DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO DEVIDOS À PRODUÇÃO E USO DE DIESEL ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE ÁREAS IMPACTADAS.

ASSESSMENT OF TRACE METALS, EMITTED IN THE PRODUCTION AND USE OF DIESEL, BY MONITORING THE AIR QUALITY OF IMPACTED AREAS

LOYOLA, Josiane¹; QUITERIO, Simone Lorena²; ESCALEIRA, Viviane³; ARBILLA, Graciela^{2*}

¹Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Prédio A, Sala 408, 21949-900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – Campus Maracanã, Rua Senador Furtado, 121, 20270-020, Maracanã, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

³Centro Nacional da Pesquisa do Solo, EMBRAPA, Rua Jardim Botânico 1024, 22460-000, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

*e-mail: quimicaatmosferica@yahoo.com.br

Received 3 June 2009; received in revised form 8 July 2009; accepted 22 July 2009

RESUMO

A indústria petrolífera tem dificuldade em determinar a presença de metais traço nos combustíveis líquidos. Neste trabalho foi proposto contornar o problema determinando indiretamente esses metais através da coleta de material particulado atmosférico e a posterior análise dos metais presentes nesse material. Foram coletadas amostras de material particulado total e material particulado até 10 μm (MP_{10}) numa estação de ônibus no período Agosto 2006 - Fevereiro 2007. A única fonte de emissão significativa na área são os ônibus movidos a diesel, já que os veículos leves representam apenas 1-2% do fluxo total e não são desenvolvidas outras atividades no local. As concentrações dos metais nas amostras foram determinadas por ICP-OES (Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplada). Ca, Mg, Fe e Al foram os metais mais abundantes e representam aproximadamente 50,1%, 24,2%, 6,5% e 18,7%, respectivamente, do conteúdo total de metais. Co, Ni, Cd, Cr e Pb foram encontrados abaixo do limite de detecção, exceto em algumas poucas amostras. Ca, Mg, Zn e Cu foram determinadas nas amostras em relações maiores que as encontradas na crosta terrestre indicando que estes elementos são provenientes de processos de combustão do diesel e enriquecem o solo.

Palavras-chave: *metais traço, material particulado total, MP_{10} , diesel*

ABSTRACT

The petroleum industry has difficulties to assess the trace metal content in liquid fuels. In this work, it is proposed to solve this problem determining these metals by collecting particulate matter atmospheric samples and analysing their metal content. Samples of total particulate matter and of inhalable particles (PM_{10}) were collected in a bus station in the period August 2006-February 2007. The only significant emission source in that location are the buses, fueled by diesel, since light duty vehicles account for about 1-2% of the total vehicular flux and no other activities are developed in the area. Metal levels were determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). Ca, Mg, Fe and Al were the most abundant compounds, and account for about 50.1%, 24.2%, 6.5% and 18.7%, respectively, of the metal content. Co, Ni, Cd, Cr and Pb were under their detection limits, except for a few samples. Ca, Mg, Zn and Cu were determined in higher ratios than those currently found in crustal materials indicating that these elements may have important combustion sources and are enriched in the soil.

Keywords: *trace metals, total particulate matter, PM_{10} , diesel*

Introdução

Quando o petróleo é extraído pode conter metais pesados, tais como mercúrio e chumbo, que permanecem nos subprodutos como gasolina e óleo diesel. A indústria petrolífera tem dificuldade em determinar a presença em baixos níveis dessas substâncias que, além de prejudicar a qualidade do petróleo, podem causar graves impactos ambientais, que vão da perfuração do poço à emissões provenientes dos combustíveis derivados.

Os compostos de emissão, tanto dos motores à diesel quanto à gasolina ou combustíveis mistos podem ser classificados em dois tipos: os que não causam danos à saúde das pessoas, como oxigênio, nitrogênio, água e dióxido de carbono, e os compostos nocivos à saúde. Em 1986, foi implementado o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, PROCONVE (através da Resolução nº 18/86 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente) que reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em cerca de 97%, por meio da limitação progressiva da emissão de poluentes, através da introdução de tecnologias como catalisador, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos.

O PROCONVE (2009) foi baseado na experiência internacional dos países desenvolvidos e exige que os veículos e motores novos atendam a limites máximos de emissão, em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. São regulamentadas as emissões de CO, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, aldeídos (apenas para veículos do ciclo Otto) e material particulado (apenas para veículos diesel). Também são regulamentadas as emissões do cárter e as emissões evaporativas (apenas para veículos do ciclo Otto).

