

# **Eficiência do kit PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 para a triagem de transformadores quanto ao conteúdo de PCB.**

**Maurea Nicoletti Flynn**

Bióloga pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro UERJ. Doutor e Mestre em Oceanografia pela USP. Pós-doutor em Ecologia Aquática pela USP. Professor Orientador do curso de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental FT UNICAMP. Estudos Especiais Intertox  
Email: m.flynn@intertox.com.br

**Camila Emilia Figueira**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo USP. Consultora Intertox.

**Mirielle da Cruz Castilho**

Engenheira Ambiental pela UNESP. Especialização em Projetos Sustentáveis, Mudanças Climáticas e Mercado de Carbono pela Universidade Federal do Paraná e cursando Gestão de Controles Ambientais pelo SENAI Tecnologia Ambiental. Consultora Intertox..

## Maurício Gardinali Junior

Engenheiro Ambiental Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI,  
mestrando em Geociências pela Universidade de São Paulo.

## Marcus Emmanuel Mamana da Matta

Engenheiro Ambiental pela Escola Superior de Química Oswaldo Cruz.  
Doutor em Ciências pela Faculdade de Medicina da Universidade de  
São Paulo USP, Especialista em Gestão Ambiental pela Faculdade de  
Saúde Pública USP. Diretor da Intertox.

### Resumo

As bifenilas policloradas (PCB) foram amplamente importadas e comercializados no Brasil até o uso ser proibido, em 1981, pela Portaria Interministerial nº 019/1981. Suas características, como alta estabilidade e baixas inflamabilidade e condutividade, as consagraram como o isolante dielétrico líquido mais usado em transformadores e outros equipamentos elétricos. O Brasil ratificou a Convenção de Estocolmo em 24 de fevereiro de 2004, pelo Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005, assumindo os compromissos internacionais de retirar o PCB de uso até 2025 e de promover sua completa destruição até 2028. O objetivo deste trabalho foi de testar a eficiência do Kit PCB 50 ppm CLOR-N-OIL 50 (EPA SW0846 Método 9079) para a triagem de equipamento não PCB dos PCB (fluidos contendo menos de 50 ppm de PCBs são considerados não PCBs).

De um total de 99 amostras foram obtidos 19 resultados falso positivos, já esperados, e 7 resultados falso negativos. As sete amostras cujos resultados foram

considerados falso negativos (7% do universo estudado) devem ser mais bem investigados quanto a outras variáveis envolvidas.

Palavras-chave: PCB; teste de triagem Kit PCB 50 ppm CLOR-N-OIL 50

### **Abstract**

The polychlorinated biphenyls (PCBs) were widely imported and marketed in Brazil until 1981 when its use was banned in Brazil. Their characteristics such as high stability and low flammability and conductivity, consecrated the PCBs as the most used dielectric insulator in transformers and other electrical equipment. Brazil ratified the Stockholm Convention in 2004, assuming the international commitment to remove PCBs from use till 2025 and to promote its complete destruction in 2028. The aim of this study was to test the 50 ppm PCB Kit CLOR-N-50 OIL (EPA Method 9079 SW0846) efficiency on the screening of PCB and non-PCB dielectric fluids. A total of 99 samples were tested, 19 false positive results were obtained, as expected, and 7 unexpected false negative results. Those 7 samples should be better investigated.

Key-words: PCB; screening test Kit PCB 50 ppm CLOR-N-OIL 50

## Introdução

A contaminação ambiental por poluentes orgânicos persistentes (POP) é um problema mundial de grande importância para a manutenção da saúde ambiental e, por conseguinte, do homem. Dentre estes, as bifenilas policloradas (PCB) foram amplamente importadas e comercializadas no Brasil até o uso ser proibido, em 1981, pela Portaria Interministerial nº 019/1981. Suas características, como alta estabilidade e baixas inflamabilidade e condutividade, as consagraram como o isolante dielétrico líquido mais usado em transformadores e outros equipamentos elétricos

O Brasil ratificou a Convenção de Estocolmo em 24 de fevereiro de 2004, pelo Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005, assumindo os compromissos internacionais de retirar o PCB de uso até 2025 e de promover sua completa destruição até 2028. Para que os compromissos assumidos na Convenção de Estocolmo sejam atendidos, se faz necessária a realização do inventário nacional de PCB.

