

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

**BIANCA PÁDUA CHIABAI**

**ANÁLISE DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE  
TRANSFORMADORES E OUTROS MATERIAIS  
CONTAMINADOS COM BIFENILAS POLICLORADAS  
(PCBs OU ASCARÉIS).**

**VITÓRIA**  
**2019**

BIANCA PÁDUA CHIABAI

**ANÁLISE DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE  
TRANSFORMADORES E OUTROS MATERIAIS  
CONTAMINADOS COM BIFENILAS POLICLORADAS  
(PCBs OU ASCARÉIS).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Ambiental.

Orientador: Prof. Ricardo Gonçalves Franci

**VITÓRIA  
2019**

BIANCA PÁDUA CHIABAI

**ANÁLISE DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE  
TRANSFORMADORES E OUTROS MATERIAIS  
CONTAMINADOS COM BIFENILAS POLICLORADAS  
(PCBs OU ASCARÉIS).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Ambiental.

Aprovado em 12 de dezembro de 2019.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Ricardo Gonçalves Franci**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientador**

---

**Prof. Rodrigo Oss**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Examinador interno**

---

**Eng. Dra. Rosane Hein de Campos**  
**Centro Universitário do Espírito Santo**  
**Examinadora externa**

## **AGRADECIMENTOS**

Sinto-me grata por ter tido o privilégio de estudar em uma das melhores universidades do Brasil, com profissionais excelentes, e colegas dos mais variados estilos, dos quais alguns raros amigos, que quero levar para a vida. E mais grata ainda aos meus pais, meus portos seguros, e à minha família que sempre estiveram e sei que vão estar presentes. Agradeço também ao meu amigo Daniel Closs, que tornou todo esse estudo viável. Agradeço em especial, ao meu professor orientador Ricardo Franci, que apoiou a minha ideia desde o começo. E, por fim, obrigada Senhor!

Acredito que estamos exatamente onde deveríamos estar, cada um de nós com nossa própria trajetória, caminhamos num ritmo único, criando nosso próprio universo, e tentando solucionar os desafios que surgem, nem sempre tão simples. Mas quando acreditamos de verdade naquilo que fazemos, ainda que pareça que estamos errados, no final nós sempre conseguimos, e acredite, vale a pena.

*“Quem deseja ver o arco-íris, precisa aprender a gostar da chuva.”*

— *Paulo Coelho (O Aleph, 2011)*

## RESUMO

As bifenilas policloradas, conhecidas como PCBs ou ascaréis, foram usadas principalmente como fluidos dielétricos em transformadores e capacitores, e classificadas em 1970 pela Convenção de Estocolmo como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) por serem substâncias tóxicas, não biodegradáveis e bioacumulativas, além de possivelmente carcinogênicas. Foram proibidas desde 1981 no Brasil, que assinou a Convenção de Estocolmo em 2001, ratificada em 2004, com objetivo de abolir os PCBs até 2028. Ao longo dos anos, muitos transformadores que previamente não continham PCBs foram contaminados, pela má gestão da manutenção e troca do óleo. De acordo com a norma ABNT NBR 8371:2005, os materiais descontaminados precisam ter uma concentração de PCB inferior a 50 mg/kg. Portanto, muitas tecnologias foram e estão sendo desenvolvidas para a descontaminação de equipamentos contaminados com PCBs. Esta pesquisa fez uma revisão bibliométrica sobre PCBs no Brasil e no mundo e então analisou as principais técnicas de descontaminação de transformadores. A parte sólida dos equipamentos é separada em duas: impermeável e permeável. A primeira, impermeável, é tratada com percloroetileno (PCE), constantemente recirculado em fases líquidas e vapor, para a lavagem do resíduo. A parte permeável do transformador necessita de tratamentos mais complicados, devido à complexidade do PCB, uma molécula orgânica e muito estável e no Brasil é destinada diretamente para a incineração, sob condições controladas, vista como ambientalmente e economicamente a técnica mais viável. Assim como o fluido contaminado com PCBs drenado do transformador é tratado por desalogenação/descloração com produtos químicos, sendo o sódio metálico (Na) e polietilenoglicol (PEG) os mais comuns, em concentrações e temperaturas específicas, onde o óleo final é não tóxico, apto para ser reutilizado, e o efluente gerado é destinado também à incineração. O estudo sugere uma pesquisa mais aprofundada sobre microorganismos degradadores de PCBs como metodologia alternativa à incineração.

**Palavras-Chave:** Bifenilas Policloradas, PCBs, Ascaréis, POPs, desalogenação, descloração, descontaminação, tratamento, sódio metálico, polietilenoglicol, incineração.

## ABSTRAC

Polychlorinated biphenyls, known as PCBs or ascarels, were mainly used as dielectric fluids in transformers and capacitors, and classified in 1970 by the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants (POPs) for being toxic, non-biodegradable and bioaccumulative, as well as possible carcinogenic substances. They have been banned since 1981 in Brazil, which signed the Stockholm Convention in 2001, ratified in 2004, with the aim of abolishing PCBs by 2028. Over the years, many transformers that previously did not contain PCBs have been contaminated by poor maintenance management and oil change. According to ABNT NBR 8371: 2005, decontaminated materials must have a PCB concentration of less than 50 mg/kg. Therefore, many technologies have been and are being developed for the decontamination of PCB-contaminated equipment. This research conducted a bibliometric review of PCBs in Brazil and worldwide and then analyzed the main transformer decontamination techniques. The solid part of the equipment is separated into two: impermeable and permeable. The first, impermeable, is treated with perchlorethylene (PCE), constantly recirculated in liquid and steam phases, to wash the residue. The permeable part of the transformer needs more complicated treatments due to the complexity of the PCB, a very stable organic molecule and in Brazil is intended directly for incineration under controlled conditions, seen as environmentally and economically the most viable technique. As well as the PCB-contaminated fluid drained from the transformer is treated by dehalogenation/dechlorination with chemical products, being metallic sodium (Na) and polyethylene glycol (PEG) the most common, at specific concentrations and temperatures that results with a non toxic oil, fit for reuse, and the effluent generated is also intended for incineration. The study suggests further research on PCB degrading microorganisms as an alternative methodology to incineration.

**Key Words:** Polychlorinated Biphenyls, PCB, Askarels, POPs, Dehalogenation, Dechlorination, Decontamination, Treatment, metallic sodium, polyethylene glycol, incineration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular dos PCBs, $n \leq 10$ .....	12
Figura 2: Procedimento ProKnow-C resumido para obtenção do portfólio bibliográfico	22
Figura 3: Gráfico de pesquisas das palavras chaves por ano .....	23
Figura 4: Gráfico de pesquisas de palavras chaves por país .....	24
Figura 5: Gráfico de pesquisas de palavras chaves por assunto .....	25
Figura 6: Coocorrência de palavras chaves – artigos e revisões de 1980 a 2012. ....	27
Figura 7: Coocorrência de palavras chaves – artigos e revisões de 2013 a 2019. ....	28
Figura 8: Estrutura de transformador elétrico.....	30
Figura 8: Processo de descontaminação de óleo mineral contaminado com PCB. ....	31
Figura 9: Processo de descontaminação do óleo contaminado com PCB. ....	32
Figura 10: Reação de desalogenação do PCB pelo método KOH/KPEG. ....	33
Figura 11: Processo de descontaminação pela utilização de PCE .....	37
Figura 12: Fluxograma do processo de gerenciamento de materiais contaminados com PCBs da TECORI.....	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção total de PCBs no mundo (em toneladas) .....	13
Tabela 2: Balanço de massa do processo realizado pela TECORI.....	44

## LISTA DE SIGLAS

PCBs - Bifenilas Policloradas

POPS - Poluentes Orgânicos Persistentes

COBEI - Comitê Brasileiro De Eletricidade

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas

MINTER - Ministério De Estado Do Interior

CONAMA - Conselho Nacional Do Meio Ambiente

USEPA - United States Environmental Protection Agency

TSCA - Toxic Substances Control Act

ONU - Organização Das Nações Unidas

USCFR - United States Council On Foreign Relations

DRE - Destruction And Removal Efficiency

MMA - Ministério Do Meio Ambiente

Na - Sódio

PEG - Polietilenoglicol

KOH - Hidróxido De Potássio

KPEG - Alcóxido De Polietilenoglicol

MDMW - Radiação Microondas

PCE - Percloroetileno

PCDD - Dibenzo-P-Dioxinas Policloradas

PCDF - Dibenzo-P-Furanos Policlorados

## SUMÁRIO

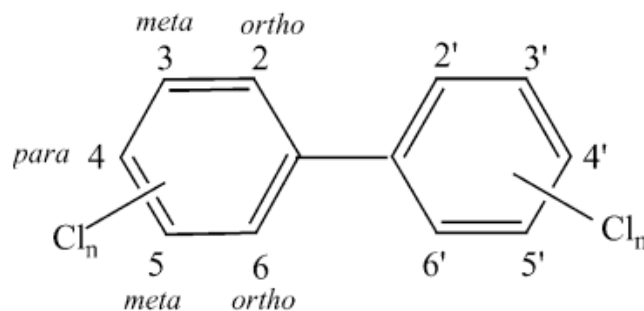
1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	OBJETIVO .....	15
3.	JUSTIFICATIVA.....	16
4.	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	17
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
5.1.	DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	23
5.1.1.	ETAPA 1: ANÁLISE GERAL.....	23
5.1.2.	ETAPA 2: ANÁLISE ESPECÍFICA.....	26
5.2.	TECORI – Tecnologia Ecológica de Reciclagem Industrial LTDA.....	29
5.3.	TÉCNICAS DE MANUTENÇÃO DE TRANSFORMADORES ELÉTRICOS CONTAMINADOS COM PCBs.....	29
5.3.1.	GRUPO 1: ÓLEO MINERAL CONTAMINADO ATÉ ~ 2000 ppm DE PCBs ...	31
5.3.2.	GRUPO 2: SÓLIDOS IMPERMEÁVEIS - EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS DRENADOS.....	35
5.3.3.	GRUPO 3: SÓLIDOS PERMEÁVEIS E ÓLEOS À BASE DE PCBs .....	38
5.4.	EMPRESAS GERENCIADORAS DE PCBs NO BRASIL.....	40
6.	ANÁLISE DO PROCESSO DA TECORI .....	41
6.1.	BALANÇO DE MASSA .....	43
6.2.	PROPOSTAS DE MELHORIA DO PROCESSO.....	45
7.	CONCLUSÕES.....	47
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48

## 1. INTRODUÇÃO

Bifenilas policloradas (polychlorinated biphenils (PCBs) ou comumente chamado de Ascarel) é o nome dado ao composto antropogênico, químico organoclorado, que resulta da mistura de bifenilas (hidrocarbonetos) com cloro. Eles têm uma gama de toxicidade e variam em consistência de líquidos finos, de cor clara para sólidos cerosos amarelos ou pretos (United States Environmental Protection Agency - US EPA, 2019)

Existem vários congêneres de PCBs, de acordo com a combinação de números de cloros, resultando em um total de 209 estruturas diferentes (Figura 1) (Penteado & Vaz, 2001). A fórmula molecular do PCB é  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ .

Figura 1: Estrutura molecular dos PCBs,  $n \leq 10$



Fonte: Borja, et al., 2005.