A exaustão dos motores diesel é mais complexa que a dos veículos movidos a gasolina e resulta, em geral, na emissão de elevados índices de material particulado (MP) (Braun *et al.*, 2003). Com relação aos veículos pesados, ônibus e caminhões, o PROCONVE (2009) estabeleceu seis fases específicas. Os fabricantes, já em 1990, estavam produzindo motores com níveis de emissão menores que os requeridos para 1993, ano em que tiveram início os controles de emissão para veículos deste tipo com a introdução das fases um (P-1) e dois (P-2). Para atender aos limites da fase três (P-3),

vigente a partir de 1994, o desenvolvimento de novos modelos de motores visou a redução do consumo de combustível, aumento da potência e redução das emissões gasosas de óxidos de nitrogênio (NOx) por meio da adoção de “*intercooler*” e motores turbo. Em 1998, a fase quatro (P-4), reduziu ainda mais os limites criados pela fase três (P-3). Em 2004 foi implantada a quinta fase para veículos pesados (P-5) e, em 2009, teve início a fase seis (P-6). Essas duas novas fases também têm como principal objetivo a redução de emissões de material particulado, NOx e hidrocarbonetos (HC). Os limites de emissão estabelecidos para as fases P-5 e P-6 são (em g kW⁻¹ h⁻¹), respectivamente: 2,1 e 1,5 para CO, 0,66 e 0,46 para HC, 5,0 e 3,5 para NOx. No caso particular das emissões de MP, os limites foram reduzidos de 0,6 g kW⁻¹ h⁻¹ na fase P-2 para 0,10 e 0,02 g kW⁻¹ h⁻¹ nas fases P-5 e P-6, respectivamente.

Em geral, MP refere-se a partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, fumaça, fuligem e outras, com uma faixa de tamanho menor que 100µm (entre 0,002 e 100µm). Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

As partículas maiores se depositam mais rapidamente, causando assim menos problemas à população. São partículas entre 2,5 e 30µm de diâmetro, chamadas “tipo grosseiro” (*coarse mode*), produzidas por combustões descontroladas, dispersão mecânica do solo ou outros materiais da crosta terrestre. Apresentam características básicas, contendo silício, titânio, alumínio, ferro, sódio e cloro. Partículas menores que 2,5µm de diâmetro (*fine mode*) podem ser consideradas como capazes de permanecer em suspensão, sendo inaladas por animais e pelo homem podendo causar sérios problemas pulmonares. São partículas derivadas da combustão de fontes móveis e estacionárias, como automóveis, incineradores e termoelétricas, e, em geral, tem maior acidez. As maiores ficam retidas na parte superior do sistema respiratório e as menores e mais finas têm maior capacidade de penetrar, podendo atingir as porções inferiores do trato respiratório, alcançando os alvéolos (Fernández *et al.*, 2002).

Entre os principais componentes nestas partículas se encontram carbono, metais, bromo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e os óxidos de enxofre e nitrogênio, que na forma de aerossóis, são a maior fração das partículas

finas. O transporte, na forma de partículas, é um dos maiores métodos de dispersão dos poluentes e uma significativa rota de dispersão dos metais.

Em 2003, Wang *et al.* determinaram a concentração de metais em material particulado ($MP_{2,5}$) proveniente do exausto de um motor diesel (6 cilindros, injeção direta). Os metais mais abundantes foram Si (24,5%), Ca (22,2%), Fe (14,5%), Al (17%) e Mg (3,7%). Esses resultados diferem em menos de 1% da composição obtida no combustível líquido. Isso sugere que a determinação de metais no exausto veicular reflete de forma muito próxima o conteúdo de metais traço no combustível.

O problema da análise dos metais no combustível líquido pode ser contornado determinando indiretamente esses metais através da coleta de material particulado atmosférico em áreas nas quais existem apenas emissões veiculares.

A escolha apropriada dos locais permite a coleta de material particulado devido apenas às emissões relacionadas à queima de combustíveis veiculares, sem a contribuição de outras fontes (industriais, domésticas ou naturais). Essa determinação é ainda mais simples que no exausto veicular já que não requer o uso de um dinamômetro e permite utilizar metodologias bem consolidadas na literatura.