O inventário nacional visa identificar a existência de PCB em diferentes contextos, como em áreas contaminadas, resíduos armazenados que aguardam destinação final e em uso principalmente em equipamentos elétricos onde também se teve a contaminação cruzada durante os processos de manutenção e complementação do fluido dielétrico de transformadores. Este último traz um desafio técnico e econômico grande para a verificação de todos os equipamentos em uso nos prazos da Convenção, assim no primeiro momento essa investigação deve

---

FLYNN, Maurea Nicoletti Flynn; FIGUEIRA, Camila Emilia; CASTILHO, Mirielle da Cruz; JUNIOR, Maurício Gardinali; DA MATTA, Marcus Emmanuel Mamana. EFICIENCIADO KIT PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 PARA A TRIAGEM DE TRANSFORMADORES QUANTO AO CONTEUDO DE PCB. *RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, v. 6, n. 3, p. 17-29, Out. 2013.

utilizar-se de amostragem estatística, mas ainda sim os elevados custos de testes analíticos de PCB em óleo e a própria disponibilidade de laboratórios nacionais credenciados para tal medição, faz com que a abordagem utilizando testes preliminares de detecção de cloro no óleo seja uma alternativa para minimização de amostras a serem comprovadas em laboratório.

O objetivo deste trabalho foi testar a eficiência do Kit PCB 50 ppm CLOR-N-OIL 50 (EPA SW0846 Método 9079) para a triagem de equipamento não PCB dos PCBs (fluidos contendo menos de 50 ppm de PCBs são considerados não PCBs), que devem então ter suas concentrações testadas analiticamente, mais caras e demoradas.

### **Metodologia**

Aplicação do método:

Método usado para a determinação da concentração de PCBs em fluidos isolantes de transformadores em nível pré-determinado de 50 µg/g (nível de ação). Em 10 minutos o teste indica por colorimetria se a concentração de PCB ultrapassa o nível de ação diminuindo o número de testes analíticos em laboratório.

Princípio químico do método:

A amostra de fluido a ser testada reage com uma mistura de sódio metálico, naftaleno e diglicol em temperatura ambiente, de modo que todos os halogenetos orgânicos são convertidos aos seus respectivos halogenetos sódicos. Todos os

---

FLYNN, Maurea Nicoletti Flynn; FIGUEIRA, Camila Emilia; CASTILHO, Mirielle da Cruz; JUNIOR, Maurício Gardinali; DA MATTA, Marcus Emmanuel Mamana. EFICIENCIADO KIT PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 PARA A TRIAGEM DE TRANSFORMADORES QUANTO AO CONTEUDO DE PCB. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 6, n. 3, p. 17-29, Out. 2013.

halogenetos presentes são extraídos em solução buffer e uma quantidade pré-definida de nitrato de mercúrio é adicionada, seguida da adição do indicador difenilcarbazona. A cor da solução ao final do teste indica se a amostra apresenta concentração de PCBs acima ou abaixo do nível estabelecido. A coloração amarela indica uma concentração de PCBs maior do que 50 ppm, enquanto a coloração azul-violeta indica concentração menor do que 50 ppm.

Os kits são calibrados através do uso como padrão do Aroclor 1242, que fornece uma indicação conservadora devido ao baixo conteúdo de cloro quando comparado a outros fluidos usados em equipamentos elétricos.

#### Interferências ao método:

Presença de água na amostra em quantidades maiores que 2% interferem na leitura, pois afetam a reação com o sódio.

Níveis altos de enxofre (4%) introduzem erro que resultam em leituras falso-positivas. A amostra apresentará um forte cheiro de enxofre após a reação com o sódio.

Qualquer contaminação por átomo de cloro será quantificada como proveniente de PCB, resultando em leitura falso-positiva.