Os PCBs foram utilizados para diferentes fins, em escala global entre 1929 e 1979, comercializados como misturas, com diferentes denominações: na França, com a marca Phenoclor, nos Estados Unidos pela Monsanto como Aroclor, e importado pelo Brasil como Ascarel. Sua grande disseminação deu-se principalmente pelas propriedades físico-químicas, dentre elas: grande estabilidade química, não inflamabilidade, alto ponto de ebulição e propriedades de isolamento elétrico (alta constante dielétrica), hidrofóbico e lipossolúvel. Sendo assim, foram usados principalmente em transformadores e capacitores elétricos, bem como adesivos, fluidos hidráulicos, pesticidas, tintas, dentre outros (Penteado & Vaz, 2001).

Sua produção e comercialização foram proibidas em 1970 nos Estados Unidos, quando foram incluídas pela Convenção de Estocolmo entre as substâncias classificadas como poluentes orgânicos persistentes (POPs): substâncias químicas,

com características tóxicas, de alta persistência no meio ambiente e que podem ser transportadas por longas distâncias, capazes de acumularem em tecidos gordurosos dos seres vivos (suscetíveis à bioacumulação), além disso, são compostos possivelmente carcinogênicos. Ainda pela Convenção de Stocolmo, assinada pelo Brasil em 22 de maio de 2001 e a ratificada em 16 de junho de 2004, PCBs estão entre os produtos químicos mais perigosos do mundo e estão classificados no grupo de contaminantes cujo objetivo é eliminar esses poluentes persistentes e tóxicos até 2028.

No Brasil, a comercialização e o uso de PCBs foram proibidos por meio da Portaria Interministerial 0019, de 2 de janeiro de 1981. Todavia, ainda é permitido o funcionamento de equipamentos já instalados, até sua correta substituição integral ou a troca do fluido contaminado por outro isento de PCBs. Dois anos após a proibição, o Ministério do Interior estabeleceu a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, de 24 10 de junho de 1983, que disciplina as condições de armazenamento, manuseio e transporte de PCBs e/ou resíduos contaminados (Penteado & Vaz, 2001).

Em 1982, o Comitê Brasileiro de Eletricidade (COBEI) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), estimou que foram importados para o Brasil 21.000 toneladas de fluidos a base de PCBs para transformadores e 5.000 toneladas para capacitadores, até 1980. Estudos feitos em 2007 mostraram que havia mais de 1.300.000 toneladas de PCBs no meio ambiente, em todo o mundo (Breivik, et al., 2007), conforme a tabela 1.

Tabela 1: Produção total de PCBs no mundo (em toneladas)

Produtor	País	Começo	Término	Quantidade (T)	%	Referência
Monsanto	Estados Unidos	1930	1977	641.246	48,4	de Voogt and Brinkman (1989)
Bayer AG	Alemanha Oriental	1930	1983	159.062	12,0	de Voogt and Brinkman (1989)
Orgsteklo	U.R.S.S. (Russia)	1939	1990	141.800	10,7	AMAP (2000)
Prodelec	França	1930	1984	134.654	10,2	de Voogt and Brinkman (1989)
Monsanto	U.K.	1954	1977	66.542	5,0	de Voogt and Brinkman (1989)
Kanegafuchi	Japão	1954	1972	56.326	4,2	Tatsukawa (1976)
Orgsintez	U.R.S.S. (Russia)	1972	1993	32.000	2,4	AMAP (2000)
Caffaro	Itália	1958	1983	31.092	2,3	de Voogt and Brinkman (1989)
S.A. Cross	Espanha	1955	1984	29.012	2,2	de Voogt and Brinkman (1989)
Chemko	Checoslovaquia	1959	1984	21.482	1,6	Schlosserová (1994)
Xi'an	China	1960	1979	8.000	0,6	Jiang et al. (1997)
Mitsubishi	Japão	1969	1972	2.461	0,2	Tatsukawa (1976)
Electrochemical Compan	Polandia	1966	1970	1.000	<0,1	Zulkowski et al. (2003)
Zaklady Azotowe	Polandia	1974	1977	679	<0,1	Falandysz (2000)
Geneva Industries	Estados Unidos	1971	1973	454	<0,1	de Voogt and Brinkman (1989)
Total	Global	1930	1993	1.325.810	100	

Fonte: adaptado de Breivik et al., 2007.

No processo de substituição do ascarel por óleo mineral em transformadores houve a contaminação do novo material devido à falta de critérios técnicos. Desta forma, muitos dos grandes transformadores, ainda em operação no Brasil, estão contaminados em níveis acima dos permitidos pela legislação vigente. De acordo com a norma brasileira ABNT NBR 8371:2005, determina-se que os materiais descontaminados precisam ter uma concentração de PCB inferior a 50 mg/kg. Portanto, o correto gerenciamento desses materiais é obrigatório e necessário, dada a sua grande influência para a saúde humana e meio ambiente.

## 2. OBJETIVO

Realizar uma análise crítica do sistema de gerenciamento de subprodutos contaminados com PCBs, da empresa TECORI, sob a ótica da conservação do meio ambiente.

Para que esse objetivo geral seja alcançado, serão utilizados objetivos específicos:

- I. Analisar a legislação ambiental existente sobre os PCBs no Brasil e no mundo;
- II. Realizar um levantamento bibliométrico das principais técnicas de manutenção de transformadores elétricos e seus potenciais de geração de subprodutos contaminados com PCBs;
- III. Detalhar o fluxograma industrial e elaborar o balanço de massa do sistema de gerenciamento de subprodutos contaminados com PCBs da empresa TECORI;
- IV. Propor melhorias para o sistema de gerenciamento de subprodutos contaminados com PCBs da empresa TECORI com vistas à conservação do meio ambiente.

### 3. JUSTIFICATIVA

Quanto mais desenvolvida e industrializada uma região, maior e mais variada será a geração de resíduos. Infelizmente, os resíduos - estes incluem plásticos, vidro, metais, entulho, telhas contendo fibras artificiais, restos de agentes químicos, cosméticos, elementos elétricos e drogas expiradas - representam uma porcentagem em crescimento (Melnyk, 2015).

Quando se trata de resíduos perigosos, é necessário um maior cuidado no seu gerenciamento. Estudos feitos em vários laboratórios nos Estados Unidos identificaram PCBs em vários componentes do ecossistema, tais como ar, água, sedimentos, peixes, animais selvagens e tecidos humanos (Safe, 2013).

Os PCBs tem a tendência de se adsorver em partículas de matérias orgânicas no solo e em sedimentos (Tipmanee, et al., 2012). Desse modo, PCBs foram identificados em amostras coletadas em áreas remotas a uma distância significativa de assentamentos humanos e locais industriais, como regiões polares e tropicais. No entanto, a taxa de contaminação em regiões com menor atividade industrial é menor do que em regiões com atividades industriais extensivas (Melnyk, 2015).

Por serem uma mistura complexa e dinâmica, os efeitos do PCB no organismo humano são incertos e ainda não são completamente conhecidos. Sabe-se que quando ingeridos, são absorvidos e distribuídos no corpo, acumulando-se em tecidos adiposos e no fígado. Pessoas expostas a altas doses de PCBs podem apresentar problemas de pele (acne e coceira) e desconforto no nariz, pulmão, sistema gastrointestinal, alterações no sangue e fígado, depressão e cansaço. Os PCBs podem ser cancerígenos por vários mecanismos, induzir à formação de espécies reativas de oxigênio, com mutagenicidade (ou toxicidade genética do inglês genotoxicity), e apresentar danos ao sistema imunológico e ao sistema endócrino e efeitos inflamatórios (Costa, 2016).

Portanto,



#### 4. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A seguir é apresentado resumidamente o arcabouço legal e normativo brasileiro a respeito do gerenciamento dos PCBs.

- ✓ Portaria Interministerial MIC/MI/MME 0019 de 29/01/81 - Lei brasileira que proibiu a fabricação, comercialização e uso dos PCBs no Brasil. Define que os equipamentos a PCBs podem continuar em operação até o final da sua vida útil.
- ✓ Portaria MINTER 157 de 26/09/82 - Proíbe o lançamento de efluentes líquidos contendo substâncias não degradáveis de alto grau de toxicidade, incluindo PCBs
- ✓ Instrução Normativa SEMA STC/CRS 001, de 15/08/86 - Disciplina as condições de manipulação, armazenamento, transporte e acidentes envolvendo PCBs.
- ✓ Resolução CONAMA nº 02/91 - Dispõe sobre adoção ações corretivas, de tratamento e de disposição final de cargas deterioradas, contaminadas ou fora das especificações ou abandonadas.
- ✓ Resolução CONAMA nº 313 de 29/10/02 - As concessionárias de energia elétrica que possuem materiais contaminados com PCBs devem apresentar à agência ambiental competente seus relatórios de estoques.
- ✓ Resolução CONAMA nº 316/02 - Dispõe sobre procedimentos e critérios de licenciamento para o correto funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, o licenciamento dessas instalações e a exigência da apresentação de um Plano de Encerramento de Atividades se houver desativação, entre outras estipulações.
- ✓ ABNT NBR 1004/2004 – Norma que classifica os PCBs como resíduos perigosos classe I.
- ✓ Decreto No 5.472, de 20/06/05 - Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre os POPs, adotada naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Basicamente, trata-se de uma convenção internacional para o gerenciamento e eliminação dos POPs até o ano de 2028, sendo um desses POPs os PCBs. Portanto, o Brasil, respeitando a sua adesão a referida Convenção, deverá

promover, entre outras providências, o gerenciamento da destinação final dos resíduos de PCBs.

- ✓ ABNT 8371/2005 - Ascarel para transformadores e capacitores - Características e riscos. Esta Norma descreve os ascaréis para transformadores e capacitores, suas características e riscos, e estabelece orientações para seu manuseio, acondicionamento, rotulagem, armazenamento, transporte, procedimentos para equipamentos em operação e destinação final.
- ✓ Lei 12.288, de 22/02/06. Esta lei funciona no estado de São Paulo e dispõe sobre a eliminação controlada dos resíduos de PCBs, a descontaminação e correta eliminação de transformadores elétricos, capacitores e demais equipamentos que contenham PCBs e dá providencias correlatas.
- ✓ ABNT NBR 13882 de 10/2008 – Determinação do método de análise para determinação de PCBs em líquidos isolantes e proíbe o uso em plásticos, estabelecendo que a coleta deve ser feita de acordo com a NBR 8840. Esta Norma especifica o método para determinação do teor PCBs em líquidos isolantes elétricos não halogenados.
- ✓ Projeto de Lei 01075/2011 Atualmente está tramitando no Senado, que dispõe sobre a eliminação controlada de PCBs e dos seus resíduos, a descontaminação e a correta eliminação de transformadores, capacitores e demais equipamentos elétricos que contenham PCBs, e dá outras providências correlatas. Trata-se de uma Lei muito semelhante a Lei 12.288, em vigor no Estado de São Paulo, e que também vem a atender, não regionalmente, os compromissos assumidos pelo Governo brasileiro ao aderir a Convenção de Estocolmo, conforme Decreto 5.472/2005. A medida consta do Projeto de Lei da Câmara 128/2018, que será analisado pela Comissão de Meio Ambiente (CMA).

A legislação brasileira sobre PCBs é incompleta, onde São Paulo é o único estado brasileiro que conta com uma lei (12.288/2006) para operação segura de descontaminação e eliminação de equipamentos contaminados com PCBs.

