SPE-florissil, foram preparadas a partir da diluição dos padrões dos Aroclor 1242, 1254 e 1260 em *n*-hexano. Essas soluções foram denominadas soluções padrão e foram preparadas com diferentes concentrações de PCBs conforme indicado na Tabela 2. Essa norma não prevê a realização da etapa de pré-tratamento dos padrões.

Tabela 2. Soluções de Aroclor utilizadas na confecção da curva analítica

Solução padrão	Aroclor	Concentração total de PCB na solução (mg L ⁻¹)
MIX05	1242, 1254 e 1260	5
MIX10	1242, 1254 e 1260	10
MIX25	1242, 1254 e 1260	25
MIX50	1242, 1254 e 1260	50
MIX100	1242, 1254 e 1260	100

O pré-tratamento das amostras utilizando cartuchos de SPE de florisil foi realizado conforme a norma ABNT NBR13882. Foram depositados cerca de 4 mL de amostra no topo da coluna de extração e foi coletada uma alíquota do primeiro mL eluído da coluna. Essa alíquota foi diluída 20 vezes em *n*-hexano, utilizando-se micropipetas automáticas, colocada em frasco de 2 mL lacrado com septo e posteriormente analisada por cromatografia em fase gasosa.

A programação de análise de CG-DCE utilizada foi a estabelecida pela norma ABNT NBR 13882. O volume de amostra utilizado em cada injeção foi de 1 µL, sendo esta realizada com razão de 1:10. As temperaturas do injetor e do detector foram de 225 °C e 320 °C, respectivamente. A programação de temperatura do forno utilizada foi: permanência a 90 °C por 4 min; rampa de 6 °C min⁻¹ até 220 °C e permanência nesta temperatura por 5 min; e rampa de 3 °C min⁻¹ até 230 °C com permanência por 26 min, totalizando 60 minutos de análise.

Norma IEC

A implantação do método proposto pela norma foi realizada por meio da análise das 9 soluções de grupos de congêneres de PCBs e pela análise da solução obtida pela mistura destas 9 soluções totalizando os 209 congêneres de PCBs.

A preparação dessas soluções e a análise cromatográfica foram realizadas com base na Norma CEI IEC 61619,¹⁰ com temperatura do injetor de 250 °C e temperatura do detector 320 °C. O volume de amostra injetado foi de 1 µL. A programação de temperatura do forno utilizada foi: permanência a 100 °C por 1 min; rampa de 40 °C min⁻¹ até 130 °C sem permanência nesta temperatura; e rampa de 5 °C min⁻¹ até 290 °C com permanência por 21 min 25 s, totalizando 55 minutos de análise.

Comparando a ordem de eluição dos congêneres de PCBs com tabelas apresentadas na norma foi possível identificar cada congêner e seu tempo de retenção. Sendo assim foi possível calcular o tempo de retenção relativo experimental (ERRT) para cada congêner por meio da Equação 1.

$$ERRT_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \quad (1)$$

na qual $ERRT_x$ é o tempo de retenção relativo experimental; t_x é o tempo de retenção do pico escolhido; t_{30} é o tempo de retenção do congêner C30 (referência); e t_{209} é o tempo de retenção do congêner C209 (referência e padrão interno).

O fator de resposta relativo experimental (ERRF), por sua vez, foi calculado por meio da Equação 2:

$$ERRF_i = \frac{A_i M_s}{A_s M_i} \quad (2)$$

na qual $ERRF_i$ é o fator de resposta relativo experimental; A_s é a área do pico do padrão interno (C209); A_i é a área do pico do congêner *i*; M_s é a concentração (g mL⁻¹) do padrão interno (C209); e M_i é a

concentração (g mL⁻¹) do congêner *i*. A determinação do fator de resposta e do tempo de retenção relativo experimental fazem parte dos procedimentos necessários à implantação da norma.

Foram preparadas, ainda, soluções de padrão interno nas concentrações de 2 mg L⁻¹ do congêner 209 e do congêner 30 para serem adicionados as amostras de validação. Essas amostras (Tabela 1) foram preparadas da seguinte forma: pesou-se 1,0 g da amostra em balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se 1 mL da solução de padrão interno e completou-se o volume com *n*-hexano.

