

O LEGADO DAS BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs)

José Carlos Pires Penteadó

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química USP, Av. Lineu Prestes, 748, 05508-901 São Paulo - SP

Jorge Moreira Vaz

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/SP, Travessa R, 400, 05508-900 São Paulo - SP

Recebido em 19/6/00; aceite em 13/11/00

THE LEGACY OF THE POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs). Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of 209 chemical compounds with the molecular formula $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, where $1 \leq n \leq 10$. They were commercially produced as complex mixtures for various uses, being employed principally as dielectric fluids in capacitors and transformers. They are not easily degraded due their chemical and physical stability and tend to bioaccumulate in the organisms. After the discovery of their xenobiotic activity, restrictions were imposed for their use, as well as for their discards. Nowadays the development of recovery processes for contaminated environment urges to be done due to the extension of reached areas.

Keywords: polychlorinated biphenyls; toxicity; remediation.

INTRODUÇÃO

PCBs (bifenila policloradas) é o nome genérico dado à classe de compostos organoclorados (Figura 1) resultante da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador. Foram sintetizados inicialmente por volta de 1800 na Alemanha, porém sua produção em escala industrial foi iniciada a partir de 1922¹.

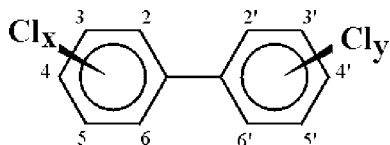


Figura 1. Estrutura molecular das bifenilas policloradas (PCBs) onde $x+y \leq 10$.

Conforme pode ser observado na Figura 1 as moléculas dos PCBs podem apresentar diversas substituições possíveis no que concerne à quantidade de átomos de cloro. Estas variariam de 1 a 10 átomos podendo ser obtidos até 209 estruturas diferentes denominadas congêneres. Apresenta-se na Tabela 1 o grau de cloração na molécula de PCB em função do número de átomos de cloro presentes no congêneres.

Tabela 1. Congêneres de PCBs possíveis, n.º de isômeros, Massa Molecular e Porcentagem de cloro para vários isômeros de PCBs⁴.

Bifenil	Nº de Isômeros	Massa Molecular	% Cloro
Monocloro	3	188.7	18.8
Dicloro	12	223.1	21.8
Tricloro	24	257.5	41.3
Tetracloro	42	292.0	48.6
Pentacloro	46	326.4	54.3
Hexacloro	42	360.9	58.9
Heptacloro	24	395.3	62.8
Octacloro	12	429.8	66.0
Nonacloro	3	464.2	68.7
Decacloro	1	498.7	71.2
Total	209		

A nomenclatura^{2,3} para os 209 congêneres de PCBs, adotada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) considera a posição relativa dos átomos de cloro na estrutura bifenila Figura 1, sendo a posição 1 reservada para a ligação entres os anéis. A partir desta, no anel da esquerda, as posições são numeradas em ordem crescente no sentido anti-horário. No outro anel as posições são numeradas da mesma forma, mas em sentido horário, adicionando-se um índice para diferenciar do outro anel. Na Tabela 2 apresentam-se alguns exemplos para essa nomenclatura.

Tabela 2. Sistema de identificação dos congêneres de PCBs.

Nº	Usual	IUPAC
3	PCB 28	2,4,4' - triclorobifenil
4	PCB 77	3,3',4,4' - tetraclorobifenil
5	PCB 126	3,3',4,4',5 - pentaclorobifenil
7	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5' - heptaclorobifenil
10	PCB 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' - decaclorobifenil

Diversos estudos evidenciam que dos 209 congêneres possíveis de PCBs somente 130 podem estar presentes nas misturas comerciais⁵. Estas foram produzidas em vários países, com diferentes denominações, tais como: na França com a marca "Phenoclor®"; no Japão "Kanechlor®"; na Alemanha "Clophen®", na Itália "Fenclor®" e nos Estados Unidos pela Monsanto, que foi o principal produtor mundial, com a marca "Aroclor®", sendo comercializado no Brasil com nome "Ascarel®"^{6,7,8}.

A produção de PCBs nos Estados Unidos foi iniciada em 1920⁹ sendo que apenas em 1966 foram reconhecidos como contaminantes ambientais devido à detecção de altas concentrações de substâncias desconhecidas, que posteriormente foram identificadas como PCBs¹, durante a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados. Seu pico de produção ocorreu em 1970 com 50.000 toneladas, onde a maior parte foi consumida pela indústria eletro-eletrônica. Em 1978 começaram a surgir as primeiras leis americanas restringindo seu uso somente para sistemas fechados como trocadores de calor¹⁰. Em 1983 foi publicada lei federal¹¹ proibindo o uso de PCBs em todo o território americano a partir de 1988.

Devido ao grande número de congêneres possíveis, as

formulações de produtos contendo PCBs que foram comercializadas constituem-se por misturas com quantidade variável de átomos de cloro. No caso das misturas denominadas Aroclor a identificação é feita por 4 dígitos. Os dois primeiros representam a estrutura central: 12 para bifenilas policloradas (PCBs), 54 para tetrafenila policlorada (TCB) e 44 ou 25 para misturas de PCB com TCB, contendo, respectivamente, 60% ou 75% de PCBs. Os dois últimos dígitos representam a quantidade de cloro existente na mistura. Desta forma a mistura denominada por Aroclor 1242 contém bifenilas policloradas (12) com 42% de cloro em massa.

A grande disseminação de produtos contendo PCBs deve-se principalmente a suas propriedades físico-químicas. Dentre elas destacam-se: alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Isto possibilitou o emprego de misturas técnicas contendo PCBs em diversos setores industriais como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Uso dos PCBs classificado de acordo com o tipo de Aroclor¹.

Uso de PCBs	Tipo de Aroclor
Capacitores Elétricos	1221,1254
Transformadores Elétricos	1242,1254,1260
Bombas de Vácuo	1248,1254
Turbinas de Transmissão de Gás	1221,1242
Fluídos Hidráulicos	1232, 1242, 1248, 1254, 1260
Resinas Plastificantes	1248, 1254, 1260, 1262, 1268
Adesivos	1221, 1232, 1242, 1248, 1254
Plastificante para Borracha	1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1268
Sistema de Transferencia de Calor	1242,
Aditivo antichama	1254, 1260
Óleos de corte, lubrificantes, Pesticida ^a	1254
Papel Carbono	1242

^autilizados como conservantes

Estima-se que devido ao grande emprego de PCBs a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas. Pode-se estimar que cerca de 40% (300.000 toneladas) entrou para o ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso, principalmente em equipamentos eletro-eletrônicos antigos, com diversas denominações como pode ser observado na Tabela 4.

No Brasil não se tem registros da produção de PCBs, sendo todo o produto importado principalmente dos Estados Unidos e Alemanha. As restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981. Essa portaria estabelece, entre outras coisas, a proibição de fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional. Entretanto permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou a troca do fluído dielétrico por produto isento de PCBs. Esta portaria também proíbe o descarte de PCBs ou produtos contaminados em cursos d'água, exposição de equipamentos contendo PCBs a intempéries, além de regulamentar o local de instalação dos equipamentos que contenham PCBs que ainda estejam funcionando.