#### Procedimento experimental:

---

FLYNN, Maurea Nicoletti Flynn; FIGUEIRA, Camila Emilia; CASTILHO, Mirielle da Cruz; JUNIOR, Maurício Gardinali; DA MATTA, Marcus Emmanuel Mamana. EFICIENCIADO KIT PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 PARA A TRIAGEM DE TRANSFORMADORES QUANTO AO CONTEUDO DE PCB. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 6, n. 3, p. 17-29, Out. 2013.

O estudo foi conduzido nos laboratórios da AES Eletropaulo com o kit Clor-N-Oil 50 em 99 amostras de fluido dielétricas previamente testadas por cromatografia quanto à concentração de PCBs. Cada operador devidamente treinado recebeu amostras aleatoriamente selecionadas com concentrações de PCB não conhecidas pelo operador. Foram anotados como resultados os valores de concentração de PCBs como menor ou maior que o nível de ação (50 ppm). Os testes invalidados devido a erros de procedimento foram registrados como testes incompletos e refeitos. Todos os resultados foram fotografados.

#### Parâmetros de validação:

Para a definição dos parâmetros de validação do kit foi utilizado uma tabela de dupla entrada, relacionando a presença ou não de PCB em concentração maior que o nível de ação (50 ppm) e os resultados obtidos pelo kit, positivo ou negativo para PCB. Assim houve quatro resultados possíveis: 1. Verdadeiro positivo (VP), quando o resultado do teste é positivo para PCB e há contaminação do fluido por PCB, previamente constatado por cromatografia; 2. Falso positivo (FP), quando o resultado do teste é positivo e não há contaminação do fluido por PCB; 3. Verdadeiro negativo (VN), quando o resultado do teste é negativo e não há contaminação do fluido por PCB; 4. Falso negativo (FN), quando o resultado do teste é negativo e há contaminação do fluido por PCB.

Após a complementação da tabela foram definidos a sensibilidade, a especificidade, a eficiência e os valores preditivos de resultado positivo e negativo do método. Sendo: Sensibilidade (S) representa a porcentagem de resultados positivos

---

FLYNN, Maurea Nicoletti Flynn; FIGUEIRA, Camila Emilia; CASTILHO, Mirielle da Cruz; JUNIOR, Maurício Gardinali; DA MATTA, Marcus Emmanuel Mamana. EFICIÊNCIA DO KIT PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 PARA A TRIAGEM DE TRANSFORMADORES QUANTO AO CONTEÚDO DE PCB. *RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, v. 6, n. 3, p. 17-29, Out. 2013.

pelo kit em relação ao total de amostras de fluidos contaminadas por PCB, sendo medida por:  $S = VP/(VP+FN)$ ; Especificidade (Es) representa a porcentagem de resultados negativos pelo kit para o total de amostras não contaminadas por PCB, sendo medida por:  $Es = VN/(VN+FP)$ ; Eficiência (Ef) representa a relação entre o somatório dos verdadeiros resultados positivos e verdadeiros resultados negativos com o total de amostras analisadas:  $Ef = (VP+VN)/(VP+VN+FP+FN)$ ; Valor preditivo de um resultado positivo (VPP) se refere à probabilidade de contaminação do fluido por PCB quando o resultado do teste é positivo:  $VPP = VP/(VP+FP)$ ; Valor preditivo de um resultado negativo (VPN) se refere à probabilidade de não contaminação por PCB quando o resultado do teste é negativo:  $VPN = VN/(VN+FN)$ .

## Resultados e Discussão

As 99 amostras usadas no estudo foram retiradas de transformadores da AES Eletropaulo contendo Aroclor 1242 com contaminação por PCB variando de 0 a 189 ppm. Todas as reações realizadas com o kit Clor-N-Oil50, Dexsil ocorreram em tubos de ensaios plásticos selados, e todos os reagentes foram adicionados por meio de ampolas de vidro quebráveis eliminando o risco de manuseio direto. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela I, que inclui também os resultados das análises realizadas para cada amostra por cromatografia gasosa.