Todas as soluções utilizadas na implantação da norma e amostras de validação passaram pelo seguinte pré-tratamento: uniu-se a coluna de SPE de ácido sulfônico ao topo da coluna de sílica gel usando o adaptador; eluiu-se nas duas colunas 6 mL de *n*-hexano (3 vezes de 2 mL) para condicionar a fase estacionária; transferiu-se 500 µL da solução a ser eluída para o topo da coluna de ácido sulfônico; adicionou-se 0,5 mL de *n*-hexano e aplicou-se leve vácuo para distribuir uniformemente a amostra sobre o adsorvente; aguardou-se no mínimo 5 s para começar a eluição. A eluição foi realizada com um fluxo máximo de 2 mL min⁻¹ e, a cada eluição, o solvente ficou acima do nível do adsorvente (exceto na eluição final). Procedeu-se às lavagens com solvente conforme a norma e procedeu-se à análise cromatográfica das soluções pré-tratadas.

Depois de injetadas as amostras de validação, o cromatograma de cada amostra foi analisado visualmente para verificar picos estranhos, problemas cromatográficos ou ainda interferências. De acordo com a norma os picos estranhos devem ser eliminados do processo de quantificação.

A análise quantitativa foi realizada pelo cálculo da massa de PCBs em cada pico. A massa de cada congêner ou congêner coeluído (para cada pico *i*) foi calculada pelo método do padrão interno usando o fator de resposta relativo experimental. O fator de resposta utilizado foi o derivado de todos os prováveis, que são os congêneres encontrados nas misturas comerciais. A massa referente a cada pico foi calculada pela Equação 3.

$$m_i = \frac{m_s A_i ERRF_s}{A_s ERRF_i} \quad (3)$$

na qual *i* representa o pico do congêner *i* ou congêner coeluído *i*; m_i é a massa referente ao pico *i*, em miligramas, da amostra; m_s é a massa do padrão interno, em miligramas, da amostra (para o padrão interno 2 o valor é 0,002); A_i é a área do pico *i*; A_s é a área do pico do padrão interno; $ERRF_i$ é o fator de resposta experimental relativo do pico *i*; e $ERRF_s$ é o fator de resposta experimental relativo do padrão interno (igual a 1,000).

As massas referentes aos picos individuais são somadas, resultando na massa total de PCBs (em mg) na solução de validação.

A concentração total de PCBs (mg kg⁻¹) é calculada usando a massa inicial da amostra utilizada na preparação da solução. O teor total de PCBs na amostra, expresso em mg kg⁻¹, é determinado pela Equação 4.

$$\text{Concentração de PCB na amostra} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{\sum m_i \times 1000}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quantificação das amostras de validação pela Norma NBR

Após o pré-tratamento com florisil, as amostras de validação foram analisadas por CG-DCE, sendo apresentados na Figura 2 alguns dos cromatogramas obtidos, todos de amostras com 75 mg kg⁻¹ de PCBs: preparadas com OMI novo (OMI75), OMI pouco

oxidado (OMIP75) e OMI muito oxidado (OMIM75). Nessa Figura estão destacadas as regiões de maior concentração dos picos de cada Aroclor, nas quais se observa a sobreposição entre eles em algumas regiões e entre os picos característicos de compostos de oxidação do OMI com o Aroclor 1242, mostrando que o pré-tratamento não conseguiu retirar todos os interferentes. Antes da quantificação, as amostras foram analisadas qualitativamente, ou seja, foram comparadas com cromatogramas das soluções padrão para determinação de quais picos presentes na amostra correspondem a picos de PCBs.