Tabela 4. Marcas registradas de PCBs e algumas misturas⁵

		PCBs
Aceclor (t)	Disconon (c)	Phenoclor (t,c)
Apirolio (t,c)	Dk (t,c)	Polychlorinated biphenyl
Aroclor (t,c)	Duconol (c)	Polychlorobiphenyl
Arubren	Dykanol (t,c)	Pydraul
Asbestol (t,c)	EEC - 18	Pyralene (t,c)
Ascarel	Elemex (t,c)	Pyranol (t,c)
Bakola 131 (t,c)	Eucarel	Pyrochlor (t)
Biclor (c)	Fenchlor (t,c)	Saf-T-Kuhl (t,c)
Chlorextol (t)	Hivar (c)	Santotherm FR
Chlorinated Biphenil	Hydol (t,c)	Santovac 1 e 2
Chlorinated Diphenil	Inclor	Siclonyl (c)
Chlorinol	Inerteen (t,c)	Solvol (t,c)
Chlorobiphenyl	Kanechlor (t,c)	Sovol
Clophen (t,c)	Kennechlor	Therminol FR
Clorphen (t)	Montar	
Delor	Nepolin	
Diaclor (t,c)	No - Flanol (t,c)	
Dialor (c)	PCB	

(t) usado em transformador

(c) usado em capacitor

Além dessa Portaria, há a Instrução Normativa 001 SEMA/STC/CRC, do Ministério do Interior, de 10 de junho de 1983, que disciplina as condições a serem observadas no manuseio, armazenagem e transporte de PCBs e/ou resíduos contaminados. Há também, a norma ABNT/NBR 3871 que estabelece orientação para o manuseio, embalagem, rotulagem, armazenagem e transporte de PCBs para transformadores e capacitores, níveis de contaminação permitidos em equipamentos novos, equipamentos em operação, além de valores para manutenção e descarte dos fluídos e equipamentos elétricos que contenham PCBs.

Mecanismos de entrada dos PCBs no Ambiente

Embora a produção e uso de muitos compostos organoclorados tenha sido banida de alguns países, consideráveis quantidades de PCBs podem estar armazenadas em áreas de depósitos de resíduos. Destes, estima-se que cerca de 15% da produção mundial de PCBs encontram-se localizadas em áreas de países em desenvolvimento. Algumas legislações ambientais restringem o uso de novos equipamentos elétricos com PCBs, mas permitem o uso de equipamentos antigos que contenham PCBs até o término de sua vida útil, tornando-se assim possíveis fontes de contaminação ambiental¹².

As mais importantes e prováveis rotas de contaminação de PCBs ao ambiente são:

- Acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs;
- Vaporização de componentes contaminados com PCBs;
- Vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor;
- Vazamento de fluídos hidráulicos contendo PCBs;
- Armazenamento irregular de resíduo contendo PCBs ou resíduo contaminado;
- Fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs;
- Efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos.

O destino e comportamento dos congêneres de PCBs no ambiente é influenciado pelas suas propriedades físico-químicas, principalmente sua pressão de vapor, solubilidade em água e lipoficidade. Congêneres menos clorados possuem pressão de vapor e solubilidade em água maior do que os mais clorados, os quais são mais lipofílicos. Estas diferenças exercem um grande efeito na persistência dos congêneres individuais e seu coeficiente de partição entre os diferentes compartimentos ambientais. Além disso, as fontes dominantes de PCBs são as formulações

Tabela 5. Porcentagem aproximada de Aroclor com diferentes graus de cloração⁵.

n.º de cloros	Cloro (%)	Aroclor						
		1221	1232 ^a	1016	1242	1248	1254	1260
0	0	10	-	-	-	-	-	-
1	18.8	50	26	2	3	-	-	-
2	31.8	35	29	19	13	2	-	-
3	41.3	4	24	57	28	18	-	-
4	48.6	1	15	22	30	40	11	-
5	54.4	-	-	-	22	36	49	12
6	59.0	-	-	-	4	4	34	38
7	62.8	-	-	-	-	-	6	41
8	66.0	-	-	-	-	-	-	8
9	68.8	-	-	-	-	-	-	1

^aCinco por cento não identificado.

técnicas, e suas composições variam em função da quantidade de cloro na molécula. Apresentam-se na Tabela 5 as composições de Aroclor[®] mais comercializadas, onde a quantidade de cloro varia de 18,8 a 68,8%.

Ocorrência ambiental

Atmosfera/Ar

A entrada de PCBs e outros poluentes como dioxinas e furanos na atmosfera ocorre principalmente devido à combustão e volatilização de material organoclorado, possibilitando o seu transporte mesmo para áreas remotas como o continente Antártico¹³ e Ártico¹⁴. Na atmosfera, os PCBs e outros poluentes estão distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado¹². Esta distribuição é influenciada principalmente pela temperatura ambiente e pressão de vapor. Em geral, os PCBs contendo até 5 átomos de cloro são encontrados predominantemente na fase gasosa, enquanto os congêneres contendo mais que 5 átomos de cloro são encontrados no material particulado, conforme pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6. Distribuição de congêneres de PCBs no material particulado atmosférico¹⁵ em função da quantidade de átomos de cloro.

nº de Cloros	% Particulado
3	7,3
4	16,7
5	34,7
6	58,3
7	66,2
8	79,5

A concentração de PCBs na atmosfera, em clima tropical, varia de 74 a 46000pg/m³, dependendo da distância da fonte de emissão. Estes valores são comparáveis aos determinados em ambientes urbanos na América do Norte e Europa¹². Entretanto em ambientes fechados como, por exemplo, em escritórios o risco de contaminação por PCBs pode representar até 64% da exposição total¹⁶.

Água/Sedimento

A diversidade de contaminantes lançados nos corpos d'água torna o ambiente aquático um importante reservatório global para a reciclagem de compostos orgânicos hidrofóbicos¹⁷. Os PCBs e outros poluentes são incorporados as águas principalmente através de pontos de descarga industrial e urbana nos

rios, lagos e águas costeiras. Desse modo onde a correnteza é mais forte, ocorre uma maior dispersão dos poluentes além da maior mobilidade do sedimento contaminado.

Isso torna as trocas entre as interfaces ar-água e sedimento-água cruciais para o entendimento do fluxo dos compostos orgânicos hidrofóbicos entre estes compartimentos. Os principais fatores que afetam esta distribuição são a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento, a área de contato e os coeficientes de partição octanol-água (Kow)^{15,18}. Os PCBs podem representar até 85% do total de compostos organoclorados encontrados no sedimento¹⁹.

Os PCBs e os seres vivos

Devido à grande estabilidade química e a ampla disseminação de produtos contendo PCBs, principalmente na primeira metade deste século, torna-se possível encontrá-los de forma ubíqua, preponderantemente devido à descarga direta ou indireta no ambiente ocasionada por atividades antrópicas. Compartimentos contaminados tais como solos ou sedimentos atuam como reservatório destes compostos, possibilitando a contaminação da biota. Algumas espécies vegetais, embora possuindo baixos valores de biomagnificação e não apresentarem metabolização dos congêneres de PCBs, podem absorver-los refletindo desta forma o grau de contaminação do ambiente²⁰.