Nos Estados Unidos, em 1975, a U.S. Environmental Protection Agency (Agência Americana de Proteção Ambiental) (USEPA) criou o projeto de lei Toxic Substances Control Act (Ato de Controle de Substâncias Tóxicas) (TSCA) efetivado em 1979, mas modificando PCBs como não-tóxicos e permitindo seu uso em transformadores, porém ainda sujeitas ao TSCA, como substâncias prejudiciais a saúde e meio ambiente. A Lei Federal 11 proibiu o uso de PCBs nos Estados Unidos a partir de 1988. O United States Council on Foreign Relations - USCFR 40 de 07/91 é a regulação mais completa e detalhada sobre o assunto.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A bibliometria é um campo da biblioteconomia e da ciência da informação que utiliza métodos estatísticos e matemáticos em função de analisar e construir indicadores sobre a evolução da informação em diferentes áreas.

A análise bibliométrica foi feita de acordo com a metodologia científica do Knowledge Development Process – Constructivist (Proknow-C).

O procedimento do Proknow-C inicia-se com a escolha de palavras chaves adequadas ao tema de estudo. Então com uma base de dados, onde será feita a busca selecionada, é necessário baixar as bibliografias encontradas para um software onde seja possível o gerenciamento dos artigos (Mendeley por exemplo), e então fazer a filtragem dos artigos, excluindo os repetidos ou os que não estejam alinhados com o tema da pesquisa. É possível também selecioná-los por relevância científica, citação, e data, para então começar a construção dos gráficos bibliométricos. A figura 2 demonstra o procedimento utilizado no método Proknow-C.

Este estudo foi feito em duas etapas. Para a seleção do portfólio de artigos, primeiro foram escolhidas palavras chaves, nas quais estão contidas no título do artigo, resumo e/ou palavras chaves.

A primeira etapa foi feita com apenas as palavras chaves Polychlorinated AND Biphenyls OR Biphenyl (policlorada(s) E bifenilas OU bifenila), para obtenção de um resultado geral sobre o assunto.

A segunda etapa, foi feita para uma análise mais específica focada no tema do estudo, adicionou-se as palavras: “polychlorinated AND biphenyls OR biphenyl AND transformer AND oil AND treatment OR decontamination OR dechlorination OR biodegradation OR management.” (policlorada(s) E bifenilas OU bifenila E óleo E transformador E tratamento OU descontaminação OU descloração OU biodegradação OU gerenciamento).

Em ambas as etapas, a base escolhida foi Scopus. O Scopus é a maior base de dados de resumos e citações de literatura revisada por pares, com ferramentas bibliométricas para acompanhar, analisar e visualizar a pesquisa. Scopus contém mais de 22.000 títulos de mais de 5.000 editores em todo o mundo, abrangendo as

áreas de ciência, tecnologia, medicina, ciências sociais e Artes e Humanidades.

Para a primeira etapa, foram gerados gráficos no próprio Scopus, onde foi obtida uma visualização geral de estudos sobre PCBs no mundo.

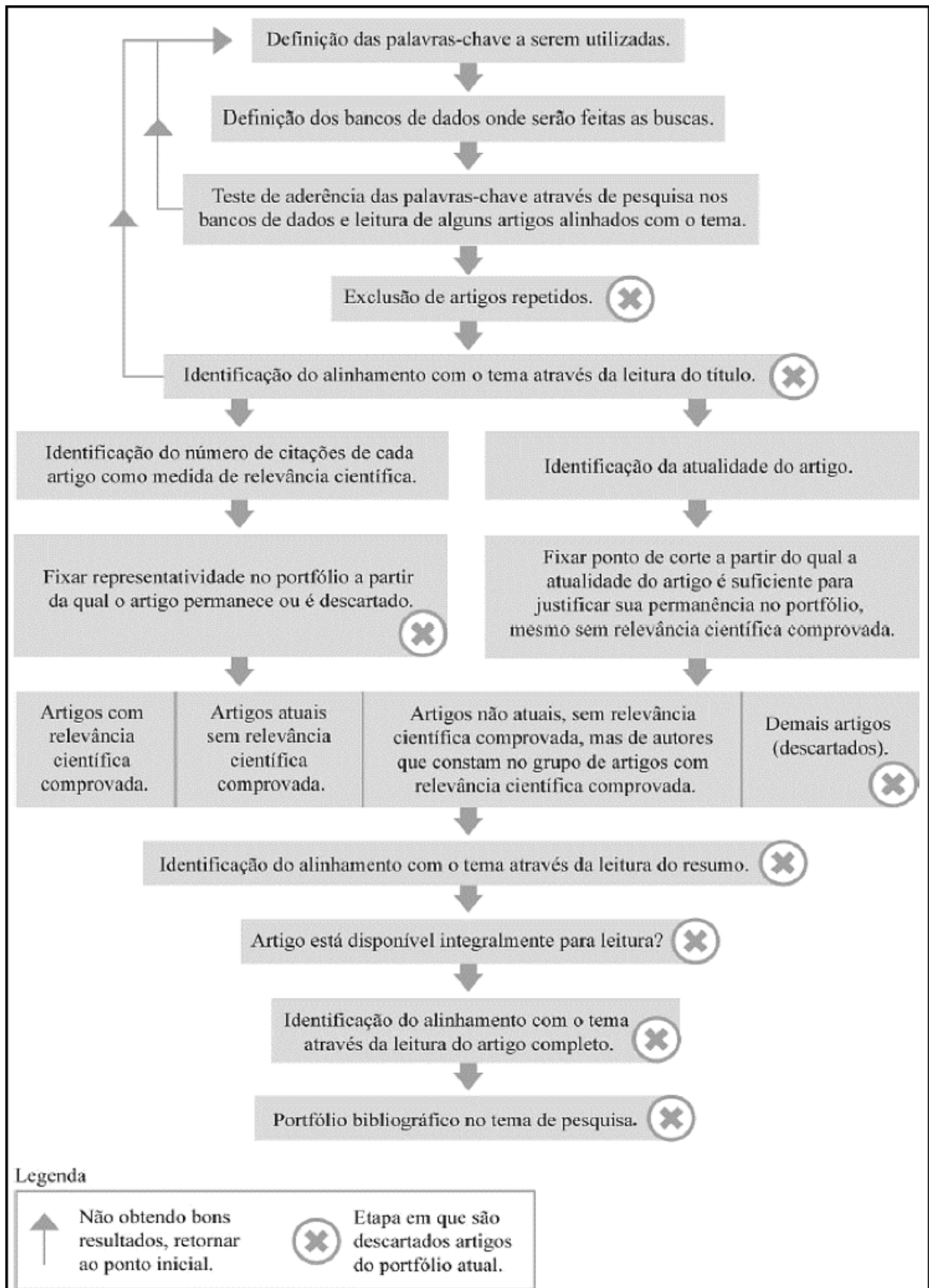
Para a segunda etapa, foram encontrados 107 documentos entre artigos e revisões, desde 1980. Para fins de estudo, foram filtrados do ano de 2013 a 2019, e registrados 30 artigos e revisões. Foram exportados para o gerenciador de artigos Mendeley. No Mendeley, a filtragem dos artigos foi feita, restando um total de 25 artigos para a análise mais específica.

Para a gerar o gráfico bibliométrico de coocorrência de palavras chaves, utilizou-se o software VOSviewer. Dois gráficos de coocorrência de palavras chaves, que se repetem ao menos 3 vezes nos artigos, o primeiro de 1980 a 2012, e o segundo com os artigos de 2013 a 2019.

Em todas as análises, restringiu-se a busca para selecionar apenas artigos e revisões.

Esta pesquisa é uma revisão bibliográfica de artigos e revisões encontradas na base de dados Scopus.

Figura 2: Procedimento ProKnow-C resumido para obtenção do portfólio bibliográfico



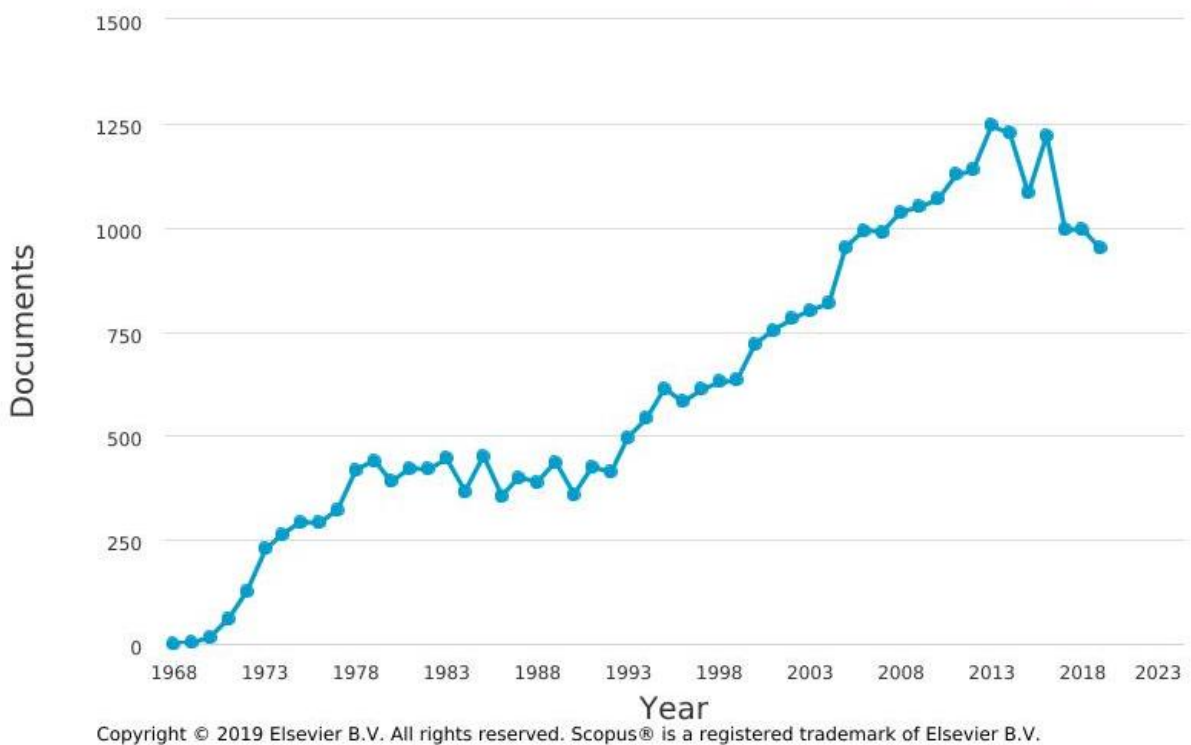
## 5.1. DISCUSSÃO E RESULTADOS

### 5.1.1. ETAPA 1: ANÁLISE GERAL

Foram criados 3 (três) tipos de gráficos para análise bibliométrica com as palavras “polychlorinated AND biphenyls OR biphenyls” para ter uma visão geral de como o assunto é visto mundialmente.

Em 1970, quando a produção de PCBs começou a ser proibida, foram feitos 15 estudos (figura 3). Observa-se um crescimento quase linear nos números de estudos anualmente, chegando a 1245 estudos em 2013, e em 2019 até o momento foram feitos 830 estudos. Com esses parâmetros foram encontrados um total de 31.758 documentos até o ano de 2019.