Neste trabalho, foi escolhido como local de amostragem, o Terminal Rodoviário de Duque de Caxias, onde mais de 95% do material particulado é devido às emissões originadas na combustão de diesel.

Metodologia

Descrição da Área de Estudo

As amostras foram coletadas no Terminal Rodoviário Prefeito José Carlos Lacerda, Duque de Caxias ([Figura 1](#)). A região onde está localizada o terminal rodoviário é uma área residencial com atividade comercial reduzida e sem indústrias.

O terminal rodoviário tem uma área de 10.621m². Operam no Terminal Rodoviário, 13 linhas e 181 ônibus municipais e intermunicipais por dia. A única fonte de emissão significativa são os ônibus, já que os veículos leves representam aproximadamente 1 - 2% do fluxo

total.

A vantagem deste lugar é que os poluentes emitidos são quase exclusivamente devidos aos veículos pesados, não tendo contribuição significativa de outras fontes.

Determinação das emissões diretas dos motores

Foram feitas algumas coletas com a colaboração do Laboratório de Máquinas Térmicas – LMT/UFRJ, coordenado por Albino José Kalab Leiroz e o engenheiro Nauberto Rodrigues Pinto. Os ensaios foram feitos usando um motor MWM 4.10 TCA, Turbo Aftercooler, 4 cilindros, injeção mecânica com bomba injetora rotativa, consumindo diesel Metropolitano Tipo 2 ([Figura 2](#)).

Coleta das amostras e análise dos metais

As amostras de MPT e MP_{10} foram coletadas duas vezes na semana usando bombas de alto volume (Sibata) e filtros de borossilicato. O fluxo de aspiração foi de 500 L min⁻¹ durante seis horas. Ao total foram coletadas 66 amostras (33 MPT e 33 MP_{10}) no período Agosto de 2006 a Fevereiro de 2007. As amostras nos ensaios com motores foram coletadas usando o mesmo procedimento, mas com tempo de 30 minutos.

Os níveis de MPT e MP_{10} foram determinados por gravimetria (Quiterio *et al.*, 2004a, 2004b, Loyola *et al.*, 2006). Para a análise dos metais foi usado o método IO-3.1 da EPA (Method IO-3.1, 1999). Os filtros foram extraídos em solução ácida (5 mL de ácido nítrico (Merck Suprapur 65%), 2 mL de ácido clorídrico (Merck Suprapur 36%) e 20 mL de água ultrapura) durante duas horas a 95°C.

O conteúdo de metais dos brancos para Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Al, Cd e Pb foi menor que 5% exceto para Cr, onde foi menor que 8%. Os metais foram determinados por ICP-OES (Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplada) segundo o método IO-3.4 (1999).

Os limites de detecção foram: 80 ng m⁻³ para Al e Cr, 10 ng m⁻³ para Zn, 8 ng m⁻³ para Fe, Co e Cu, 4 ng m⁻³ para Mn, 2 ng m⁻³ para Ni, 0.2 ng m⁻³ para Cd e 0.1 ng m⁻³ para Pb. A acurácia do método foi avaliada usando material padrão

de referência (SRM, 2783 Air particulate on Filter Media-NIST). Os resultados obtidos estão no intervalo do material de referência (3 – 8%).

Resultados e Discussão

As especificações do combustível diesel utilizado pelos veículos são apresentadas na Tabela 1 (ANP, 1998). A legislação não exige análise de metais e por este motivo não existem dados na literatura. Em geral, o material particulado originado das emissões de diesel consiste em carbono elementar e um grande número de substâncias absorvidas, como compostos orgânicos, sulfatos, compostos nitrogenados e metais. A composição química depende da origem do combustível, da tecnologia dos motores, dos dispositivos de controle de emissões e das condições de operação dos veículos.

Tabela 1: Propriedades do diesel (tipo A) utilizado no Rio de Janeiro, Brasil (ANP, 1998).

Propriedades	Unidades	Especificações ASTM
Tipo de diesel		A
	% m m ⁻¹	1,00
Volatilidade:		
Destilação		
50%	°C	245 - 310
80%	°C	370
Densidade a 20 –24°C	g mL ⁻¹	0,82 - 0,88
Viscosidade a 40°C	CSt	1,6 - 6,0
Nº de Cetona		40
Contaminantes:		
Água e Sedimento	% v v ⁻¹	0,05

Nota da Tabela 1: ASTM: American Society for Testing and Materials.