A entrada dos PCBs na cadeia alimentar é devida principalmente as suas propriedades físico-químicas. Estes podem sofrer, ao longo da cadeia alimentar, um processo de bioconcentração e biomagnificação. Bioconcentração é o mecanismo pelo qual ocorre acúmulo do contaminante resultante da absorção e eliminação simultâneas. Biomagnificação resulta do processo de acúmulo da concentração do contaminante nos tecidos dos organismos vivos na passagem de cada nível trófico da cadeia alimentar. O potencial de biomagnificação do contaminante na cadeia trófica é determinado pela lipoficidade dos congêneres de PCBs, pela estrutura e pela dinâmica da cadeia alimentar onde a concentração do contaminante aumenta com o nível trófico. Espécies predadoras apresentam tendência a altos fatores de bioacumulação de PCBs em relação a suas presas^{21,22}. Deste modo o homem, por ocupar o topo da cadeia trófica, está sujeito a um maior risco de exposição a estes contaminantes que, quando presentes nos alimentos consumidos encontram-se em concentrações 100 vezes superiores as das encontradas em águas²³. Esse acúmulo de contaminantes nos tecidos dos organismos ocorre através de qualquer via, incluindo: ingestão e contato direto com a água, alimento e sedimento contaminado. Isso faz com que a alimentação esteja entre os principais meios de exposição de PCBs para o homem²⁴⁻²⁸, embora existam outras rotas de exposição^{16,29}.

O fator de bioacumulação de uma substância xenobiótica no corpo dos organismos vai depender do balanço entre as

taxas de assimilação, metabolização e excreção. A fase de assimilação pode ser considerada fundamental para o processo de bioacumulação, pois é a fase na qual as substâncias químicas são introduzidas nos organismos. Neste processo a substância pode ser absorvida no trato respiratório ou intestinal onde geralmente é ligada a uma proteína e transportada pelo sangue para transformação e/ou armazenamento. Pode sofrer metabolização no fígado, ser armazenada, ou então pode ser excretada pela bile ou fezes, podendo ainda passar à corrente sanguínea para possível excreção pelos rins ou ficar armazenada nos tecidos extra-hepáticos.

No caso dos PCBs a taxa de assimilação varia conforme o número de átomos de cloro e sua distribuição na molécula congênere. Os PCBs com poucos de átomos de cloro e baixo valor Kow são mais rapidamente excretados, enquanto que PCBs com grande quantidade de átomos de cloro na molécula são excretados mais lentamente³⁰. Apresenta-se na Figura 2 uma proposição para as possíveis rotas de acumulação de compostos xenobióticos, pelos peixes através da água ou por seus hábitos alimentares. Entretanto, o padrão de absorção pode ser alterado devido a mudanças comportamentais ou mesmo devido a mudanças climáticas da região onde a espécie habita³¹.

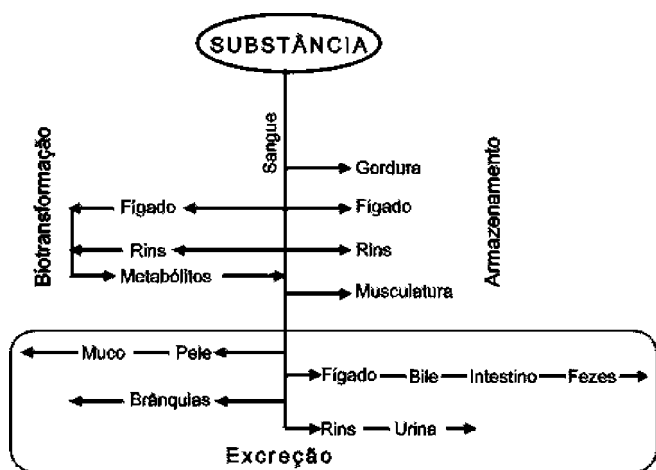


Figura 2. Diagrama esquemático das possíveis rotas do transporte e destinos para substâncias xenobióticas pela corrente sanguínea de um peixe³².

Alguns Aspectos sobre efeitos Toxicológicos dos PCBs

Desde 1950 havia interesse pela poluição provocada por DDT e compostos organomercuriais, isso devido a possíveis evidências de malefícios da utilização destes compostos³³. O mesmo não ocorria com os PCBs que devido ao seu uso, predominantemente industrial, não chamava atenção principalmente por não terem sido constatados quaisquer problemas devido ao uso destes compostos. Desta forma somente a partir de 1966 os PCBs foram considerados como poluentes do meio ambiente. A partir daí os efeitos toxicológicos e bioquímicos das misturas de congêneres individuais têm sido estudados principalmente em peixes^{34,35}, células de mamíferos³⁶ e até mesmo no homem¹¹.

O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs depende de sua conformação espacial. Esta conformação é classificada em planar ou coplanar, sendo definida pelo número e posição dos átomos de cloro na molécula dos PCBs. A conformação planar apresenta átomos de cloro na posição *orto* (2,2') na molécula do PCB, enquanto que na conformação coplanar não existem átomos de cloro nesta posição. A conformação coplanar é considerada a mais tóxica possuindo ação semelhante a da tetraclorodibenzodioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológica. O mecanismo de

atuação dos PCBs, com estruturas coplanares é do tipo 3-metilcolantreno, que é similar ao da TCDD, enquanto que os demais atuam com mecanismo de indução tipo fenobarbital ou então com mecanismo tipo misto³⁷. Os efeitos toxicológicos dos congêneres de PCBs podem ser avaliados comparando-os aos efeitos da TCDD. Isso é possível devido a similaridade estrutural, Figura 3, dos congêneres dos PCBs com a estrutura TCDD. Fundamentando-se nesse critério foi adotado o TEF (Fator de Equivalência Toxicológica) para os PCBs, que relaciona o potencial toxicológico do congênere de PCB com a TCDD. Apresentam-se na Tabela 7 os valores de TEF além de outros dados toxicológicos para alguns congêneres de PCBs.

Tabela 7. Toxicidade de alguns PCBs de interesse em amostras ambientais¹¹.

PCB	Classificação	Toxicidade Ocorrência	Mecanismo Toxicológico	T.E.F.
126	C	A/F	MC	0,1
169	C	A/F	MC	0,01
77	C	A/F	MC	0,0005
180	P	M/F	F	0,0001

P = Planar; C = Coplanar; A = Altamente Tóxico; M = Muito Tóxico; F = Ocorre Frequentemente; MC = Metil Colantreno; F = Fenobarbital

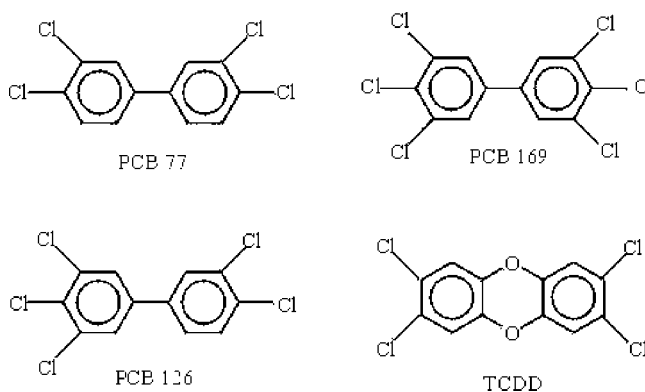


Figura 3. Estruturas de alguns PCBs coplanares e a TCDD.