Figura 3: Gráfico de pesquisas das palavras chaves por ano

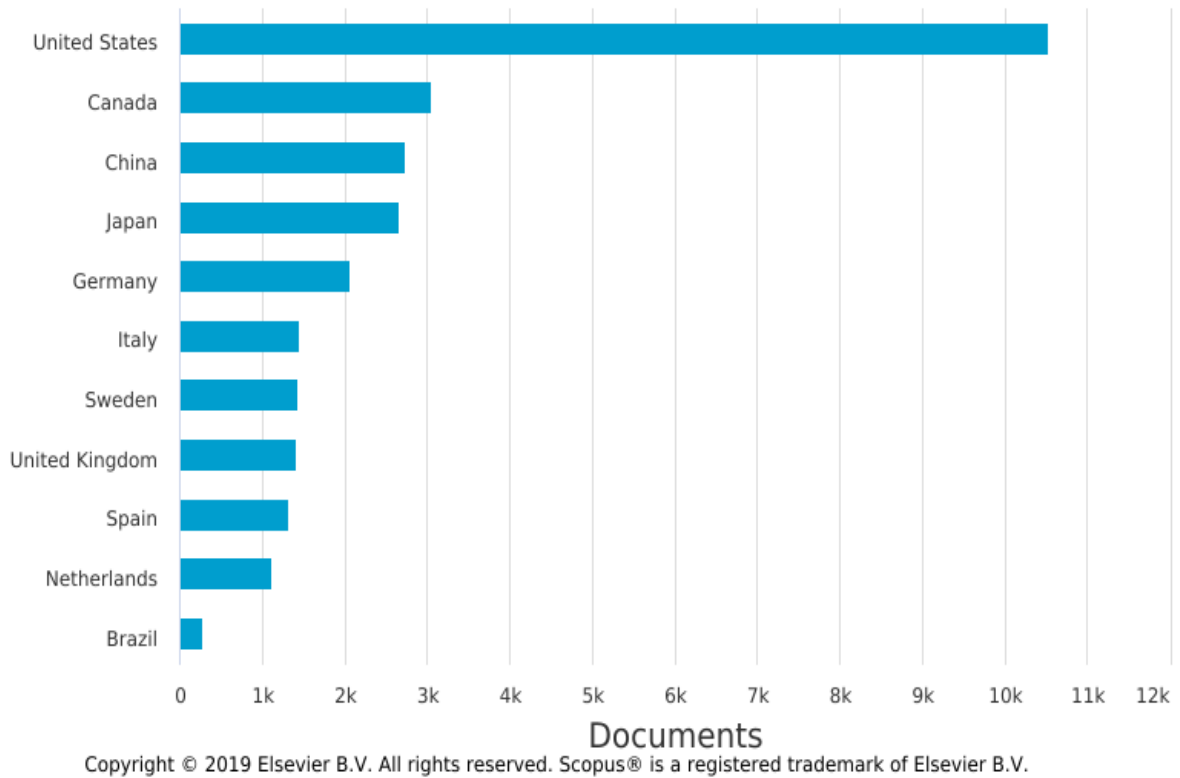


Fonte: Scopus, 2019.

O país que tem o maior número de estudos é os Estados Unidos, com um total de 10.503 estudos (figura 4). Relacionando o número de estudos com a empresa norte-americana Monsanto, que exportava inclusive para o Brasil, constata-se que esta empresa maior produtora de PCBs (Ascareis) do mundo foi responsável pela

realização de 48,4% do total. Observa-se também que o Brasil tem um total de 263 estudos até o momento.

Figura 4: Gráfico de pesquisas de palavras chaves por país



Fonte: Scopus, 2019.

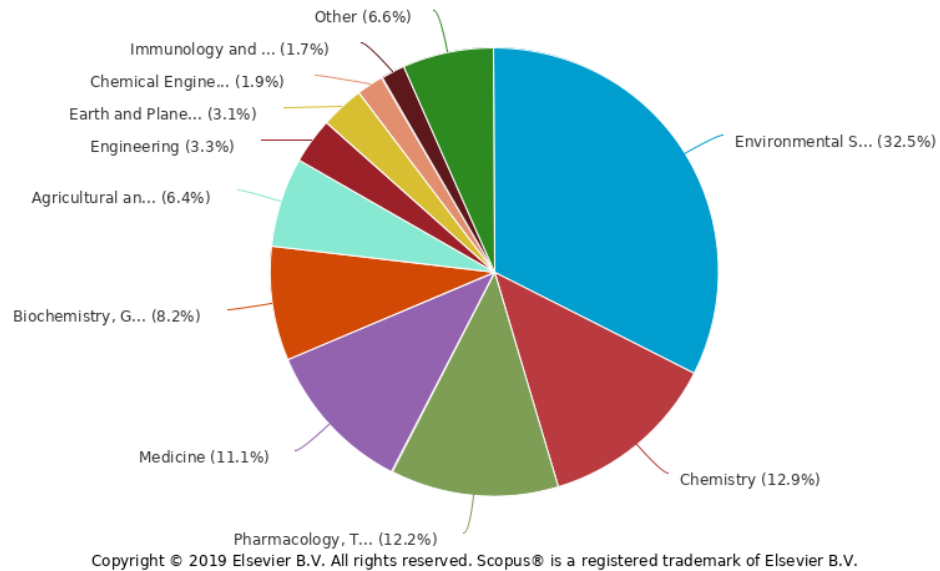
Selecionados por área de estudo, a figura 5 relaciona as áreas que mais tem relação com os PCBs. Neste gráfico, observa-se a relação de PCBs com mais amplas áreas de estudo, sendo ciência ambiental a área mais estudada, o que condiz com a dimensão da problemática dos PCBs para o meio ambiente. Entre os temas mais estudados estão química, farmacologia, medicina, bioquímica, ciências agrícolas e engenharia.



Figura 5: Gráfico de pesquisas de palavras chaves por assunto

Documents by subject area

Scopus



Fonte: Scopus, 2019.

Legenda:

■ Ciência Ambiental: 17660

■ Química: 7208

■ Farmacologia, Toxicologia e Farmacêutica: 6589

■ Medicina: 6001

■ Bioquímica, Genética e Biologia Molecular: 4513

■ Ciências Agrícolas e Biológicas: 3538

■ Engenharia: 1833

■ Ciências da Terra e do Planeta: 1640

■ Engenharia Química: 1073

■ Imunologia e Microbiologia: 941

■ Outros: Ciência dos Materiais: 778

Física e Astronomia: 676

Neurociência: 355

Ciência da Computação: 284

Ciências Sociais: 270

Veterinária: 252

Energia: 221

Multidisciplinar: 244

Enfermagem: 190

Matemática: 130

Artes e Humanidades: 54

Psicologia: 53

Negócios, Gestão e Contabilidade: 53

Ciências da Decisão: 46

Profissões em Saúde: 25

Economia, Econometria e Finanças: 16

Odontologia: 11

Indefinido: 10

### 5.1.2. ETAPA 2: ANÁLISE ESPECÍFICA

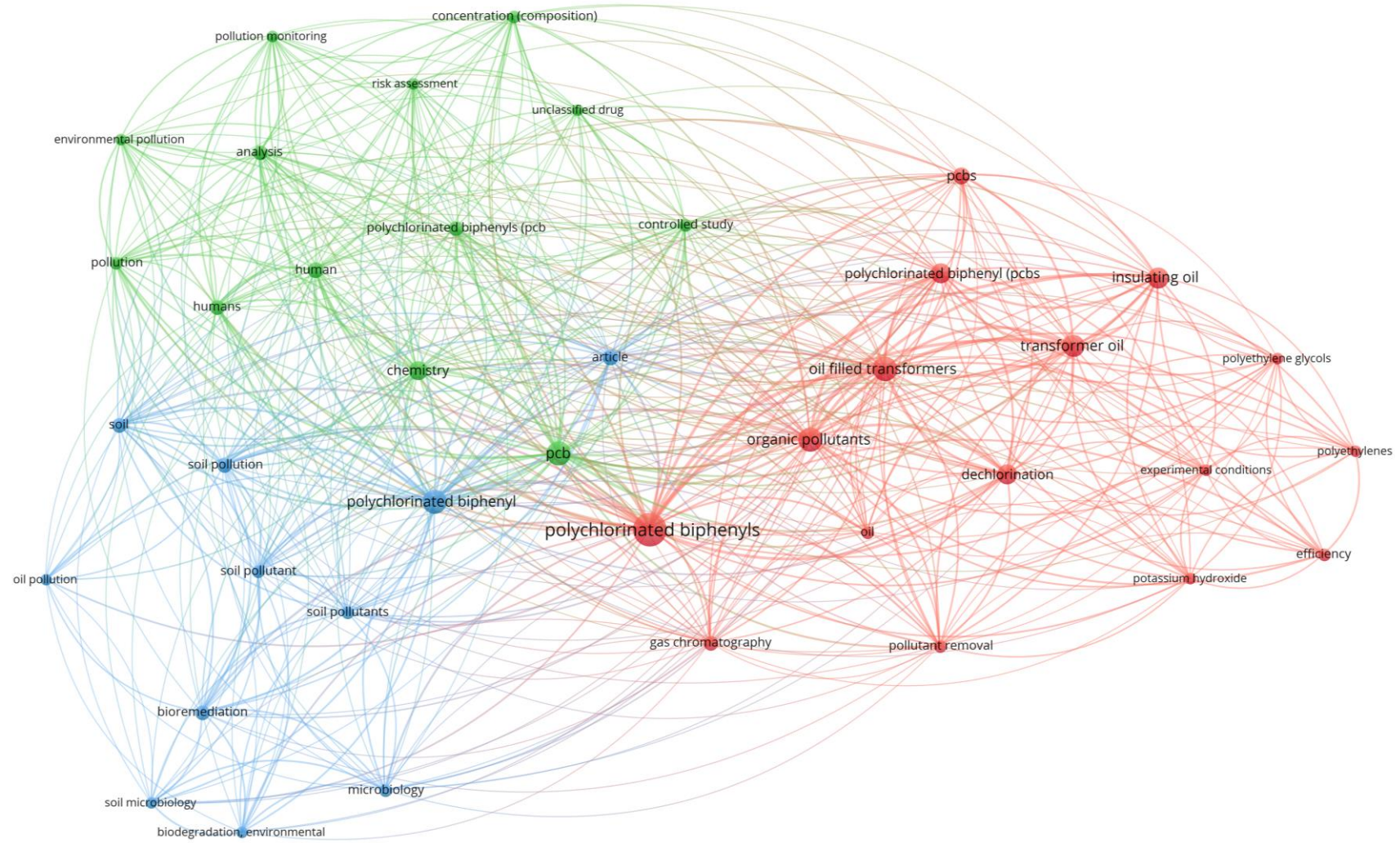
As figuras 6 e 7 apresentam os gráficos de coocorrência de palavras chaves, onde pode-se observar que ambos os gráficos apresentam o termo *bifenilas policloradas* centralizado com maior tamanho, indicando maior ocorrência e com maior ligação entre as palavras, indicando maior correlação com elas, e tema central de pesquisa.

Ambos os gráficos seguem a mesma linha de pesquisas, com exceção de que em amarelo, o primeiro gráfico apresenta um ramo de estudos ligado a animais, saúde humana e patologia, que não é observado no segundo gráfico de estudos mais recentes. Ambos os gráficos tem palavras como *impacto, poluição, contaminação, avaliação de risco, análise, meio ambiente*, todas elas agrupadas, o que implica na preocupação desde o começo dos estudos com esse assunto. A *cromatografia gasosa*, ligada a palavras como *análise, química e óleo* observadas no segundo gráfico é um método de análise de presença de PCB.

Em verde, no primeiro gráfico, as palavras *óleo de transformador* em maior tamanho, associadas a reagentes químicos usados na descloração dos PCBs, e métodos de tratamento dos PCBs, como *polietilenoglicol, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, irradiação micro ondas, metal*, também ligados a *solventes, resíduo de óleo, metodologia, fotólise*, dentre outros. Em geral, são termos também presentes no segundo gráfico, em vermelho, ligados às palavras chaves escolhidas, e que serão analisadas mais profundamente a seguir.