**Tabela I** – Amostras testadas com o número de identificação (Id) de cada, o resultado do teste com o kit em menor ou maior que 50 ppm, o resultado do teste de cromatografia gasosa (CG) e os resultados definidos como: VN – Verdadeiro Negativo; VP – Verdadeiro Positivo; FP – Falso Positivo; e FN – Falso Negativo.

Id Amostra	< 50 ppm	>50ppm	CG (ppm)	Resultado	Id Amostra	< 50 ppm	>50ppm	CG (ppm)	Resultado
14	x		0	VN	7192		x	46	FP
7197		x	158	VP	7228		x	73	VP
7191	x		< 1	VN	7214		x	45	FP

FLYNN, Maurea Nicoletti Flynn; FIGUEIRA, Camila Emilia; CASTILHO, Mirielle da Cruz; JUNIOR, Maurício Gardinali; DA MATTA, Marcus Emmanuel Mamana. EFICIENCIADO KIT PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 PARA A TRIAGEM DE TRANSFORMADORES QUANTO AO CONTEUDO DE PCB. *RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, v. 6, n. 3, p. 17-29, Out. 2013.

7415		X	79	VP	7224		X	41	FP
7357	X		48	VN	7212		X	45	FP
7366		X	45	FP	7225		X	42	FP
7411	X		6	VN	4418		X	68	VP
7405		X	189	VP	4488		x	82	VP
7398		X	109	VP	4333	x		87	FN
7400	X		<1	VN	4494		x	80	VP
7393	X		5	VN	4307		X	82	VP
7390	X		3	VN	4490		X	76	VP
7410	X		6	VN	4293		x	68	VP
7397	X		4	VN	7205		x	47	FP
7392	X		7	VN	7199	x		< 1	VN
7391	X		29	VN	7202		x	46	FP
7386		X	23	FP	7200		X	71	VP
7355	X		47	VN	7206		X	73	VP
7340		X	42	FP	7222	x		90	FN
7339		X	46	FP	7203		x	45	FP
7322		X	114	VP	7207	x		< 1	VN
7351		X	109	VP	7231	X		< 1	VN
7349	x		128	FN	7201	X		< 1	VN
7356	x		82	FN	7230	X		3	VN
7386	x		23	VN	7215	X		7	VN
7403	x		46	VN	7217	X		32	VN
7389	x		< 1	VN	7213		x	48	FP
7413	x		6	VN	7232	X		15	VN
7385	x		5	VN	7198	x		1	VN
7353		x	49	FP	7226	X		8	VN
7347	x		31	VN	7216	x		<1	VN
7359		x	40	FP	7210	x		17	VN
7383	X		33	VN	7211		x	31	FP
7384	x		18	VN	7220	X		27	VN

FLYNN, Maurea Nicoletti Flynn; FIGUEIRA, Camila Emilia; CASTILHO, Mirielle da Cruz; JUNIOR, Maurício Gardinali; DA MATTA, Marcus Emmanuel Mamana. EFICIENCIADO KIT PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 PARA A TRIAGEM DE TRANSFORMADORES QUANTO AO CONTEUDO DE PCB. *RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, v. 6, n. 3, p. 17-29, Out. 2013.

7402		x	42	FP	7194	X		14	VN
7369		x	69	VP	7209	x		18	VN
7218		x	32	FP	7196	X		20	VN
7204	x		85	FN	7195	x		13	VN
7227	X		13	VN	7229		x	31	FP
7300	X		135	FN	8148		x	83	VP
7387		x	123	VP	7643		x	169	VP
7354		x	87	VP	7636		x	92	VP
7362	x		69	FN	7619		x	159	VP
7193	X		12	VN	7593		x	186	VP
4541		x	73	VP	7556		x	80	VP
7223		X	142	VP	7452		x	210	VP
7406		X	95	VP	7328		x	90	VP
7208	x		11	VN	7458		x	331	VP
7221		x	114	VP	7508		x	185	VP
7219	x		41	VN					

Foram obtidos 19 resultados falso positivos, já esperados, e 7 resultados falso negativos. Os 19 resultados falso positivos foram encontrados ao nível de contaminação por PCB entre 40 e 49 ppm (Tabela II). O que mostra que o limite de detecção do teste é tal que propicia até que esse valor de corte seja menor que os 50 ppm determinados pelo fabricante o que não configuraria problemas posto torna o teste mais conservador.