Estudos toxicológicos realizados em cobaias têm demonstrado que a contaminação por PCBs pode alterar principalmente as funções reprodutivas dos organismos. Foram observados distúrbios na maturação sexual e efeitos teratogênicos³⁸ trazendo como consequência a degradação da prole. Isto faz com que no ambiente estes efeitos possam se propagar ao longo de toda a cadeia trófica, através da bioacumulação afetando todas as espécies³⁹.

Nos seres humanos as consequências de contaminação por PCBs somente podem ser avaliadas no caso de exposição em acidentes ou por exposição ocupacional. Nestes, os principais sintomas observados foram: cloracne, hiperpigmentação, problemas oculares, além da elevação do índice de mortalidade por câncer no fígado e vesícula biliar¹¹.

Acidentes com PCBs

Casos de Yusho(Japão) e Yu-Cheng(Taiwan)

Em 1968, no Japão mais de 1600 pessoas envolveram-se em um grande acidente ambiental, devido ao consumo acidental de óleo de arroz que fora contaminado com PCBs, policlorodibenzofuranos (PCDF) e terfenilas policloradas (PCT)

oriundo de um trocador de calor. Este episódio foi conhecido como Yusho³⁸, devido ao nome do óleo de arroz. Um outro acidente semelhante aconteceu em Yu-cheng, Taiwan, com contaminação de fluídos industriais KC-400 e KC-500 no óleo de arroz em 1979 o qual apresentou a quantidade de 196µg/g para PCBs total.

A fatalidade causada pela ingestão do óleo de arroz contaminado foi avaliada como a mais importante ocorrência para análise dos malefícios à saúde humana causada por compostos clorados aromáticos sem a extrapolação de experimentos em animais de laboratório⁴⁰. Os sintomas apresentados pelas vítimas foram: fadiga, dor de cabeça, dores com inchaço, inibição do crescimento da dentição, anemia, problemas sangüíneos, redução da condução nervosa, erupção na pele, despigmentação, dor nos olhos, entre outros. A comparação das análises do sangue e tecidos das vítimas destes acidentes com as de trabalhadores expostos a PCBs e com as da população controle, apresentaram níveis de concentração de PCBs similares. Entretanto o mesmo não ocorreu em relação aos níveis de concentração de PCDFs, que foram consideravelmente maiores (Tabela 8) nas vítimas dos acidentes.

Tabela 8. Concentração de PCBs e PCDFs e no acidente de Yusho³⁸.

Material	PCBs (ppm ^b)	PCDFs (ppm ^b)	PCBs/PCDFs
Kanechlor 400	1.000.000	Ca. 20	50.000
óleo Yusho	ca. 1000	5	200
tecido adiposo ^a	1,3	0,009	144
fígado ^a	0,05	0,013	4

^apaciente de Yusho; ^bbase total

Estudos realizados com crianças de 8 a 16 anos, nascidas de mães que consumiram óleo contaminado em 1979 em Yu-cheng, mostram efeitos como declínio da função do sistema imunológico que resultou no aumento das doenças infecciosas. Estas crianças mostraram alta freqüência de bronquite, gripe nos seis primeiros meses e infecções no ouvido e trato respiratório para crianças acima de 6 anos⁴¹.

Em ambos os acidentes, no Japão e Taiwan, observou-se o aumento na incidência de câncer no fígado devido possivelmente ao aquecimento dos PCBs no óleo de arroz causando a formação de furanos (TCDF)³⁸.

Contaminação do Rio Hudson

O rio Hudson situa-se no extremo oeste americano e tem cerca de 1200Km de comprimento sendo praticamente navegável em toda sua extensão. Nasce nas montanhas ao norte do Estado de Nova York desembocando ao sul no oceano Atlântico próximo à ilha de Manhattan. É um dos principais recursos hídricos do extremo oeste americano apresentando grande diversidade ictiológica (cerca de 100 espécies). Constitui-se numa importante ligação com os Grandes Lagos e o Estado de Michigan, sendo utilizado para o transporte marítimo. Em 1947 a empresa G.E. (General Electric Company) inicia suas atividades na produção de capacitores elétricos com duas plantas situadas ao norte do rio Hudson. Em sua linha de produção era empregado principalmente Aroclor 1242 e 1016 como fluído dielétrico na fabricação dos capacitores no período 1966 a 1976, onde o consumo de Aroclor pela G.E. representou 15% das vendas domésticas da Monsanto nos Estados Unidos. A emissão de efluentes contaminados com PCBs pela G.E. teve um fluxo cerca de 14Kg/dia por mais de 30 anos até o encerramento de suas atividades naquele local.

Somente em 1969 foram detectados PCBs em peixes do rio

Hudson e a partir de 1975 o fato foi encarado como um "sério problema ambiental"⁴². Entretanto já era tarde de mais e o rio estava comprometido, apresentando concentrações de PCBs muito acima das permitidas pela legislação na época. Como conseqüência todo o consumo e comercialização de peixes do rio foram proibidos. A maior parte dos PCBs estava aderida no sedimento fino da barragem de Fort Edwards próximo as duas fábricas da G.E. Devido a problemas estruturais estas barragens foram removidas em 1973, proporcionando o transporte do sedimento contaminado para o baixo Hudson.

No início da década de 80, a G.E. foi obrigada a investir na recuperação do rio Hudson. Desde então a concentração de PCBs tem sido monitorada. Na água a concentração de PCBs dissolvidos era da ordem de 0,1 a 0,2µg/L em 1970, sendo que atualmente foi reduzida para 0,05 a 0,1µg/L. No mesmo período a concentração de PCBs no sedimento era da ordem 1.000µg/g, ocorrendo um decréscimo para a faixa de 0,08 a 1,41µg/g expresso em PCBs totais. Destes há maior concentração dos congêneres com elevada quantidade de cloro⁴³.

Outros acidentes ou fontes de risco

A contaminação do ambiente por PCBs ou suas formulações também pode ocorrer durante incêndios, onde devido à combustão incompleta podem ser formados alguns compostos com elevado grau de toxicidade. Este risco é muito grande principalmente em construções antigas. Por exemplo, em 1981 um princípio de incêndio envolvendo transformador contendo Aroclor 1254 no escritório de Binghamton no estado americano de Nova York causou grande contaminação de trabalhadores devido ao produto da combustão ter invadido o sistema de ventilação espalhando-se por toda a área⁴⁴. Essa combustão incompleta também pode ser resultado do processo de separação de metais, em transformadores e capacitores que contêm PCBs, realizados em desmanches ou por trabalhadores durante a reciclagem de metais. Eletricistas, bombeiros e trabalhadores de demolição da construção civil também pertencem ao grupo de indivíduos os quais estão sujeitos a serem afetados pelos efeitos dos PCBs. Isso tem chamado atenção das autoridades devido ao risco existente no ambiente de trabalho⁴⁵. Neste particular as companhias distribuidoras de energia elétrica podem ser potenciais fontes de risco, devido à grande quantidade de resíduos contendo PCBs que são gerados durante a manutenção/substituição de equipamentos antigos. Por exemplo, a Eletropaulo contabilizou, em 1997, um total de 562 toneladas de Ascarel⁴⁶ e Furnas, também declarou um total de 136 toneladas do mesmo produto⁴⁷. Entretanto não se tem idéia do montante de equipamentos contendo PCBs que ainda estão em uso em outras Estatais ou na iniciativa privada.