Figura 7: Coocorrência de palavras chaves – artigos e revisões de 2013 a 2019.



Fonte: VOSviewer, 2019.

## **5.2. TECORI – Tecnologia Ecológica de Reciclagem Industrial LTDA.**

A análise bibliográfica será feita de acordo com as bibliografias encontradas na base de dados Scopus, e os métodos de tratamento de PCBs serão comparados com o método feito pela TECORI.

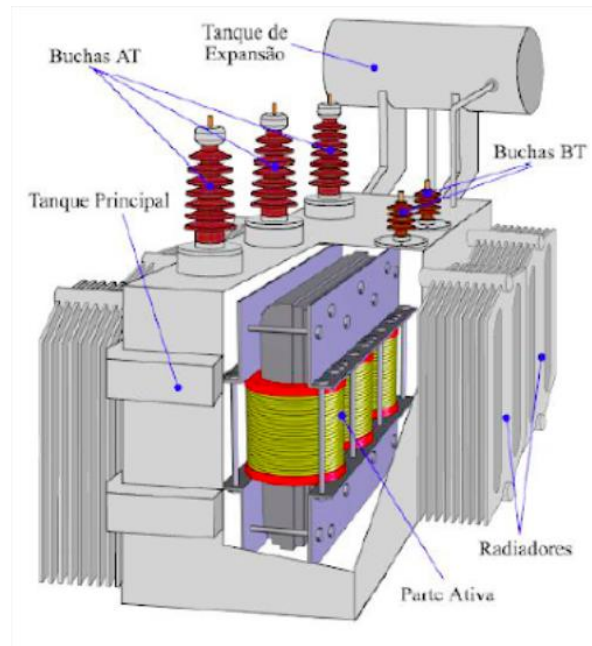
A empresa TECORI - Tecnologia Ecológica de Reciclagem Industrial LTDA, fica localizada em Pindamonhangaba – São Paulo, atua no mercado nacional, através da prestação dos serviços de descontaminação e reciclagem de óleo mineral e equipamentos elétricos contaminados com PCBs – Ascaréis, bem como o gerenciamento total de outros resíduos de PCBs.

## **5.3. TÉCNICAS DE MANUTENÇÃO DE TRANSFORMADORES ELÉTRICOS CONTAMINADOS COM PCBs**

Os transformadores aumentam ou diminuem o nível de tensão de uma corrente elétrica. A energia elétrica é geralmente transmitida a grandes distâncias a uma voltagem muito alta, aproximadamente 150 a 300 kV. A distribuição local ainda está em uma tensão tipicamente de 10 a 30 kV. O uso final da corrente elétrica está em níveis geralmente de 360 a 380 V (para a condução de equipamentos elétricos), ou 220 a 240 V ou 110 a 130 V, dependendo do país. Os transformadores são necessários em vários níveis de transmissão, distribuição e consumo final de energia elétrica (Qi et al., 2014)

Os transformadores tem sua estrutura sempre similar, independente do tamanho, que consiste em um núcleo ativo magnético envolto em bobinas de cobre revestidas por verniz ou papel dentro de uma carcaça metálica preenchida por fluido isolante (Costa, 2016), conforme figura 8. Estes fluidos isolantes poderiam ser à base de PCBs, oleos minerais ou outros fluidos de resfriamento. Os transformadores sempre foram fabricados sem fluido isolante, e o preenchimento se dava posteriormente, antes de seu uso. Alguns transformadores que inicialmente não continham PCBs foram contaminados pela má gestão da manutenção e troca do óleo. Com exceção daqueles identificados como “não PCB”, por método validado nacionalmente, sem recebimento de manutenção de troca de óleo, os demais necessitam descontaminação. (Qi et al., 2014).

Figura 8: Estrutura de transformador elétrico.



Fonte: <http://univertecefetmg.blogspot.com>

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, a vida útil de um transformador a PCB é entre 30 e 40 anos, e considerando que o desenvolvimento industrial no Brasil começa no final da década de 60, conclui-se que a maior parte dos transformadores a PCB estão no fim de sua vida útil.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA), os equipamentos contaminados com PCBs são separados em três categorias:

1. Óleo Mineral Contaminado – até aproximadamente 2000 ppm de PCBs (resíduo na forma líquida);
2. Sólidos impermeáveis: equipamentos elétricos drenados (transformadores, capacitores, etc). Em sua maioria constituído de metais;
3. Sólidos permeáveis – madeira, papel e tecido, por exemplo, e óleos à base de PCBs. (resíduos enviados para incineração).

Há varios métodos de destruição de PCBs contidos em equipamentos elétricos. As categorias 1 e 2 são passíveis de descontaminação, e posterior reciclagem do material descontaminado. Já os resíduos da classe 3 não são passíveis de descontaminação, e dessa forma são enviados para uma destinação final. No caso da TECORI, para a incineração, não sendo passível de reciclagem.

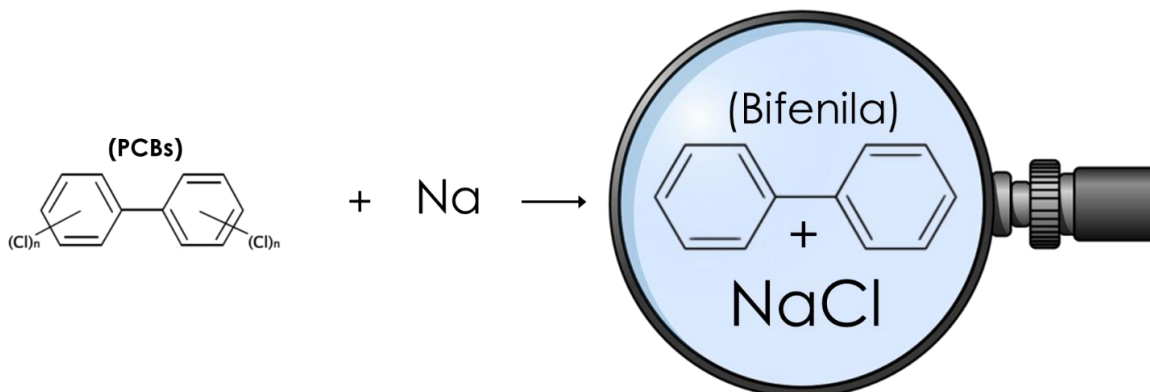
A melhor tecnologia para remediação e/ou destruição dos PCBs depende de vários fatores. No entanto, não existe uma tecnologia perfeita para destruí-los. Seguem abaixo os principais métodos de tratamento de materiais contaminados com PCBs.

### 5.3.1. GRUPO 1: ÓLEO MINERAL CONTAMINADO ATÉ ~ 2000 ppm DE PCBs

Os métodos mais utilizados pela literatura são baseados na desalogenação química, que se baseiam em substituir a molécula de cloro presente nas bifenilas policloradas por outra molécula, deixando o PCB não tóxico. Esses métodos são funcionais para óleos isolantes contaminados até a faixa de ~2000 ppm. A primeira é a reação de sódio (Na). A reação com sódio, resulta em cloreto de sódio (NaCl) e Bifenil, onde o óleo descontaminado pode ser reutilizado como combustível. Outra técnica muito usual é a reação com Polipropileno Glicol ou Polietileno glicol, desenvolvida por tecnologia italiana, eficaz para descontaminação de óleos com até ~1000 ppm de PCB.

Na TECORI a descontaminação de óleo mineral contaminado com PCBs é realizada através de reação química da molécula de PCB com sódio metálico. Conforme pode ser visto na figura 8.

Figura 9: Processo de descontaminação de óleo mineral contaminado com PCB.

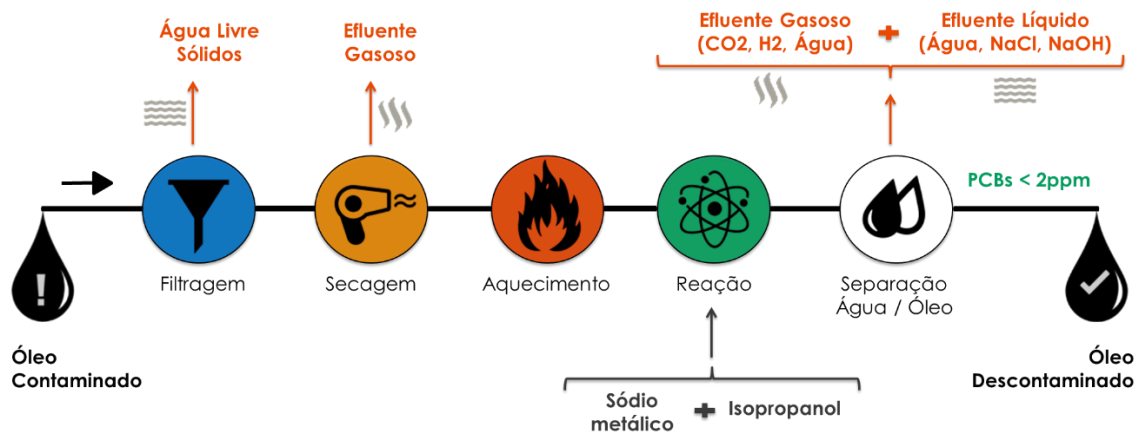


Fonte: TECORI, 2014.

O processo ocorre da seguinte maneira: o óleo contaminado chega misturado com resíduos sólidos mais água. Primeiramente é feita a filtragem, com filtro mecânico, para a remoção dos sólidos. Depois, é feita a secagem para a retirada da água, pois a água diminui a eficiência do processo, de modo que reage prioritariamente com o

Na, caso não seja retirada. Então o sistema é aquecido, em temperaturas controladas à 100°C e adicionado uma solução de sódio metálico com isopropanol, em uma solução oleosa. O resultado final é a separação do óleo descontaminado do resíduo (água + bifenila não clorada + NaOH) (Figura 9). O óleo descontaminado pode ser regenerado e voltar a ser utilizado como óleo isolante elétrico (a regeneração retorna às condições do óleo como isolante) ou pode ser enviado para re-refino, sendo matéria prima para fabricação de lubrificantes e graxas.

Figura 10: Processo de descontaminação do óleo contaminado com PCB.



Fonte: TECORI, 2014.

Vários tipos de reações com diferentes reagentes são testados por diferentes autores. Ryoo, Choi, & Hong, 2015 utilizaram diferentes tempos e temperaturas para o tratamento de PCBs com Polietilenoglicol (PEG) e confirmou a eficiência de destruição e remoção (DRE%) dos congêneres de PCBs com maiores números de cloro. Além disso, o óleo tratado pode ser reutilizado através de procedimentos simples de segregação.