As sete amostras cujos resultados foram considerados falso negativos (7% do universo estudado) devem ser mais bem investigados quanto a outras variáveis envolvidas. A validação do método cromatográfico deveria ser ensejada para maior entendimento dessa questão.

**Tabela II** – Numero de amostras com resultado: Verdadeiro Positivo (VP), Verdadeiro Negativo (VN), Falso Negativo (FN) e Falso Positivo (FP).

RESULTADO TESTE	PCB >50 ppm	PCB<50 ppm
Positivo	VP - 32	FP - 19
Negativo	FN - 7	VN - 41

Logo, de um total de 60 amostras com valores de contaminação por PCB menores do que 50 ppm, como obtido por análise de cromatografia (as 41 verdadeiro negativas e as 19 falso positivas), aproximadamente 31% deram resultado falso positivo, dentro da margem esperada para o teste (Tabela III).

**Tabela III** – Proporção de resultados falso positivos e falso negativos esperados para diferentes níveis de concentração de PCB em amostras de óleo.

Concentração de PCB (ppm)	Taxa de falsos positivos	Taxa de falsos negativos
8	<3	-
21	2,8	-
26	35	-
45	88	-
50	-	1,4

Fonte: DMR-16-02. Method 9079. Screening test method for Polychlorinated biphenyls in transformer oil.

Os valores dos parâmetros calculados para a validação do teste como: a sensibilidade, a especificidade, a eficiência e os valores preditivos de resultados positivos e negativo, estão apresentados na Tabela IV.

Tabela IV – Parâmetros de validação do teste calculados. VP: Valores Preditivos.

Sensibilidade –  $S = VP/(VP+FN) = 22/29 = 0,82$

Especificidade –  $Es = VN/(VN+FP) = 0,68$

---

FLYNN, Maurea Nicoletti Flynn; FIGUEIRA, Camila Emilia; CASTILHO, Mirielle da Cruz; JUNIOR, Maurício Gardinali; DA MATTA, Marcus Emmanuel Mamana. EFICIENCIADO KIT PCB 50 PPM CLOR-N-OIL 50 PARA A TRIAGEM DE TRANSFORMADORES QUANTO AO CONTEUDO DE PCB. *RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, v. 6, n. 3, p. 17-29, Out. 2013.

Eficiência – Ef =  $(VP + VN)/(VP + VN + FP + FN) = 0,74$

Valor preditivo de resultado positivo – VPP =  $VP/(VP + FP) = 0,63$

Valor preditivo de resultado negativo – VPN =  $VN/(VN + FN) = 0,85$

Parâmetro de validação	Resultado %
Sensibilidade	74
Especificidade	69
Eficiência	70
VPPositivo	53
VP Negativo	85

## Conclusões

Deve-se reforçar que a análise de PCBs por qualquer método não é uma ciência exata – a técnica, o operador, o equipamento, todos estes fatores são importantes na confecção do resultado, logo uma limitação deste estudo foi considerar que todas as amostras feitas por cromatografia tiveram resultados acurados. No caso da aplicação do Kit testado, a maior gravidade foi quanto à presença de falsos negativos, o que não era esperado.

De qualquer maneira os parâmetros de validação do teste usados apresentaram todos bons valores, sendo o de menor eficácia o Valor Preditivo de Resultados Positivos, como já esperado, já que o teste para manter uma margem de segurança produz um numero maior de falsos positivos no entorno do valor de corte de 50 ppm.

**Agradecimentos**

Agradecemos a AES Eletropaulo e aos técnicos do laboratório da unidade Cambuci São Paulo, em especial Alexandre Souza, que viabilizaram a obtenção das amostras, na testagem por meio do kit e por meio da cromatografia gasosa. Sem esta participação o trabalho não poderia ter sido realizado.