Neste trabalho foram estudados os seguintes metais: Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Al, Cd, Cr and Pb.

As Figuras 3 e 4 mostram as concentrações médias dos metais Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Al, assim como os valores mínimos e máximos. Ca, Mg, Fe e Al foram os elementos mais abundantes. No MP₁₀ (Figura 3) representam aproximadamente 50,1%, 24,1%, 6,5% e 18,7%, respectivamente, do total de metais. No MPT (Figura 4) os valores são semelhantes: 47,0%, 22,7%, 10,3% e 19,0%, para Ca, Mg, Fe e Al, respectivamente. Mn, Co, Ni, Cd, Cr e Pb foram encontrados abaixo de seus limites de detecção exceto por umas

poucas amostras. Os metais observados podem ser atribuídos a diversas fontes tal como as emissões do escapamento dos ônibus, emissões evaporativas de diesel e óleos lubrificantes, desgaste de freios e pneus e ressuspensão de poeira de rua.

O exausto direto de um motor de 4 cilindros com injeção mecânica e usando diesel tipo A foi também coletado. O motor foi operado segundo o protocolo da EPA. No MPT foram encontrados os seguintes metais: Ca (47%), Mg (23%), Fe (10 %), Zn (0,6 %), Cu (0,3 %) e Al (19%). No MP₁₀ foram detectados: Ca (50%), Mg (24%), Fe (6,5 %), Zn (0,3 %), Cu (0,1 %) e Al (19%). Mn, Co, Ni, Cd e Pb se encontraram abaixo de seu limite detecção.

Ca, Mg, Fe e Al são os maiores componentes da crosta terrestre e são geralmente atribuídos à ressuspensão dos solos (Lough *et al.*, 2005). As concentrações médias na crosta terrestre do Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Al são $4,9 \times 10^{+13}$, $3,2 \times 10^{+13}$, $5,7 \times 10^{+13}$, $7,9 \times 10^{+10}$, $3,7 \times 10^{+10}$ e $8,2 \times 10^{+13}$, respectivamente. (Wedepohl, 1995).

Na Figura 5 são mostradas as porcentagens desses metais no solo, no material particulado atmosférico (MPT e MP₁₀) e no exausto do motor a diesel (MPT e MP₁₀). É sabido que a poeira de ruas e rodovias é frequentemente contaminada por metais emitidos nos processos de combustão de combustíveis veiculares.

Os resultados mostrados na Figura 5 indicam que Ca, Mg, Zn e Cu se encontram nas amostras material particulado atmosférico (MPT e MP₁₀) em maiores proporções que no material da crosta terrestre, em tanto que o Fe e Al estão presentes em menores proporções nas amostras de ar atmosférico. Resultados muito semelhantes foram obtidos para o exausto do motor. Isto indica que Ca, Mg, Zn e Cu tem uma importante contribuição do processo de combustão do diesel e enriquecem o material particulado.

A literatura indica que os aditivos contêm Zn, Ca e Mg (Lim *et al.*, 2007). A semelhança entre os valores determinados no terminal rodoviário e no exausto direto do motor indica que a coleta de material particulado atmosférico fornece uma excelente alternativa para a determinação de metais traço nos combustíveis.

Conclusões

Foram medidos os metais traço presentes em amostras de material particulado total e partículas até 10µm coletadas numa estação rodoviária com uma alta proporção de veículos movidos a diesel (aproximadamente 98%).

Os resultados obtidos mostram que o diesel contribui significativamente para as emissões de Ca, Mg, Zn e Cu. A análise do exausto de motores confirmou que essas são emissões de diesel e que a determinação das concentrações de metais em material particulado atmosférico pode ser usada como um bom indicativo das emissões devidas à combustão veicular. Esses metais emitidos pelos veículos, estão presentes nos combustíveis, óleos e aditivos, como contaminantes do petróleo ou são introduzidos no processo de produção e estocagem.