Métodos de Degradação dos PCBs

Devido à grande estabilidade química os PCBs são compostos de difícil destruição sendo necessário procedimentos específicos tais como: processos químicos, térmicos ou bioquímicos. Estes procedimentos, denominados intencionais devem ser perfeitamente controlados para evitar a formação de compostos como TCDD e TCDF.

A degradação dos PCBs pode ser classificada em intencional, onde geralmente é empregado alta temperatura ou processos catalíticos. Em conjunto com estes processos encontram-se a degradação natural que é limitada a um número restrito de congêneres e a degradação acidental.

Degradação Intencional

O método mais consagrado para eliminação de grandes quantidades de PCBs é a incineração em altas temperaturas. Contudo, devido as dificuldades inerentes a este processo,

existe a possibilidade da formação de compostos secundários altamente tóxicos³⁷. Dentre estes pode ser destacada a formação de PCDF devido ao processo de queima incompleta dos PCBs. Os possíveis mecanismos de formação destes compostos são apresentados na Figura 4.

As principais etapas envolvidas nesta proposição são: mecanismo 1 envolve a eliminação de dois átomos de cloro na posição *orto* da molécula do PCB; mecanismo 2 envolve a perda para HCl e a substituição de cloro 3,3'; mecanismo 3 envolve a perda para HCl e o mecanismo 4 envolve a perda de hidrogênio.

Além do processo de incineração têm sido desenvolvidas metodologias alternativas para a destruição de PCBs. Dentre estas, se destacam a decomposição catalítica básica (BCD)⁴⁸ que consiste na conversão de PCBs em compostos menos agressivos sem a produção de dioxinas e o método por microondas⁴⁹, processo aplicado preferivelmente a solos contaminados onde ocorre a desorção dos PCBs para destruição posterior. Outro processo bastante promissor é a degradação radiolítica⁵⁰ onde é empregada radiação de alta energia.

Degradação por Processos Naturais

Contaminantes organoclorados tais como PCBs, PCDD e PCDF entram na atmosfera devido principalmente à combustão de compostos orgânicos na presença de cloro molecular. Na atmosfera estes compostos encontram-se distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado o que influencia sua remoção da troposfera. Nesta região da atmosfera a fotólise é o processo químico mais significativo para a degradação dos PCBs, onde estão envolvidas inúmeras reações⁵¹ que dependem do número de átomos de cloro na molécula dos congêneres de PCBs.

A degradação biológica é também um importante método natural de remoção de PCBs do ambiente, podendo ocorrer tanto por processos anaeróbicos como aeróbicos. Em ambos, a remoção do substituinte é a chave principal para sua biodegradação já que este processo de desalogenação reduz a toxicidade dos PCBs. Eles ocorrem amplamente na natureza, no entanto estão limitados ao número de átomos de cloro e sua posição na molécula do PCB. Estudos de biodegradação aeróbica de PCBs em amostras de sedimento contaminado evidenciam a especificidade de alguns microorganismos para mono, di, e tricloro bifenilas³⁸. Já a biodegradação anaeróbica por bactérias tem sido um importante artifício aplicado em sedimentos contaminados de vários rios. Essa biodegradação aplica-se no processo de substituição do átomo de cloro pelo hidrogênio na estrutura bifenila, nas posições *meta* e *para*, com rendimento entre 10 e 90%. Os processos de biodegradação anaeróbica *in situ* e *ex situ* do Aroclor 1242, por microorganismos *Desulfomonile Tiedjei*, tem sido estimulado pela presença de FeSO₄ para a desalogenação⁵².

Degradação Acidental e Ocupacional

Casos extremos de degradação ocorrem quando equipamentos elétricos são expostos ao fogo, seja por incêndios em prédios antigos que possuam equipamentos elétricos com PCBs ou por processo de extração de metais em capacitores e transformadores nos desmanches. Em ambos os casos os PCBs passam por um processo de queima incompleta onde parte é dispersa no ambiente e parte pode ser transformada em PCDD e PCDF. Este é um ponto extremamente controverso pois para que ocorra a formação dos furanos, conforme

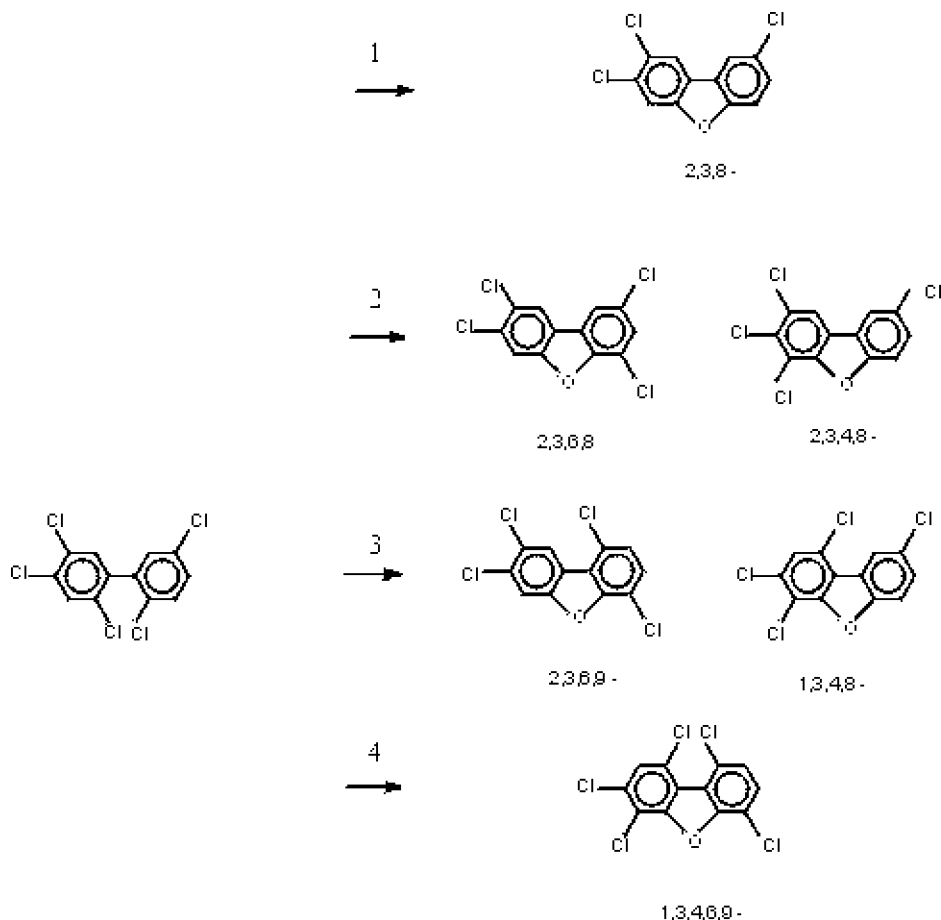


Figura 4. Formação do PCDFs (policloro-p-dibenzo furano) resultante da degradação térmica incompleta do PCB 101 (2,2',4,5,5'-pentacloro bifenil)³⁸.

proposição de mecanismo apresentado na Figura 4, é necessária a presença de cloro molecular como é constatado em incinerador de lixo^{53,54}.