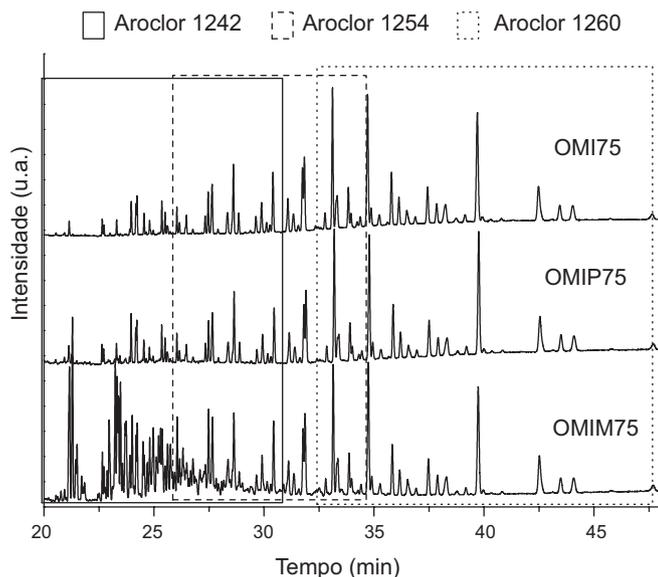


Figura 2. Cromatogramas das amostras de óleo mineral isolante novo (OMI75), pouco oxidado (OMIP75) e muito oxidado (OMIM75) obtidos utilizando pré-tratamento com cartuchos de SPE de florisil.

As concentrações de PCBs quantificadas para as amostras após o pré-tratamento com florisil encontram-se na Tabela 3, onde há uma coluna com a quantificação levando-se em consideração a experiência do analista, realizando-se a exclusão dos picos de oxidação do OMI que o pré-tratamento não foi capaz de remover, e a última coluna contendo a quantificação de amostras, sem exclusão de picos pelo analista. As amostras foram preparadas e analisadas em triplicata sendo a variação encontrada entre os valores de concentração de $\pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 3. Comparação entre os valores de concentração de PCBs obtidos para as amostras de validação após o pré-tratamento com florisil e a concentração preparada de PCBs das amostras

Amostra	Concentração preparada (mg kg^{-1})	Concentração com exclusão de picos de oxidação pelo analista (mg kg^{-1})	Concentração sem exclusão de picos de oxidação (mg kg^{-1})
OMI23	22,6	15,2	17,8
OMI75	74,6	49,1	51,9
OMI125	125,4	97,2	100,6
OMIP23	22,6	15,3	21,7
OMIP75	74,6	48,5	56,2
OMIP125	125,4	88,4	95,2
OMIM23	22,6	20,7	93,8
OMIM75	74,6	55,1	120,7
OMIM125	125,4	95,1	155,4

Os cromatogramas da Figura 2 comparam amostras com a mesma concentração de PCBs, porém preparadas com óleos em diferentes estágios de oxidação. Nota-se que o pré-tratamento com florisil não resultou na eliminação total dos picos de oxidação da matriz, principalmente, daqueles que aparecem no início do cromatograma (faixa de tempo de retenção entre 22 a 30 minutos) que é o mesmo intervalo onde eluem PCBs do Aroclor 1242, indicando que os produtos de oxidação do óleo interferem na quantificação de PCBs.

A não eliminação dos produtos de oxidação do OMI com o pré-tratamento utilizado fica melhor evidenciada na última coluna da Tabela 3, quando é feita a quantificação sem exclusão desses picos de oxidação.

Utilizando as amostras de OMI novo que tiveram a adição proposital e em quantidade conhecida de PCBs foi possível verificar a taxa de recuperação após o pré-tratamento. Para isso foram injetadas no cromatógrafo amostras de OMI75 com e sem o pré-tratamento com florisil e observou-se que as amostras após o pré-tratamento apresentaram redução na intensidade dos picos de PCBs, como ilustrado na Figura 3.

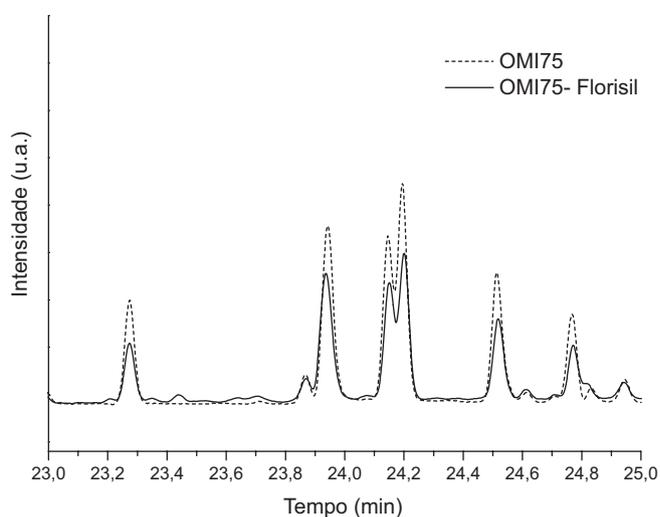


Figura 3. Cromatogramas das amostras de óleo mineral isolante novo sem (OMI75) e com o pré-tratamento utilizando cartuchos de SPE de florisil (OMI75-Florisil), no intervalo de 23 a 25 minutos