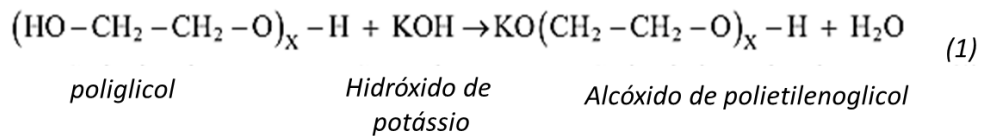
Outro estudo foi feito por Dumorné, et al., (2017), com hidróxido de potássio (KOH) reagindo com polietilenoglicol (PEG) e formando o alcóxido de polietilenoglicol – KPEG. O KPEG reage com o PCB e substitui a molécula de cloro. Esse método também é mais eficaz com moléculas de PCB com maiores números de cloro. A proporção selecionada de KPEG/PCB é 30:1, em temperatura e tempo específico para maior eficiência. Selecionado para o tratamento de óleos de transformadores contaminados com PCB se mostrou um método simples, econômico, disponível e uma alternativa adequada a outros métodos de destruição de PCB, e não mostrou



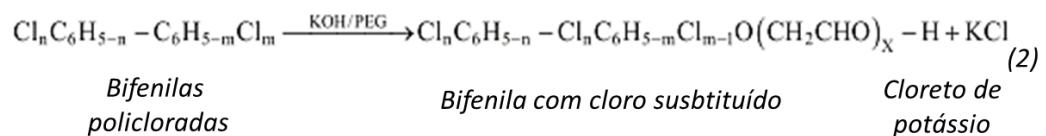
impactos adversos significativos ao meio ambiente. A figura 10 mostra a reação KOH/PEG com PCB.

Figura 11: Reação de desalogenação do PCB pelo método KOH/KPEG.

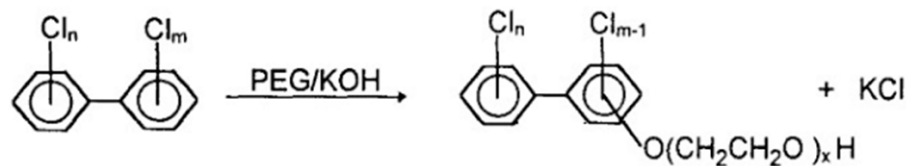
*Reação de formação do reagente KPEG*



*Reação de descloração dos PCBs com KPEG*



*Representação: Reação de descloração dos PCBs com KPEG*



Fonte: Adaptado de Dumorné et al., 2017.

Um estudo feito na República Tcheca por Kastanek et al., (2005) testou vários tipos de tratamento de PCBs, com intenção de chegar ao resultado com melhor eficiência ambiental e econômica. Em relação aos métodos analisados neste trabalho (PEG, KPEG e NA) e comparados pelo autor, o objetivo dele foi avaliar a capacidade do método KPEG de reagir com os PCBs pouco clorados, que eram os compostos dominantes nas misturas comerciais tchecas e representam a principal contaminação por PCB no país.

Portanto o autor modificou o KPEG adicionando alumínio em pó no sistema KPEG e finalmente comparou os métodos de NA e KPEG-AI em condições hidrodinâmicas idênticas em reatores de plantas-piloto, com procedimentos analíticos semelhantes. O resultado foi um óleo tratado possível de ser reciclado de acordo com a legislação do país. Ambos os métodos (NA e KPEG-AI) são procedimentos viáveis para reduzir a quantidade de PCBs em solventes orgânicos e/ou óleos. A reação de substituição KPEG-AI modificada, ocorre de modo em que um ou mais átomos de Cl na molécula

de PCB são substituídos por cadeias de polietilenoglicol e ocorre descloração redutiva simultânea causada pelo hidrogênio, que é um produto da reação do alumínio em pó em um ambiente alcalino. O que implica que a presença de metais em pó como agentes reagentes melhora levemente a eficiência da desalogenação. (Kaštánek & Kaštánek, 2005).

Observou-se que o KPEG-Al em comparação com o método NA, a taxa de desalogenação é mais rápida e não há problemas com a separação dos produtos da reação do óleo limpo. Além disso, os resultados obtidos evidenciaram uma boa eficiência de descontaminação de PCBs pouco clorados, entretanto são necessárias quantidades maiores de agentes de reação. Essas tecnologias têm a vantagem particular de serem aplicáveis em menor escala do que a incineração e, quando aplicadas corretamente, são capazes de cumprir os regulamentos de gestão ambiental. (Kaštánek & Kaštánek, 2005).

O estudo elaborado por Kamarehie, Jafari, & Mahabadi, 2014 usou a radiação microondas (MDMW) com vários tipos de reagentes, como PEG, hidróxido de sódio (NaOH), pó de ferro e água. A radiação MDMW foi usada devido a suas vantagens como menor consumo de energia, alta eficiência, menor tempo de destruição, equipamentos menores etc. A radiação MDMW e as quantidades de reagentes PEG e NaOH foram os principais fatores que influenciaram a eficiência de decomposição dos PCBs. Neste caso, os reagentes pó de ferro e H<sub>2</sub>O não aumentaram a eficiência da decomposição; enquanto o H<sub>2</sub>O diminuiu a eficiência da decomposição. Os resultados mostram também que, quando uma mistura de reagentes PEG e NaOH foi utilizada, foi atingida a máxima eficiência de decomposição dos PCBs. Esses resultados são semelhantes aos relatórios publicados por outros pesquisadores como Kastanek et al., 2005.

O uso de irradiação por microondas, disponibilidade e materiais baratos (PEG, NaOH e ferro) sugerem esse método como um método rápido, eficaz e barato para a decomposição de óleos usados contaminados com PCB. (Kamarehie et al., 2014)

Simion et al., 2013 confirmou que a degradação de PCBs diretamente no óleo do transformador é eficaz através de um tratamento com cálcio metálico (Ca) e uma mistura alcoólica (mistura 1: 4 de i-PrOH: EtOH). Este é um método eficiente para a limpeza do óleo do transformador, permitindo que este valioso produto seja recirculado diretamente para uso industrial (a separação da camada

alcoólica/aquosa é extremamente completa), sem nenhum risco potencial para a saúde humana e o meio ambiente.

Ainda em resíduos no estado líquido, porém em relação a águas e lodos contaminados há a biodegradação por uma cepa de bactérias capaz de degradar biologicamente alguns congêneres de PCB. É eficaz para resíduos contaminados até a faixa de alguns ppm, sendo economicamente viável em relação à incineração de grandes volumes de água ou lodo.

Borja et al., 2005 mostram que existem dois processos de degradação de PCBs biologicamente mediados: anaeróbico e aeróbico. O processo anaeróbico remove átomos de cloro de PCBs altamente clorados, que são mineralizados em condições aeróbicas. A via de degradação depende da complexidade do congêneres PCB, juntamente com o tipo de microrganismo empregado e a interação entre os microrganismos. O grau de cloração do congêneres é um fator importante, que influencia o potencial de degradação do composto. Além disso, fatores ambientais como temperatura, pH e a presença de outros substratos afetam a composição e o crescimento dos microrganismos. Esses fatores precisam ser otimizados para obter alta eficiência de degradação.

Sharma et al., 2014 avaliaram o potencial de biodegradação de duas culturas bacterianas e seu consórcio para o óleo de transformador derramado em solo. A degradação máxima foi observada no tratamento do consórcio de bactérias que resultou em até 97% de degradação do PCB-44, que é um bifenil tetra-clorado, enquanto que o congêneres de bifenil hexa clorado (PCB-153) foi degradado em até 90% pelo consórcio. Os resultados sugerem que, para a degradação de diferentes congêneres de PCB é necessário um consórcio microbiano ao invés de culturas individuais.

Em relação aos óleos minerais contaminados com PCBs, a diferença dos reagentes usados não afetam a eficiência da descontaminação. O resultado será apenas em diferentes tempos, temperaturas e quantidades de reagentes usados.

### **5.3.2. GRUPO 2: SÓLIDOS IMPERMEÁVEIS - EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS DRENADOS**

A técnica encontrada para resíduos sólidos impermeáveis é a utilizada pela TECORI, que consiste na lavagem do material com o solvente percloroetileno (PCE).

Na TECORI, a primeira fase do tratamento dos transformadores é a retirada da parte ativa (núcleo magnético), do interior da carcaça. A segunda fase basicamente trata-se do processo de descontaminação, que é a introdução das carcaças ou partes ativas (núcleos) na câmara de descontaminação que funciona à vácuo, onde o núcleo, que é basicamente cobre envolto de material permeável necessita de 16 horas e a carcaça, 1 hora.

O processo de descontaminação é basicamente a lavagem das partes metálicas com solvente clorado percloroetileno (PCE), conforme a figura 11, onde o PCE líquido é adicionado na câmara, gerando um efluente de PCE mais PCB, e esse efluente vai para a destilação, sendo o ponto de ebulição do PCE muito menor que o PCB, o PCE retorna à câmara de descontaminação, como vapor, e com a temperatura mais baixa é condensado, voltando ao reservatório de PCE líquido. O PCE é constantemente destilado e recirculado na instalação em um circuito fechado que trabalha a vácuo.

A alternância dos ciclos provoca uma movimentação relativa entre as partes permitindo um contato intenso do solvente com as partes contaminadas, principalmente na fase vapor onde ocorre uma forte penetração e condensação do PCE o que propicia a “lavagem” das partes. O PCB extraído na base da coluna de destilação é enviado para incineração.

Todo o processo de descontaminação é automático e supervisionado por computadores, não havendo qualquer intervenção dos operadores. Somente após a fase de descontaminação é que se passa para fase de desmontagem onde ocorre a intervenção humana, mas em material não contaminado potencialmente falando.

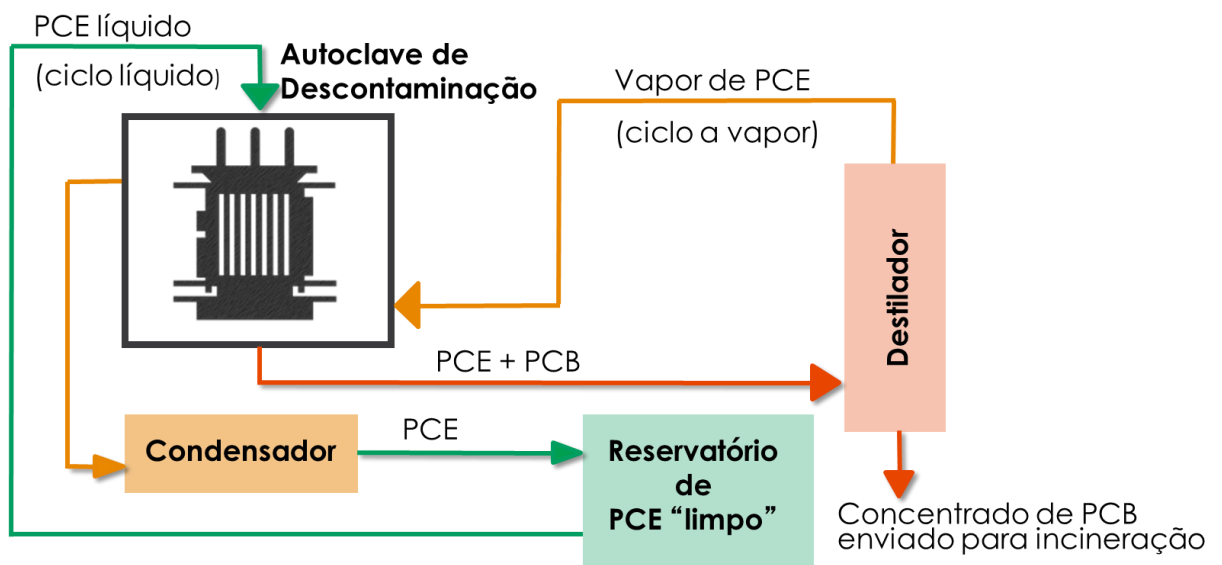
Conforme apresentado no fluxograma de processo, todas as partes constituintes do núcleo magnético são desmontadas, separadas e analisadas, e se confirmando o nível de contaminação inferior aos 50 ppm de PCB, são consideradas não contaminadas e os materiais podem ser reciclados. Para o caso das carcaças utiliza-se o limite de  $10\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ .

Alguns transformadores possuem cerâmicas piezométricas, que são materiais que se movimentam quando submetidos a uma corrente elétrica, deixando o

transformador mais eficiente, menor, mais leve, e mais barato. Entretanto, sem valor comercial as cerâmicas são enviadas para aterro Classe II, não perigosos e não inertes. Para este material há um projeto para ser reciclado na produção de pisos cerâmicos, porém ainda sem data para implementação. Os fios de cobre e ou alumínio, envoltos em papel isolante, são triturados e enviados para uma máquina de separação metal x papel. Os metais são analisados e se confirmada a descontaminação são liberados para reciclagem. Os papéis e madeiras estruturais do transformador (Grupo LSP) são enviados para incineração (se transformam no Grupo 3).

O processo da TECORI não gera qualquer tipo de efluente, quer seja líquido, sólido ou gasoso, utilizando apenas como insumo de processo o PCE, produto não inflamável e altamente estável que é recirculado no sistema. Como utilidades apenas utiliza energia elétrica (~ 150 KVA) para o processo de destilação do PCE, conforme a figura 11.

Figura 12: Processo de descontaminação pela utilização de PCE



Fonte: TECORI, 2014.

### 5.3.3. GRUPO 3: SÓLIDOS PERMEÁVEIS E ÓLEOS À BASE DE PCBs

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, 2012, para os resíduos sólidos permeáveis, há os seguintes processos: incineração, aterramento, pirolise à plasma, oxidação à alta pressão, e redução por hidrogênio. Pela dificuldade de degradação do PCB, o aterramento não é a melhor opção.

Na TECORI, os resíduos permeáveis são considerados não passíveis de descontaminação e são aqueles que não há processo físico-químico que possa retirar as moléculas de PCBs do resíduo. Basicamente se enquadram nesta categoria os óleos à base de PCBs e sólidos permeáveis (papel, madeira, solos, etc.) Todos estes resíduos são enviados para incineração em incineradores licenciados para tratamento térmico de organoclorados.

Os outros métodos existentes de destinação do grupo 3 são:

A incineração pode ser usada para resíduos líquidos ou sólidos, não sendo indicadas para resíduos sólidos, por haver tratamentos mais viáveis. A incineração necessita de técnicas e regras específicas, como unidade de recepção isolada do ambiente externo, incinerador sob condições controladas, que oxidam os PCBs na presença de oxigênio, e é necessário o tratamento dos gases, para conter possíveis dioxinas (PCDD - polychlorinated-p-dibenzodioxins ou Dibenzo-p-dioxinas policloradas) e furanos (PCDF - polychlorinated-p-dibenzofurans ou dibenzo-p-furanos policlorados) que podem ser emitidos – essas dioxinas e furanos são liberadas involuntariamente em processos térmicos envolvendo matéria orgânica e cloro, como resultado de combustão incompleta. Caso não sejam contidas podem causar problemas na saúde humana, como na reprodução e desenvolvimento, danos ao sistema imunológico, interferir nos hormônios e causar câncer.

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA), diferenciando-se da incineração, na pirolise à plasma a reação se dá em 2 etapas. Primeiro, as moléculas de PCB são decompostas pelo aquecimento, sem contato com o oxigênio, e na segunda etapa, os produtos da decomposição térmica são reagem então com o oxigênio. Os gases também precisam ser tratados.

Oxidação a alta pressão é uma tecnologia italiana que não existe no Brasil e consiste na dissociação molecular completa em uma câmara de alta pressão (2 a 15

bar) com temperaturas altíssimas de 2000°C a 4000°C. Esta atmosfera altamente oxidante dificulta a formação das possíveis dioxinas e furanos. Neste caso ainda há possibilidade de recuperação de subprodutos, caso sejam economicamente viáveis, e os gases formados são tratados antes da liberação para o meio ambiente, de acordo com o MMA, 2012.

A redução por hidrogênio é uma tecnologia americana, desenvolvida pela empresa "Eco Logic – Foster Wheeler" e é feita por um reator que funciona a altas temperaturas para a redução dos resíduos por uma reação com hidrogênio puro e posterior tratamento dos gases resultantes. Assim, as reações ocorrem da seguinte forma:

Reação de Redução:



Os produtos de redução podem ser reciclados como matérias primas ou combustíveis e esta tecnologia não existe no Brasil. (Ministério do Meio Ambiente, 2012)

#### 5.4. EMPRESAS GERENCIADORAS DE PCBs NO BRASIL

No Brasil além da TECORI, há três outras empresas que fazem o gerenciamento de PCBs, e duas empresas licenciadas para a incineração.

- ✓ WPA Ambiental, localizada no Paraná, utiliza também o sódio metálico para a descloração do óleo contaminado com PCB, e faz a descontaminação dos resíduos sólidos impermeáveis para uma posterior reciclagem. Além disso, faz a reclassificação de transformadores em campo, ou seja, um procedimento que busca reduzir o teor de PCB residual em óleos isolantes de transformadores, reclassificando-os de acordo com as normas ambientais como não contaminado.
- ✓ Sanipan, localizada no Rio de Janeiro, faz a análise cromatográfica para quantificação dos PCBs, faz a reclassificação dos transformadores em campo. Não há dados quanto ao processo de descontaminação de resíduos sólidos e descloração do óleo contaminado.
- ✓ MG Trafos faz a descontaminação e reclassificação de transformadores contaminados com PCBs em unidade fixa ou móvel.
- ✓ Foxx Haztec Soluções Ambientais possui uma base no Rio de Janeiro que faz a incineração dos PCBs.
- ✓ Cetrel, localizada na Bahia, possui Incinerador de Resíduos Líquidos e sólidos, perigosos e organoclorados, licenciados para incineração de resíduos à base de PCB.



## 6. ANÁLISE DO PROCESSO DA TECORI

De acordo com os processos de gerenciamento dos PCBs feitos pela TECORI:

Grupo 1: Desalogenação química do resíduo líquido (óleo mineral contaminado) usando o reagente sódio metálico, resultando no óleo descontaminado reciclado.

Grupo 2: Descontaminação do sólido impermeável (parte sólida impermeável do transformador) usando solvente PCE, resultando na reciclagem do material e recuperação de 99% do solvente.

Grupo 3: Incineração de óleos à base de PCBs e sólidos permeáveis, pois não há tecnologias de descontaminação deste grupo no Brasil.

A figura 12 representa o fluxograma do processo de gerenciamento dos PCBs. O processo começa com os fornecedores, que solicitam a destinação dos equipamentos contaminados, e então o transporte é feito por empresa devidamente licenciada pelo Órgão Ambiental competente.

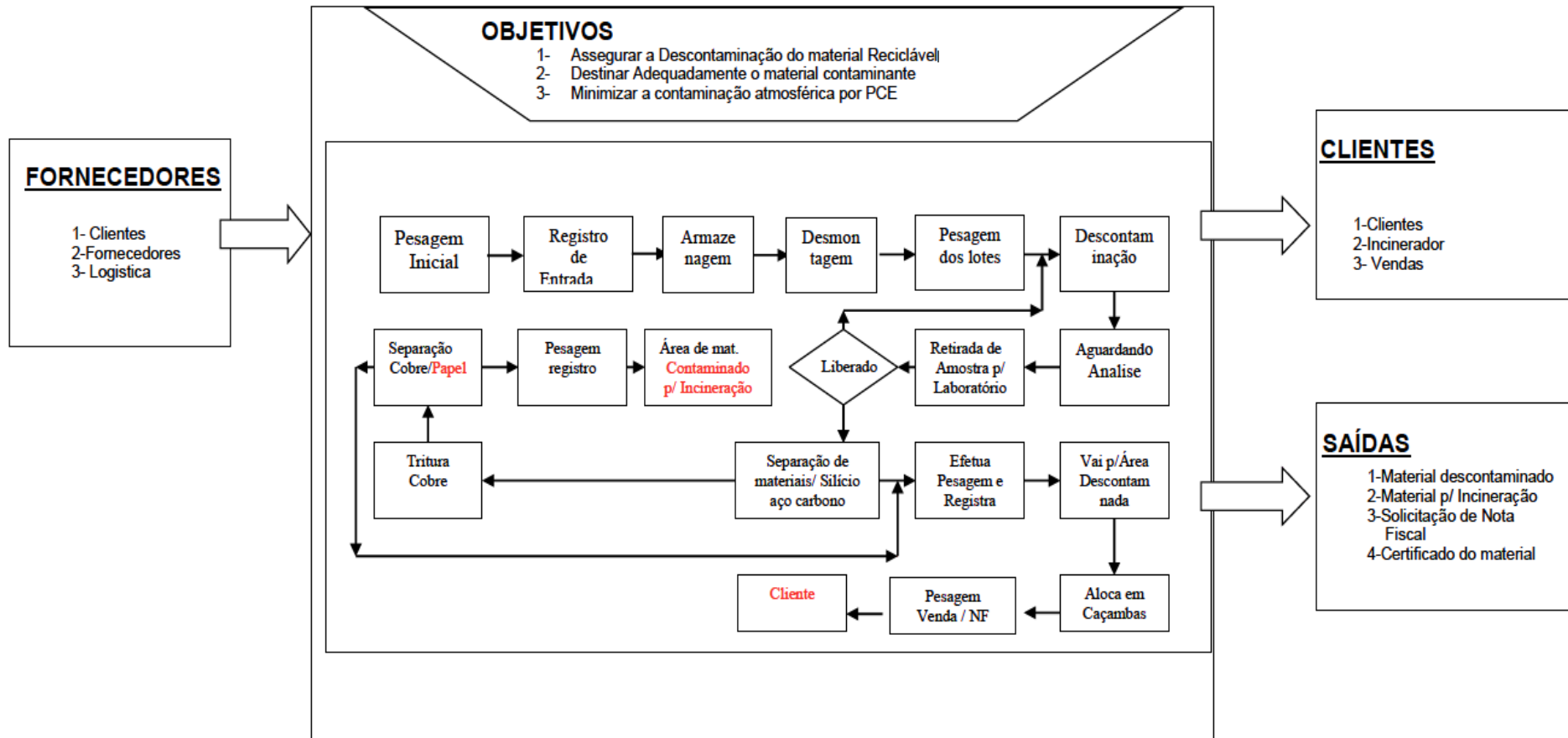
Ao chegar na TECORI, o equipamento é inicialmente pesado, registrado, armazenado, desmontado e separado de acordo com o processo de descontaminação/destinação que receberá.

As partes passíveis de tratamento são descontaminadas, o cobre (sólido impermeável), que está junto com o papel/madeira (sólido permeável) é triturado e separado, o papel/madeira que é a parte permeável do transformador é enviado diretamente para a incineração. Os outros materiais aguardam análise de laboratório credenciado, por aproximadamente uma semana até que o laudo de descontaminação seja emitido. Caso apresente contaminação, o material retorna para a descontaminação. Assim que liberados, os sólidos impermeáveis são enviados para a venda.

O óleo contaminado com PCB é drenado antes do transporte para a TECORI, e a descloração com Na é feita separadamente do processo de lavagem com PCE, e também é analisado por laboratório credenciado e caso atestado descontaminado, é enviado para reciclagem.

Todo material que sai é emitido uma nota fiscal quando vendido e certificado de destinação final quando incinerado.

Figura 13: Fluxograma do processo de gerenciamento de materiais contaminados com PCBs da TECORI.