Métodos Analíticos usualmente Empregados para Determinação de PCBs

A poluição antrópica apresentada pelas misturas técnicas de PCBs distribui-se amplamente na biosfera, podendo ocasionar efeitos tóxicos na biota além de disseminar-se por outros compartimentos. Cada um destes pode conter até 60% dos 209 congêneres possíveis de PCBs, isto devido as propriedades físico químicas apresentadas pelas misturas técnicas. O grande número de congêneres de PCBs, aliado a complexidade das matrizes ambientais foram os principais obstáculos para sua determinação até a década de 70, onde a separação era insuficiente devido ao emprego de colunas cromatográficas empacotadas. Assim a avaliação da contaminação do compartimento por PCBs limitava-se ao perfil cromatográfico apresentado.

Em 1984 todos os 209 congêneres de PCBs foram sintetizados e com a utilização de cromatografia a gás com coluna capilar⁵⁵ foram obtidos os índices de retenção relativa para todos os isômeros.

Com o obstáculo da separação dos congêneres ultrapassado foi sugerido que a determinação de todos os congêneres de PCBs contidos em uma matriz ambiental poderia ser desnecessária. Isto se deve principalmente à necessidade de simplificar a metodologia analítica empregada e à baixa concentração de alguns congêneres.

Usualmente a quantificação de PCBs envolve procedimentos para a remoção de interferentes que podem ser divididos em duas etapas: extração e clean up. O processo de extração consiste em remover o analito da matriz a ser analisada, preferivelmente separando-os dos compostos polares possivelmente contidos na amostra. No caso de solos e sedimentos os métodos mais usados são a extração por soxhlet^{56,57}, extração com ultra-som⁵⁸ e centrifugação⁵⁸. Para material particulado atmosférico emprega-se usualmente extração por soxhlet^{12,15,16,59}. No caso de amostras líquidas o método mais empregado é a extração em fase sólida empregando colunas empacotadas com Amberlite XAD-2^{12,59}. Em amostras de biota os métodos mais empregados são extração por soxhlet⁶⁰⁻⁶² e extração em fluido super crítico^{63,64}.

A etapa seguinte de preparação das amostras consiste no processo de clean up que tem por objetivo eliminar interferentes presentes no extrato da matriz. Diversos fatores influenciam esta etapa, porém a composição da matriz e a concentração esperada de PCBs definem a complexidade dos procedimentos empregados. No caso de solos e sedimentos o enxofre apresenta-se como o principal interferente sendo removido utilizando-se cobre em pó como adsorvente^{56,65}, outros interferentes como gorduras podem ser eliminados por processos de hidrólise alcalina¹⁸. Diversos adsorventes têm sido utilizados e dentre eles podem-se citar: Alumina¹⁸, alumina/AgNO₃⁵⁸, Florisil⁶⁶ e Sílica⁵⁷.

Para amostras de origem biológica o processo clean up é geralmente dispendioso e laborioso devido a quantidade de interferentes presentes. No caso de amostras com baixo teor de lipídeos, apenas a extração em fase sólida com Florisil^{67,68} pode ser suficiente. Enquanto que para outros tipos de amostras podem ser necessários procedimentos mais complexos envolvendo seqüencialmente etapas de hidrólise^{69,70}, de extração líquido-líquido e por fim percolação por adsorventes como alumina, florisil, sílica ou carbono^{9,28,71-73} para remoção de interferentes.

Após o término da etapa de remoção de interferentes (clean up) o extrato é submetido à quantificação. Usualmente a técnica mais empregada é a cromatografia a gás, com coluna capilar, e detecção por captura de elétrons (ECD). Essa técnica subdivide-se duas etapas: separação e detecção. O processo de separação ocorre devido à interação de cada congênere de PCB com a fase líquida que recobre o interior da coluna. Estas

interações dependem da polaridade da fase líquida permitindo a resolução dos congêneres de PCBs ao longo da coluna A eficiência dessa seletividade pode chegar aproximadamente a uma centena de congêneres com a otimização das condições cromatográficas^{35,59}. As similaridades físico-químicas de alguns congêneres de PCBs são o grande obstáculo para a separação. Em alguns casos pode ocorrer a coeluição de congêneres similares^{74,75} sendo necessário empregar duas colunas com polaridades diferentes. Este artifício é bastante prático também quando se tem a presença de pesticidas organoclorados como interferentes. Outra alternativa para resolução do problema de coeluição tem sido o uso cromatografia a gás multidimensional (MDGC)⁷⁶. Essa alternativa tem-se mostrado muito eficiente na análise quantitativa de 47 congêneres diversos incluindo coplanares e planares, com Kow semelhantes⁷⁷.

A detecção cromatográfica apresenta-se como a parte fundamental da metodologia analítica, pois converte o sinal químico em sinal elétrico. O detector de captura de elétrons (ECD)^{30,57,60,66,78} é o mais utilizado para análise de PCBs devido à sua grande sensibilidade e seletividade para compostos halogenados. Suas principais desvantagens são: sensibilidade a ftalatos, resposta não linear para altas concentrações e variação de resposta para grupos homólogos de PCBs. Isso pode ser minimizado avaliando-se a faixa de linearidade do ECD, que devido as suas características de funcionamento tem sua sensibilidade afetada pelo número de átomos de cloro no composto. Sua temperatura de operação e a presença de traços de oxigênio nos gases⁷⁹ também são fatores que afetam sua performance.

Outro detector que tem se destacado, principalmente devido à sua especificidade, é o de emissão atômica (AED). Produzido desde 1989 é considerado como uma técnica seletiva de elemento, o qual usa plasma para desintegrar compostos eluídos na coluna transformando-os em átomos excitados, que emitem energia na região do ultravioleta-visível sendo captada por fotodiodos. As principais vantagens são: alta seletividade para PCBs (e outros compostos clorados) e a possibilidade de determinação da fórmula empírica e calibração independente por composto⁸⁰. A seguir a espectroscopia de massa acoplada a cromatografia à gás^{16,18,40,81} tem sido muito empregada devido a um aumento de sensibilidade, propiciada pelos avanços tecnológicos implementados, apresentando limites de detecção similares ao ECD. Dentre estes o detector de massa com analisador tipo Ion Trap (ITD)⁸² apresenta baixos limites de detecção e tem sido muito utilizado na resolução da coeluição dos congêneres PCB 77 e 110 utilizando-se coluna pouco polar⁶⁹.