O objetivo do pré-tratamento utilizando florisil é justamente eliminar os interferentes da matriz (OMI), como os compostos polares provenientes da oxidação do OMI, porém, o que se observa é que esse material acaba retendo parte do analito (PCBs), que apresenta polaridade variável. Isso é confirmado pelos resultados de quantificação, presentes na Tabela 3, nos quais a amostra OMI75 apresentou concentração de PCBs igual a $51,9 \text{ mg kg}^{-1}$ sendo que sua concentração preparada é de $74,6 \text{ mg kg}^{-1}$, apresentando assim uma taxa de de retenção de 30,8% após o pré-tratamento com florisil. Esse erro poderia ser minimizado se o padrão utilizado na quantificação também fosse submetido ao mesmo pré-tratamento das amostras e se a quantificação fosse realizada por padronização interna, porém são necessários testes para comprovar essa afirmação.

Quantificação das amostras de validação pela Norma IEC

A sensibilidade e a linearidade do detector, bem como a resolução do equipamento, foram verificadas e avaliadas conforme recomendações da norma, sendo que os três parâmetros foram satisfatórios. A taxa de recuperação do pré-tratamento da amostra, que utiliza soluções

contendo a mistura dos Aroclor 1242, 1254 e 1260 em *n*-hexano, foi determinada conforme previsto na norma, estando também dentro do limite definido (95%).

Cálculo do tempo de retenção relativo experimental (ERRT)

A norma não menciona a necessidade da utilização de soluções de padrões nas quais se possa identificar com maior clareza e certeza cada congêneres de PCB. Porém, após muitas tentativas sem resultados satisfatórios para a determinação do tempo de retenção relativo experimental e do fator de resposta experimental, devido à falta de maiores esclarecimentos na norma e à subjetividade encontrada em algumas etapas como, por exemplo, na identificação de cada congêneres, optou-se pela utilização de soluções com grupos específicos de congêneres de PCBs contendo concentração conhecida e certificada de cada um deles.

A utilização dessas soluções possibilitou a correta identificação de cada congêneres de PCB bem como dos seus tempos de retenção, informações fundamentais para a determinação do tempo de retenção relativo experimental e para o cálculo do fator de resposta experimental para cada congêneres. Os tempos de retenção relativos experimentais de todos os 209 congêneres foram calculados e encontram-se no Material Suplementar deste artigo.

Cálculo do fator de resposta relativo experimental (ERRF)

A determinação do fator de resposta de cada congêneres foi realizada utilizando as soluções de grupos de congêneres de PCBs. Essas soluções foram preparadas de acordo com as instruções da norma para preparação da solução que seria utilizada para o cálculo do fator de resposta. A vantagem da utilização dessa solução ao invés da solução sugerida pela norma é a possibilidade de determinar o fator de resposta experimental para cada um dos 209 congêneres, não sendo necessário o cálculo e a utilização do fator de correção, o que acarretaria erros analíticos. Além disso, conhecendo-se o tempo de retenção exato de cada congêneres, elimina-se a subjetividade na identificação dos congêneres que, de acordo com a norma, deve ser realizada pela comparação do cromatograma obtido experimentalmente com a figura do cromatograma presente na norma. Também é importante ressaltar que o fator de resposta é influenciado pelo equipamento, modo de injeção, condições de análise e do detector, de forma que a utilização dos fatores publicados na norma, obtidos em outro equipamento, traz erros para a quantificação.

A norma determina que se faça a identificação de todos os congêneres de PCBs possíveis (209 ao todo) e prováveis (encontrados em misturas comerciais). Para os picos de congêneres coeluídos, o fator de resposta foi calculado pela média ponderada utilizando o fator de resposta relativo dos congêneres obtido nesse trabalho e suas proporções relativas encontradas nas misturas comerciais. Para esse cálculo, as proporções relativas dos congêneres presentes no Aroclor 1242, 1254 e 1260 foram extraídas do artigo de Schulz *et al.*,¹⁸ referenciado na norma.