Fonte: TECORI, 2014.

## 6.1. BALANÇO DE MASSA

A tabela 3 representa o balanço de massa de um transformador contaminado com PCB gerenciado pela TECORI. O processo começa com a segregação do resíduo, para a correta destinação. A parte ativa (núcleo) que representa 46% do transformador é segregada do tarfo (21%), estas duas partes representam a porcentagem sólida (permeável e impermeável) do transformador. Da parte sólida, a impermeável (97%) será descontaminada em circuito fechado com a utilização do PCE, a parte permeável representa 2% e o resíduo de óleo com o PCE utilizado na lavagem representam 1%. Nesta etapa o PCE utilizado tem recuperação de 99%.

A parte líquida que é o óleo contaminado com PCB representa 33% do transformador. Para a descontaminação do óleo é adicionado uma solução de 60% de óleo com 40% de sódio metálico, e a reação gera uma descontaminação de 95%. O óleo descontaminado é reaproveitado, e o resíduo líquido (NaCl + Água + Resíduo Oleoso) que representa 5% é destinado à incineração.

Apenas aproximadamente 8% de todo o resíduo é destinado para a incineração. Mesmo assim, quando uma quantidade muito grande de material é analisada, 8% pode representar um valor considerável.

O balanço de massa não é 100% exato, pois o consumo dos solventes varia de acordo com alguns parâmetros determinantes, por exemplo, para o PCE, a temperatura ambiente, pureza do solvente e quantidade inserida são determinantes. Para o sódio metálico, que é utilizado numa concentração e vazão constantes, o teor de PCB do óleo determina quantidade do Na consumido.

Tabela 2: Balanço de massa do processo realizado pela TECORI.

TRAFO COMPLETO					
100%					
1000					
PARTE ATIVA (NÚCLEO)		TRAFO DRENADO		ÓLEO CONTAMINADO	
46%		21%		33%	
460,00		210,00		330,00	
DESCONTAMINAÇÃO (com solvente em circuito fechado e recuperação de solvente)				DESCONTAMINAÇÃO (reação com Sódio Metálico)	
PCE recuperado	Impermeável Descontaminado	Permeável Contaminado	Borra óleo + PCE	Óleo Descontaminado	Resíduo Líquido (NaCl + Água + Resíduo Oleoso)
(99% recuperado)	97%	2%	1%	95%	5%
	649,9	13,4	6,7	313,5	16,5

PCE → **DESCONTAMINAÇÃO (com solvente em circuito fechado e recuperação de solvente)**

**DESCONTAMINAÇÃO (reação com Sódio Metálico)** ← Solução 60% óleo / 40% Sódio Metálico

Fonte: Autor, 2019.

## 6.2. PROPOSTAS DE MELHORIA DO PROCESSO

A partir dos principais métodos de tratamento de PCBs encontrados na literatura, e observando a tabela 3, pode-se perceber que das tecnologias de tratamento existentes dos grupos 1 e 2, o processo feito pela TECORI tem uma geração mínima de subprodutos, e uma reciclagem de mais de 80% do equipamento e óleo descontaminados, o que o torna ambientalmente correto.

Já para o grupo 3, o processo de incineração deixa a desejar, considerando que a tecnologia de redução por hidrogênio, os subprodutos gerados podem ser reciclados como matérias primas ou combustíveis, entretanto essas tecnologias ainda são indisponíveis no Brasil.

Vale ressaltar que a TECORI gerencia a descontaminação. Os resíduos não passíveis de descontaminação são enviados para as empresas incineradoras de PCBs licenciadas.

Ao analisar tecnologias alternativas à incineração, para a destruição dos PCBs, Borja et al., (2005) concluem que vários fatores impedem tecnologias de não-incineração de serem utilizadas em escala industrial:

- ✓ Não há uma tecnologia de não-incineração que seja considerada aplicável a todos os meios contaminados por PCB.
- ✓ Ainda existem lacunas significativas nos dados sobre possíveis emissões e contaminantes do produto final para a maioria das tecnologias alternativas.
- ✓ Verificou-se que muitas opções de tecnologia funcionam apenas em circunstâncias específicas do local, portanto, são necessários estudos de informações e tratabilidade específicos do local.
- ✓ O custo geralmente é um fator-chave que impede a comercialização de muitas tecnologias.

Os fatores citados acima podem representar um desafio para pesquisadores, governos e empresas na criação de uma alternativa tecnológica à incineração.

Em relação ao gerenciamento de equipamentos e óleos minerais contaminados com PCBs, o processo de descontaminação da TECORI consegue minimizar os resíduos à serem incinerados.

Segundo Borja et al., (2005), o maior desafio entretanto, não está no gerenciamento de resíduos como transformadores e capacitores, mas na biorremediação de locais contaminados com PCB.

Portanto, além do método usado nos Estados Unidos de redução por hidrogênio, uma alternativa à incineração para equipamentos e solos contaminados, que ainda não é comercialmente viável, mas poderia ser promissora é o uso de bactérias degradadoras de PCBs.

## 7. CONCLUSÕES

Diante da complexidade de gerenciamento dos PCBs, para a descloração/desalogenação do óleo contaminado (até a faixa de aproximadamente 2000ppm), tanto o método PEG, KPEG e Na se mostraram eficientes, gerando um óleo não tóxico e reaproveitável, cada método em condições de temperatura e concentrações únicas.

Em relação ao resíduo sólido impermeável contaminado, o uso do PCE é ambientalmente e economicamente muito viável, considerando a recuperação de 99% do PCE e a reciclagem do material sólido.

Existem vários métodos de destruição dos PCBs, dentre eles, alguns analisados nessa pesquisa. Entretanto a maior parte dos processos existentes está em nível acadêmico, e quando colocados em escala industrial, poucos são eficientes. Portanto para a destruição do PCB, a melhor tecnologia disponível no Brasil ainda é a incineração. Existe uma empresa norte americana de redução por hidrênio, onde, segundo o MMA, os subprodutos gerados podem ser reciclados.

Uma técnica promissora e alternativa à incineração tanto para a descontaminação de equipamentos quanto para a possibilidade de remediação de solos e áreas contaminadas, poderia ser o uso de microorganismos degradadores de PCBs, entretanto pesquisas mais aprofundadas precisam ser feitas para viabilizar ou não o uso dessas em grande escala.

A problemática das bifenilas policloradas está longe de ser resolvida. O Brasil ainda possui deficiências legislativas e normativas, onde São Paulo é o único estado brasileiro que conta com uma lei (12.288/2006) para operação segura de descontaminação e eliminação de equipamentos contaminados com PCBs, incluindo prazo de eliminação até dezembro de 2020, que precisará ser revisado. Pela convenção de Estocolmo a retirar o PCB de uso até 2025 e de promover sua completa destruição até 2028, um prazo mais viável de ser alcançado.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - classificação. 2004

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13882**: Líquidos isolantes elétricos - Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB). 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8371**: Ascarel para transformadores e capacitadores - Características e riscos. 2005.

BORJA, J. et al. **Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. Process Biochemistry**, 2005. 40(6), p. 1999–2013.

BRASIL. **Decreto-lei nº 5.472, de 20/06/05**. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Disponível em <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/2005/decreto-5472-20-junho-2005-537384-publicacaooriginal-29740-pe.html>>. Acesso em 20 de agosto de 2019.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 01 SEMA/STC/CRC, de 10 de junho de 1983**. Disciplina as condições de armazenamento e transporte de bifenilas policloradas (PCBs) e/ou resíduos contaminados com PCBs. Secretaria Especial do Meio Ambiente, 1983.

BRASIL. **Portaria Interministerial MIC/MI/MME nº 19 de 29 de janeiro de 1981**. Ministério do Estado do Interior, Indústria e do Comércio e das Minas e Energia, Secretaria Especial do Meio Ambiente. 1981.

BRASIL. **Projeto de Lei nº 01075 DE 13 de abril de 2011**. Dispõe sobre a eliminação controlada das Bifenilas Policloradas - PCBs e dos seus resíduos, a descontaminação e a eliminação de transformadores, capacitores e demais equipamentos elétricos que contenham PCBs, e dá outras providências correlatas. Câmara dos deputados. 2011.



BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J. M., & JONES, K. C. (2007). **Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach**. 3. An update. *Science of the Total Environment*, 377(2–3), p. 296–307.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 2 de 22 de agosto de 1991**. Dispõe sobre o tratamento a ser dado às cargas deterioradas, contaminadas ou fora de especificações. 1991.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 313 de 29 de outubro de 2002**. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE . **Resolução CONAMA nº 316 de 29 de outubro de 2002**. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. 2002.

COSTA, M. G. **Marcos técnicos e legais de gerenciamento de pcb no setor elétrico: uma revisão crítica e propostas para o Brasil**, 2016.

DUMORNÉ, K.; VELAZCO, M. Z.; PEDROSO, P. V. **Analysis of polychlorinated biphenyls treatment present in transformers oils**. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 2017. 20(1–2), p. 10–21.

ENSSLIN, L.; ENSSLIN, S. R.; PINTO, H. DE M. **Processo de investigação e análise bibliométrica: avaliação da qualidade dos serviços bancários**. *Revista de Administração Contemporânea*, 2013. 17(3), p. 325–349.

KAMAREHIE, B.; JAFARI, A. J.; MAHABADI, H. A. **Dechlorination and decomposition of Aroclor 1242 in real waste transformer oil using a nucleophilic material with a modified domestic microwave oven Bahram**. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2014. 16(4), p. 711–720.

KAŠTÁNEK, F.; KAŠTÁNEK, P. **Combined decontamination processes for wastes containing PCBs.** Journal of Hazardous Materials, 2005. 117(2–3), p. 185–205.

MELNYK, A. et al. (2015). **Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill.** Science of the Total Environment, 530–531, p. 18–27.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Estudo Sobre as Bifenilas Policloradas Proposta para Atendimento à “Convenção de Estocolmo” , ANEXO A – PARTE II.** 2012.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. **O legado das bifenilas policloradas (PCBs).** Quimica Nova, 2001. 24(3), p. 390–398.

QI, Z. et al. **Some technical issues in managing PCBs.** Environmental Science and Pollution Research, 2014. 21(10), 6448–6462.

RYOO, K. S.; CHOI, J.-H.; HONG, Y. P. **Treatment of PCB-Laden transformer oil with polyethylene glycols and alkaline hydroxide.** Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015. 36(4), p. 1082–1088.

SAFE, S. H. (2013). **Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment.** Critical Reviews in Toxicology, 24(2), p. 87–149.

SÃO PAULO (Estado) **Lei nº 12.288, de 22 de fevereiro de 2006.** São Paulo, 2006. Disponível em <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2006/lei-12288-22.02.2006.html>>. Acesso em 13 de janeiro de 2019.

SHARMA, J. K. et al. **Degradation of Di- Through Hepta-Chlorobiphenyls in Clophen Oil Using Microorganisms Isolated from Long Term PCBs Contaminated Soil.** Indian Journal of Microbiology, 2014. 54(3), p. 337–342.

SIMION, A. M. et al. **Direct and complete cleansing of transformer oil contaminated by PCBs.** Separation and Purification Technology, 2013. p. 103, 267–272.

TIPMANEE, D. et al. **Using Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) as a chemical proxy to indicate Tsunami 2004 backwash in Khao Lak coastal area, Thailand.** Natural Hazards and Earth System Science, 2012. 12(5), p. 1441–1451.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **What are PCBs?.** Disponível em: <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs>. Acesso em: 26 jul. 2019