Embora existam métodos não cromatográficos³⁸ para determinação de PCBs estes são limitados a caracterização das misturas técnicas. Em amostras onde é necessária sensibilidade e especificidade, métodos bioquímicos têm se mostrado promissores. Nestes casos são avaliadas as respostas fisiológicas e bioquímicas produzidas por estes compostos em biomarcadores. O biomarcador molecular mais empregado é o citocromo P450, encontrado principalmente no fígado de organismos aquáticos, o qual tem como sua função principal a oxigenação dos compostos xenobióticos lipofílicos alterando a atividade da enzima 7-etoxi resofurina o-dietilase (EROD)^{34,83,84}.

PCBs no Brasil

No Brasil os dados estatísticos apresentados por órgãos governamentais responsáveis pela entrada de PCBs no país são conflitantes quando comparados com dados fornecidos pela iniciativa privada³⁴. Os Estados Unidos da América foram o maior fornecedor de PCBs para todo o parque industrial brasileiro, onde o setor elétrico-eletrônico, entre outros, foi o principal consumidor. Como as leis brasileiras^{85,86,87} não obrigam a substituição de equipamentos contendo Ascarel[®] estes se tornam fontes em potencial de contaminações. Devido a isto pelo menos um acidente que ocorreu 1996 na cidade de Irajá no Estado do Rio de Janeiro,

poderia ter sido apenas um ato de vandalismo. Durante este episódio uma subestação do metrô foi invadida e depredada por moradores do local, o que ocasionou o vazamento de 400 litros de Ascarel provenientes de dois transformadores. Neste evento foram intoxicados cerca de nove moradores, sendo que se suspeita da morte de uma criança que apresentara manchas avermelhadas por todo o corpo dois dias depois do vazamento do Ascarel^{88,89}. A imprensa também relata o vazamento em 1987 de 10 mil litros de Ascarel, na subestação de Furnas Centrais Elétricas S.A que atingiu o solo e contaminou funcionários⁹⁰.

Durante procedimentos para verificação da contaminação de amostras de óleo isolante de capacitores e transformadores, provenientes de empresas nacionais geradoras de energia, constatou-se que 96% desses óleos continham misturas de Aroclor[®] com quantidades variando de 3mg/Kg a até resultados superiores a 1000mg/Kg⁹¹.

Apesar de toda a periculosidade intrínseca que os PCBs apresentam, somente na década de 80 é que foram iniciadas as primeiras avaliações sobre o impacto do uso de PCBs³³. Associado a esta carência de informação sobre a distribuição de PCBs em nosso país encontra-se o risco potencial de existirem parques industriais instalados próximos a regiões ricas em recursos naturais. Este estoque de PCBs precisa ser inventariado e acima de tudo seu armazenamento e destruição devem ser permanentemente fiscalizados, prevenindo a contaminação do ambiente. Ao lado deste controle, também devem ser feitos esforços para o desenvolvimento de processos para a recuperação de áreas já contaminadas com PCBs.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- Hutzinger, O.; Safe, S.; Zitko, V.; *The Chemistry of PCBs*; CRC Press; New York; 1974; p 8.
- Ballschmitter, K.; Zell, M.; *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1980**, *302*, 20.
- Ballschmitter, K.; Schafer, W.; Bucher, H.; *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1987**, *326*, 253.
- Afghan, B. K.; Chau, A. S. Y.; *Analysis of Trace Organic in the Aquatic Environment*; CRC Press; London; 1989; p 6.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), *Environmental Health Criteria for PCBs and PCTs*; International Register of Toxic Chemicals; Switzerland; 1990; p 2.
- ABNT(Brasil); *Acareis para Transformadores e capacitores*; NBR 8371/94; São Paulo; 1994.
- ABNT(Brasil), *Líquidos Isolantes Elétricos – Determinação do Teor de Bifenilas Policloradas*; NBR 13882/97; São Paulo; 1997.
- ELETROPAULO; *Ficha de Instrução Para Transformadores e Capacitores*; jun; 1994.
- Barceló, D.; *Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance*; Elsevier Science Publishers; Netherlands; 1995; p 113.
- Albaiges, J.; *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*; vol. 3; Pergamon Press; London; 1980; p 167.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA); *Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Manufacturing, Processing, Distribution in Commerce and Use Prohibitions. Use in Electrical Equipment. Statement of Policy*; Federal Register 40 CFR Part 761, v.48 n.35, 1983.
- Iwata, H.; Tanabe, S.; Sakai, N.; Tatsukawa, R.; *Environ. Pollut.* **1994**, *85*, 15.
- Montone, R.C.; *Tese de Doutorado*; Instituto de Química-USP, São Paulo, SP, 1995.
- Oehme, M.; *Sci. Total Environ.* **1991**, *106*, 43.
- Haner, T.; Bidleman, T. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1494.
- Currado, G. M.; Harrad, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3043.
- Sanders, G.; Taylor, J. H.; Jones, K. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2958.
- Barber, L. B.; Writer, J. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2077.
- Kaiser, K. L. E. K.; Oliver, B. G.; Charton, M. N.; Nicol, K. D.; Comba, M. E.; *Sci. Total Environ.* **1990**, *197*, 495.
- Cullen, A. C.; Vorhees, D. J.; Altshul, L. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1581.
- Bro-Rasmussen, F.; *Sci. Total Environ.* **1996**, *188*, S45.
- Letcher, R. J.; Norstron, R.J.; Muir, D. C. G.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1656.
- Niimi, A. J.; *Sci. Total Environ.* **1996**, *192*, 123.
- Theelen, R. M. C.; Liem, A. K. D.; Wijnem, J. H. V.; *Chemosphere.* **1993**, *27*, 1625
- Gerstenberger, S. L.; Tavris, D. R.; Hasen, L. K.; Prattshelley, J.; Dellinger, J. A; *Clin. Toxicol.* **1997**, *35*, 377.
- Piñeiro, E. A.; Lozano, J. S.; Yusty, A. L.; *J. AOAC. Int.* **1994**, *77*, 4.
- Zabik, M. E.; Zabik, M. J.; *Food Technol.* 1996, may, 225.
- Schechter, A.; Dellarco, M.; Papke, O.; Olson, J.; *Chemosphere* **1998**, *37*, 1723.
- Jacobs, M. N.; Johnston, P. A.; Wyatt, C. L.; *Chemosphere*, **1998**, *37*, 1709.
- Meadows, J. C.; Echols, K. R.; Huckins, J. N.; Borsuk, F. A.; Carline, R. F.; Tillitt, D. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1847.
- Kucklick, J. R.; Baker, J. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1192.
- Instituto de Pesca/TECA/FUNDEPAG/SMA/BIRD, Relatório Final Projeto: Incentivo a atividades Econômicas não Impactantes: Pesca e Aquicultura, 1998.
- Azevedo, A. F.; *Dissertação de Mestrado*; Faculdade de Ciências Farmacêuticas-USP, São Paulo, SP, 1979.
- Aring, E.; Sen, A.; *Mar. Environ. Res.* **1999**, *48*, 147.
- Bilsson, K.; Westerlund, L.; Olsson, P.; *Mar. Environ. Res.* **1998**, *46*, 461.
- Messeri, M.D.; Bickmeyer, U.; Weinsberg, F.; Wiegand, H.; *Arch. Toxicol.* **1997**, *71*, 416.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA); *Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Manufacturing, Processing, Distribution in Commerce and Use Prohibitions. Use in Electrical Equipment. Statement of Policy* Federal Register 40 CFR, 571-575, §761.70, 1983.
- Erickson, M.D.; *Analytical Chemistry of PCBs*; Lewis Publishers, USA, 1992, p 171.
- Giesy, J. P.; Ludwig, J. P.; Tillitt, D. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 128A.
- Soong, D.; Ling, Y.; *Chemosphere.* **1997**, *34*, 1579.
- Yu, M.; Hsin, J.; Hsu, C.; Chan, W.; Guo, Y. L.; *Chemosphere.* **1998**, *37*, 1855.
- Brown, M. P.; Werner, M. B.; Sloan, R. J.; Simpson, K. W.; *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 565.
- Feng, H.; Cochran, J. K.; Lwinza, H.; Brownawell, B. J.; Hirschberg, D. J.; *Mar. Environ. Res.*, **1998**, *45*, 69.
- Alloway, B. J.; Ayres, D. C.; *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Black Academic & Professional, London, 1994; p 140.
- <http://www.copa.org/library/alerts/au/pcbbauss.htm>
- Correspondência recebida em 01/08/1997, CT-PO/163/97, Ref. Ouvidoria n° 7243, ELETROPAULO.
- Ministério de Minas e Energia, Furnas Centrais Elétricas S. A, Aviso de Licitação, Concorrência Internacional n° CO.I.DAS.G.0066.97