Alguns congêneres nunca foram observados nas misturas comerciais de PCBs; nesses casos a norma sugere que, onde há mais de um congêneres no pico cromatográfico, o fator de resposta relativo seja calculado com a exclusão do congêneres não encontrado nas misturas comerciais. Todas essas recomendações foram seguidas no cálculo do fator de resposta relativo experimental, cujos valores determinados se encontram no Material Suplementar deste artigo.

Quantificação das amostras de validação

Os cromatogramas das amostras, após passarem por uma inspeção visual que compara os cromatogramas obtidos com cromatogramas de soluções padrão de PCB preparadas e injetadas nas mesmas condições da amostra para eliminação de picos interferentes ou

estranhos, foram quantificados pelo método de padronização interna. Alguns dos cromatogramas obtidos encontram-se na Figura 4 e os valores de concentração obtidos estão na Tabela 4. Para verificação da interferência do pré-tratamento na quantificação do teor de PCBs das amostras, principalmente no que se refere à retenção de PCBs pelo pré-tratamento, as mesmas amostras foram também quantificadas sem passar pelo pré-tratamento (Tabela 4). As amostras foram preparadas e analisadas em triplicata e a variação encontrada nos resultados foi de ± 3 mg kg⁻¹.

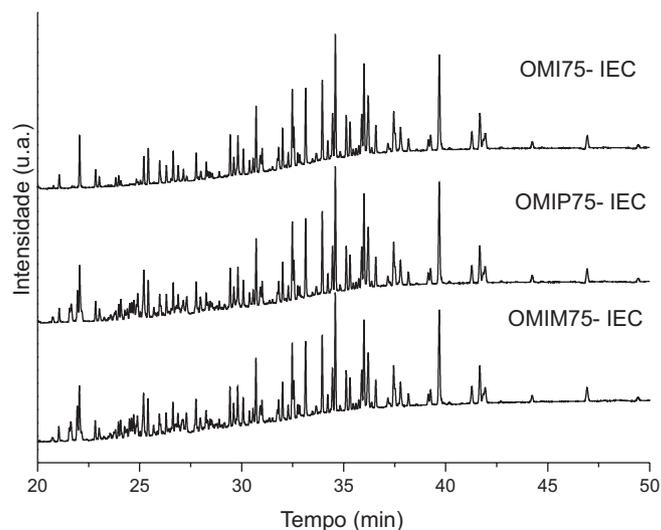


Figura 4. Cromatogramas das amostras de óleo mineral isolante novo (OMI75), pouco oxidado (OMIP75) e muito oxidado (OMIM75), com adição de 74,6 mg kg⁻¹ de PCBs após pré-tratamento conforme norma CEI IEC 61619

Tabela 4. Comparação entre os valores de concentração preparada de PCBs nas amostras de validação, com e sem o pré-tratamento, quantificadas pelo método da Norma CEI IEC 61619

Amostra	Concentração preparada (mg kg ⁻¹)	Quantificação com pré-tratamento (mg kg ⁻¹)	Quantificação sem pré-tratamento (mg kg ⁻¹)
OMI23	22,6	29,2	35,9
OMI75	74,6	62,9	68,2
OMI125	125,4	110,2	114,0
OMIP23	22,6	55,3	66,5
OMIP75	74,6	87,9	108,0
OMIP125	125,4	126,5	149,9
OMIM23	22,6	61,3	78,4
OMIM75	74,6	88,9	138,2
OMIM125	125,4	126,1	181,8

Observa-se a influência do pré-tratamento no resultado da quantificação para as amostras em OMI novo com concentração de PCBs de 75 e 125 mg kg⁻¹, verificando-se a redução no teor de PCBs quantificado sem e com o pré-tratamento. Esse fato indica que o adsorvente utilizado está retendo também parte das PCBs presentes na amostra. Por outro lado, para amostras preparadas com óleo pouco e muito oxidado, o teor de PCBs quantificado foi sempre maior que o teor de PCBs preparado da amostra, novamente sendo essa diferença mais significativa nas menores concentrações de PCBs, indicando que o material utilizado para o pré-tratamento por esse método também não é eficiente para retenção total dos produtos de oxidação do óleo, que acabam sendo quantificados como PCBs.