Assim a determinação de metais traço no material particulado atmosférico, devidos ao uso de combustíveis, poderá ser utilizada para determinar em que medida os metais já existentes ou adicionados aos combustíveis são transferidos à atmosfera. Com essas informações será possível propor alternativas para melhorar os processos de refino e produção. A determinação desses contaminantes no próprio combustíveis é particularmente difícil devido às baixas concentrações. O material particulado atmosférico acumula esses compostos permitindo uma determinação mais simples, usando técnicas convencionais. A vantagem da metodologia proposta reside na maior facilidade para a detecção dos metais usando uma técnica bem estabelecida na literatura e a possibilidade de determinar diretamente aqueles metais que serão introduzidos no ser humano através do trato respiratório.

Agradecimentos. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq e FAPERJ. Os autores agradecem à colaboração do LMT, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em particular a assistência e valiosa ajuda de Albino José Kalab Leiroz, Nauberto Rodrigues Pinto, Pedro Paulo Pereira, Pedro Henrique Leite dos Santos, Renan de Souza e Marcos Dufles, na coleta das amostras no motor diesel e de Marcos Menezes e Luiz Carlos de Oliveira, FIOCRUZ, pelo empréstimo dos amostradores.

Referências

1. Braun, S., Appel, L.G., Schmal, M., 2003. **A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel. A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras.** Química Nova, 27, 472-482.
2. Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2000. **An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation.** Chemosphere, 2, 123-136.
3. Finlayson, B. J., Pitts, J. N.Jr., 2000. **Chemistry of the upper and lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications.** Florida: Academic Press.
4. ANP (Agencia Nacional de Petróleo), 1998. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: Abril 2007.
5. Lim, M.C.H., Ayoko, G.A., Morawska, L., Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R., 2007. **The effects of fuel characteristics and engine operating conditions on the elemental composition of emissions from heavy duty diesel buses.** Fuel, 86, 1831-1839.
6. Loyola, S., Almeida Junior, P. B; Quitério, S.L., Sousa, C.R., Arbilla, G., 2006. **Concentration and emission sources of airborne metals in particulate matter in the industrial district of Médio Paraíba, State of Rio de Janeiro, Brazil.** Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 51(4), 485-93.
7. Lough, R.G., L.J. Buckley, F.E. Werner, J.A. Quinlan and K.P. Edwards, 2005. **A general biophysical model of larval Atlantic cod (Gadus morhua) growth applied to populations. Georges Bank Fish.** Oceanography, 14:4, 241-262.
8. Method IO-3.1, 1999. **Selection, preparation and extraction of filter material.** US-EPA.
9. Method IO-3.4, 1999. **Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy.** US-EPA.
10. PROCONVE (Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores), 2009. Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br/proconve-promot.asp>> Acesso em: Março 2009.

11. Quiterio, S.L., Arbilla, G., Silva, C.R.S., Escaleira, V., 2004a. **Metals in airborne particulate matter in the Industrial District of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period.** Atmospheric Environment, 38, 321-331.
12. Quiterio, S.L., Arbilla, G., Escaleira, V., Silva, C.R.S., Maia, L.F.P.G., 2004b. **Metals in airborne particulate matter in downtown Rio de Janeiro (Brazil).** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 72, 916-922.
13. Wang, Y. F., Huang, K. L., Li, C. T., Mi, H. H., Luoc, J. H., Tsaid, P. J., 2003. **Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine.** Atmospheric Environment 37, 4637-4643.
14. Wedepohl K.H., 1995. **The composition of the continental crust.** Geochimica Cosmochimica Acta 59, 1217-1232.

Figura 1 - Localização do Terminal Rodoviário Prefeito José Carlos Lacerda em Duque de Caxias, RJ.

Figura 2 - Motor MWM 4.10 TCA, utilizado para os ensaios (LMT/UFRJ).

Figura 3: Concentrações médias, valores mínimos e máximos para as concentrações de metais (Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Al) no MP_{10} coletado no Terminal Rodoviário Prefeito José Carlos Lacerda no período de Agosto de 2006 a Fevereiro de 2007.

Figura 4: Concentrações médias, valores mínimos e máximos para as concentrações de metais (Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Al) no MPT coletado no Terminal Rodoviário Prefeito José Carlos Lacerda no período de Agosto de 2006 a Fevereiro de 2007.

Figura 5: Percentual médio do metal (em unidades de massa) na crosta terrestre, no material particulado atmosférico (MPT e MP₁₀), coletado no Terminal Rodoviário, e no material particulado atmosférico (MPT e MP₁₀), coletado no exausto do motor a diesel. Os valores foram calculados como a relação entre a concentração do metal indicado com respeito à massa total de metais determinados.