48. Tanigushi, S.; Massaki, H.; Murakami, A.; Himura, S.; Usukura, K.; Ozawa, S.; *Chemosphere*. **1996**, *32*, 199.
49. Abramovitch, R. A.; Bangzhou, H.; Abramovitch, A. D.; Jiangaio, S.; *Chemosphere*. **1999**, *38*, 2227.
50. Arbon, R. E.; Mincher, B. J.; Knighton, W. B.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1866.
51. Hester, R. E.; Harrison, R. M.; *Chlorinated Organic Micro pollutants*; The Royal Society Chemistry, London, 1996; p 7.
52. Zwiernik, M. J.; Quensen III, J. F.; Boyd, S. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3360.
53. Addink, R.; Espourteille, F.; Altwicher, E. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3356.
54. Li, H.; Yang, X.; Tomes W.; Pan, W.; Riley, J. T.; *J. Therm. Anal.* **1997**, *49*, 1417.
55. Mullin, M. D.; Pochini, C. M.; McCrindie, S.; Romkes, M.; Safe, S. H., Safe, L. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, 460.
56. Wu, Y.; Zhang, J.; Zhou, Q.; *Environ. Pollut.* **1999**, *105*, 143.
57. Nahn, D. D.; Carvalho, F. P.; Villeneuve, J. P.; Cttni, C.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *237-8*, 363.
58. Chu, S.; Ca, M.; Xu, X.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *234*, 119.
59. Datta, S.; McConnel, L. L.; Baker, J. E.; Lenoir, J.; Seiber, J. N.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1378.
60. Echarri, I.; Nerin, C.; Wells, D. E.; Domeño, C.; Cacho, J.; *The Analyst* **1998**, *123*, 4211.
61. Leah, R. T.; Johnson, M. S.; Levene, C. C.; *Mar. Environ. Res.*, **1997**, *43*, 345.
62. Thomas, G. O.; Sweetman, A. J.; Parker, C. A.; Kreibich, H.; Jones, K. C.; *Chemosphere*. **1998**, *36*, 2447.
63. Hale, R. C.; Gaylor, M. O.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1043.
64. Ling, Y. -C.; Teng, H. C.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *790*, 153.
65. Willims, W. A.; May, R. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3491.
66. Jeremiason, J. D.; Eisenreich, S. J.; Baker, J. E.; Eades, B. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3249.
67. Piñeiro, E. A.; Lozano, J. S.; Yusty, A. L.; *J. AOAC Int.* **1994**, *77*, 4.
68. Piñeiro, M. H. A.; Lozano, J. S.; Yusty, M. A. L.; *Talanta* **1996**, *43*, 487.
69. Wells, D. E.; Echarri, I.; *Int. J. Environ.* **1992**, *47*, 75.
70. Milarodov, M. V.; Buzarov, D.; Adamov, J.; Simic, S.; Popovic, E.; *Water. Sci. Tech.* **1996**, *34*, 153.
71. Kucklick, J. R.; Baker, J. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1192.
72. Hoshi, H.; Minamoto, N.; Iwata, H.; Shiraki, K.; Tatsukawa, A.; Tanabe, S.; Fujita, H.; Kinjo, T.; *Chemosphere*. **1998**, *36*, 3211.
73. Undersson, P. L.; Berg, A. H.; Olsson, P.; Tysklind, N.; *Mar. Environ. Res.* **1998**, *46*, 501.
74. Cochran, J. W.; Frame, G. M.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *843*, 323.
75. Castello, G.; Testini, G.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *787*, 215.
76. Cleeman, M.; Paulsen, G. B.; Storr-Hasen, E.; Fromberg, A.; *J. AOAC Int.* **1999**, *82*, 1175.
77. Schulz, D. E.; Petrick, G.; Duinker, J. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 852.
78. Chu, S.; Ca, M.; Xu, X.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *234*, 119.
79. Vidal, L. H.; Trevelin, W. R.; Landgraf, M. D.; Resende, M. O. O.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *269*, 205.
80. Pedersen-Bjergaard, S.; Semb, S. I.; Brevik, E. M.; Greibokk, T.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *723*, 337.
81. Ternes, T. A.; Hany, J.; Baumann, W.; Nagel, R.; *Frezen. J. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 790.
82. Petty, J. D.; Poulton, B. C.; Charbonneau, C. S.; Huckins, J. N.; Jones, S. B.; Cameron, J. T.; Prest, H. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3270.
83. Gunter, A. S.; Spies, R. B.; Stegeman, J.; Woodin, B.; Carney, D.; Oakden, J.; Hain, L.; *Mar. Environ. Res.*, **1997**, *44*, 41.
84. Silva, L. M. A.; *Tese de Doutorado*; Instituto de Química-USP, São Paulo, SP, 1999.
85. Portaria Interministerial nº 019, de 29/01/1998 que dispõe sobre fabricação e uso de Ascarel, Ministério do Interior.
86. NBR 1004, Instrução Normativa nº 001 de 10/06/83.
87. Decreto Federal nº 96044/88, que dispõe sobre o transporte de cargas perigosas.
88. *Jornal O Estado de São Paulo*, "Vazamento de Óleo atinge Favela do Rio", 02/07/1996.
89. *Jornal O Estado de São Paulo*, "Bebê Morre e Família diz que Causa foi Ascarel", 10/07/1996.
90. *Jornal O Estado de São Paulo*, "FURNAS Escondeu Acidente em 87", 02/07/1996.
91. Silva, J. A.; *Dissertação de Mestrado*; Instituto de Química-UNESP, Araraquara, SP, 1997.