Nota-se que o teor de PCBs é maior que o valor preparado na amostra OMI23, com óleo novo, tanto na quantificação com o pré-tratamento quanto na quantificação sem o mesmo, sendo a diferença ainda maior no segundo caso. O esperado era que, para amostras com óleo novo, o teor de PCBs ficasse próximo do real, talvez um pouco abaixo, devido à retenção de PCBs pelo adsorvente no pré-tratamento, porém nunca acima do valor real. Para investigar este fato, foi efetuada a injeção do OMI novo no cromatógrafo sem pré-tratamento, tendo sido obtido o cromatograma apresentado na Figura 5, juntamente com o cromatograma da amostra OMI23 (mesmo óleo, porém com $22,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de PCBs), tendo passado pelo pré-tratamento. Observou-se o aparecimento de picos no cromatograma do OMI novo – provavelmente de degradação inicial do óleo – localizados em tempos de retenção semelhantes aos de alguns congêneres de PCBs, que certamente estão sendo quantificados junto com os congêneres reais na quantificação das amostras de validação. Estão indicados nos cromatogramas os picos referentes ao padrão interno (congênera 30), adicionado ao óleo para permitir quantificação pela norma IEC.

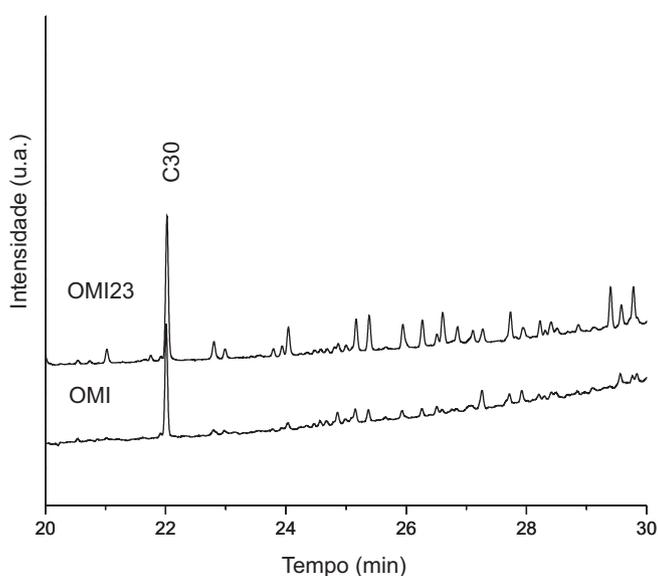


Figura 5. Cromatogramas das amostras de óleo mineral isolante novo isento de PCBs (OMI) e com $22,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de PCBs (OMI23), sendo que apenas a amostra OMI23 passou pelo pré-tratamento de acordo com a norma CEI IEC 61619, sendo o pico identificado como C30 correspondente ao congênera 2,4,6 triclorobifenil utilizado como padrão interno

Para avaliar a contribuição dos produtos de oxidação do OMI novo na quantificação de PCBs das amostras, foi realizada uma quantificação dos picos de oxidação presentes neste OMI novo sem a adição de PCBs, utilizando os mesmos procedimentos da quantificação de picos de PCBs, obtendo-se o valor de $7,40 \text{ mg kg}^{-1}$. A mesma quantificação foi realizada em OMI muito oxidado sem a adição de PCBs, antes e depois do pré-tratamento, obtendo-se $73,6$ e $23,1 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Os resultados mostram que o pré-tratamento auxilia na remoção de compostos interferentes, mas não os elimina completamente e que sua presença pode influenciar negativamente nos resultados, trazendo erros analíticos.

Uma comparação da eficiência dos métodos de pré-tratamento para retirada de interferentes das amostras por ambas as normas é encontrada na Figura 6, na qual são mostrados os cromatogramas de óleos muito oxidados, com e sem o pré-tratamento para a norma NBR (A) e para a norma IEC (B). Observa-se que o método da norma NBR não foi eficiente para retirar os produtos de oxidação,

já os materiais do pré-tratamento da norma IEC conseguiram reter uma quantidade significativa dos compostos oxidados, mas ainda assim o cromatograma da amostra após tratamento apresenta picos de produtos de degradação. Os cromatogramas de cada norma diferem entre si pois são feitos com colunas cromatográficas diferentes e parâmetros de análise diferentes, levando a perfis cromatográficos distintos. Seria interessante uma revisão do método de extração em fase sólida, principalmente para a norma nacional, talvez realizando também extração em fase líquida como já vem sendo praticado em trabalhos publicados com extração de PCBs em outras matrizes,^{19,20} visto que a matriz dos óleos de transformadores é bastante complexa pela presença de diferentes hidrocarbonetos (alifáticos, naftênicos e aromáticos), aditivos do óleo, além dos compostos de oxidação interferentes que vão variar em sua composição e quantidade de um equipamento de rede elétrica para outro.

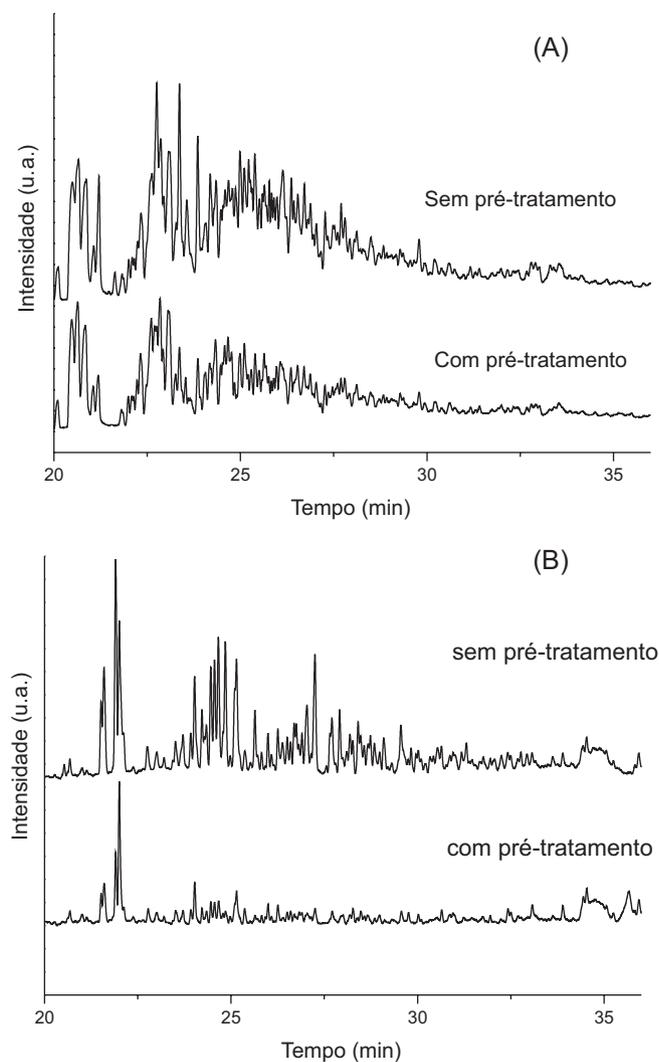


Figura 6. Cromatogramas de óleos minerais muito oxidados isentos de PCBs, sem e com pré-tratamento, obtidos pela norma NBR (A) e pela norma IEC (B)

Para ambas as normas (NBR e IEC) foi verificada a repetitividade e essa verificação foi feita pelo método indicado nas normas que prevê a análise das amostras em duplicata (ensaio executado pelo mesmo operador), sendo considerados suspeitos, a 95% de nível de confiança, os resultados que diferirem em mais de $2+0,1x$ (sendo x a média das determinações em duplicata). A repetitividade dos resultados para ambas as normas atendeu as exigências das mesmas.

CONCLUSÕES

Para as amostras analisadas pelo método da norma nacional, sempre estará presente a questão da subjetividade do analista na hora de selecionar, dentre os picos remanescentes após o pré-tratamento, quais seriam característicos de PCBs e quais seriam característicos de produtos de degradação do óleo, eliminando manualmente estes últimos, fato que pode estar relacionado com a dispersão nos resultados de comparação interlaboratorial realizada pelo Cigrè Brasil periodicamente. Picos que contenham a coeluição de PCBs e oxidação podem também ser eliminados da quantificação, conforme o critério adotado pelo técnico analista. No caso da norma internacional, esta subjetividade é bastante diminuída, restando basicamente os erros inerentes do método.

Os materiais utilizados no pré-tratamento das amostras em ambas as normas não se mostram seletivos, inculindo erros na quantificação. O florissil apresenta retenção significativa de PCBs, resultando em quantificação sempre inferior ao valor real. A norma internacional apresentou na maioria dos casos teores de PCBs maiores que o valor real, devido que qualquer pico que esteja localizado no tempo de retenção de um congêner de PCB será quantificado como tal. Assim, observa-se que a norma IEC apresenta vantagem em relação à NBR nos critérios analíticos, porém também incorpora erros provenientes de ineficiência do material adsorvente utilizado.

O fator de resposta de uma substância depende do equipamento de cromatografia utilizado, de sua configuração e das condições de análise. Portanto, utilizar o fator de resposta de alguns congêneres de PCBs tabelados na norma IEC e ainda usar fatores de correção para calcular o fator de resposta dos demais congêneres não é a prática mais correta do ponto de vista analítico. O correto é determinar o fator de resposta de todos os congêneres, utilizando padrões certificados, como foi feito neste estudo, sendo que isso só necessitará ser feito novamente após a manutenção do equipamento ou modificação das condições de análise. Uma grande vantagem da norma internacional IEC é que, como a quantificação é feita pico a pico, a existência de apenas um determinado Aroclor na amostra ao invés dos três tipos de Aroclor não influencia o processo de quantificação, como acontece na quantificação por padronização externa utilizada na norma NBR, na qual não são consideradas as diferentes respostas do detector para cada composto.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As tabelas contendo os tempos de retenção relativos experimentais e os fatores de resposta relativos experimentais determinados neste trabalho para todos os 209 congêneres, nas condições experimentais estudadas, estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo benefício da Lei 8010/90, à UFPR-PIPE, à CTEEP e ao LACTEC pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Pentead, J. C. P.; Vaz, J. M.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 390.
2. Erickson, M. D.; *Analytical Chemistry of PCBs*, 2nd ed., Lewis Publishers: Boca Raton, 1997.
3. Shu, Y. Y.; Wang, S. S.; Tardif, M.; Huang, Y.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1008*, 1.
4. Hale, R. C.; Gaylor, M. O.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1043.
5. Subedi, B.; Usenko, S.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1238*, 30.
6. Lailson-Brito, J.; Dorneles, P. R.; Azevedo-Silva, C. E.; Bisi, T. L.; Vidal, L. G.; Legat, L. N.; Azevedo, A. F.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; *Sci. Total Environ.* **2012**, *433*, 123.
7. Skrbic, B.; Szyrwińska, K.; Đurišić-Mladenović, N.; Nowicki, P.; Lulek, J.; *Environ. Int.* **2010**, *36*, 862.
8. Mohr, S.; Costabeber, I.M.; *Cienc. Rural* **2012**, *42*, 559.
9. Associação Brasileira de Normas Técnicas; NBR 13882 – Líquidos isolantes elétricos, *Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB)*, Rio de Janeiro, **2008**.
10. Commission Electrotechnique Internationale; IEC 61619 – Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs), *Method of determination by capillary column gas chromatography*, Geneva, **1997**.
11. Cigrè Brasil; *5ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos*, Cigrè Brasil: Rio de Janeiro, **2009**.
12. Cigrè Brasil; *7ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos*, Cigrè Brasil: Rio de Janeiro, **2010**.
13. Cigrè Brasil; *8ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos*, Cigrè Brasil: Rio de Janeiro, **2012**.
14. Cigrè Brasil; *9ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos*, Cigrè Brasil: Rio de Janeiro, **2013**.
15. Aota, A.; Date, Y.; Terakado, S.; Sugiyama, H.; Ohmura, N.; *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7834.
16. Na, Y.-C.; Kim, K.-J.; Hong, J.; Seo, J.-J.; *Chemosphere* **2008**, *73*, S7.
17. Mahindrakar, A. N.; Chandra, S.; Shinde, L. P.; *Chemosphere* **2014**, *94*, 199.
18. Schulz, D. E.; Petrick, G.; Dulnker, J. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 852.
19. Schwanz, T. G.; Mohr, S.; Porte, L. M. F.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P.; Costabeber, I. H.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 553.
20. Mohr, S.; Schwanz, T. G.; Wagner, R.; Soldatelli, L.; Costabeber, I. H.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 444.