

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Impacto das emissões do Polo Petroquímico de Campos Elíseos, na qualidade do ar da Bacia Aérea III.

AUTORES:

Silvia dos Anjos Paulino¹, João V. M. Cirilo¹, Simone L. Quiterio^{1,2}, Graciela Arbilla¹, Viviane Escaleira³

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, 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 Rio de Janeiro, 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

Impacto das emissões do Pólo Petroquímico de Campos Elíseos, na qualidade do ar da Bacia Aérea III.

Abstract

PM_{2.5} and PM₁₀ samples were collected in to monitoring stations located in Duque de Caxias, near Campos Elíseos petrochemical complex. Concentrations of metals in the samples were determined by ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy). Ca, Mg, Fe and Al were the most abundant elements in PM₁₀ and were also present in PM_{2.5} in lower amounts. Zn, Cu, Cd and Pb were identified in all samples. Calculated enrichment factors (EF) show that this elements are probably of anthropogenic origin and are due to fuel and oil composition. EF for Pb and Cd are very high in comparison to typical values for areas where vehicular emissions are the only input, suggesting an industrial contribution. Co was under its detection limit in all samples. Mn, Cr and Ni concentrations were lower but in most of the samples were over their detection limits.

Introdução

É sabido que a exposição humana ao material particulado, principalmente as frações MP_{2.5} e MP₁₀ emitidas pela queima de combustíveis fósseis, tem causado prejuízos a saúde humana e risco de doenças respiratórias (Lough et al., 2005).

As emissões de material particulado de refinarias estão associadas às emissões de gases dos fornos, processos de regeneração de catalisadores das unidades de craqueamento e outros processos, manipulação de coque e processos de incineração. O material particulado emitido nestes processos pode conter metais, como, por exemplo, vanádio e níquel. Os catalisadores desativados podem ser fonte de diversos metais e resultam das atividades de diversas unidades no refino de petróleo, como hidrocrackeamento, reforma, desulfurização, produção de MTBE e ETBE, isomerização de butano e derivados, hidrogenação e hidroisomerização de alquenos, regeneração de ácido sulfúrico, plantas de hidrogênio, etc. Os catalisadores desativados podem conter molibdênio, níquel, cobalto, platina, paládio, vanádio, ferro, cobre, sílica e alumina (IFC, 2009). Como discutido por Mariano (2001), os efluentes de refinarias geralmente contém cádmio, cromo, cobre, ferro, níquel e zinco.

O objetivo deste trabalho é determinar a concentração de metais no material particulado MP_{2.5} e MP₁₀ coletado em duas estações de monitoramento em Duque de Caxias. Uma delas (Estação da Polícia Rodoviária Federal) está localizada do lado da Rodovia Washington Luiz, caracterizada por um fluxo intenso de veículos e a aproximadamente 7 km do Pólo Petroquímico. A outra (Estação Adelina de Castro) está localizada a aproximadamente 2 km do Pólo e recebe uma contribuição moderada do tráfego veicular. Estes resultados podem contribuir para compreender o possível impacto das atividades industriais na área.

Metodologia

As amostras foram coletadas em duas estações de monitoramento localizadas em Duque de Caxias. As estações Polícia Rodoviária Federal (PRF) e Adelina de Castro (AC) foram implementadas e são operadas pela ASSECAMPE (Associação das Empresas de Campos Elíseos), conforme Figura 1.



Figura 1. Locais de amostragem: Estação da Polícia Rodoviária Federal e Estação Adelina de Castro próximos ao Pólo Petroquímico de Campos Elísios, Duque de Caxias.

O procedimento de amostragem foi realizado conforme as recomendações da Environmental Protection Agency. O material particulado $MP_{2,5}$ e MP_{10} foi coletado usando amostradores de grande volume (Energética) e filtros de fibra de vidro (Millipore, 254x203 mm, espessura 0,22 μ m.). O fluxo foi de 1,1-1,7 m³ min⁻¹. Na estação da PRF foram coletadas 29 amostras (14 de $MP_{2,5}$ e 15 de MP_{10}) em dias úteis no período de novembro/2008 a março/2009. Na estação AC, foi coletado um total de 28 amostras (14 de $MP_{2,5}$ e 14 de MP_{10}) em dias úteis no período de maio/2009 a junho/2009.

Os níveis de $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram determinados por gravimetria (Quiterio et al., 2004a, Quiterio et al., 2004b, Loyola et al., 2006). A análise dos metais foi realizada seguindo o mesmo procedimento dos trabalhos anteriores (Quiterio et al., 2004a, Quiterio et al., 2004b, Loyola et al., 2006). 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%). Todas as amostras e o material de referência foram analisadas em triplicata e uma diferença de até 1% foi considerada aceitável.

Resultados e Discussão

Na estação PRF, os níveis de MP_{2,5}, determinados por gravimetria, estiveram no intervalo de 8,1 a 38,3 µg m⁻³. A concentração média de todas as amostras foi 21,3 µg m⁻³. Similarmente, os valores para MP₁₀ se encontraram no intervalo 17,0 a 80,9 µg m⁻³, com um valor médio de 41,6 µg m⁻³. A relação MP₁₀/MP_{2,5} se encontrou valor médio de 2,0.

Na estação AC, os níveis de MP_{2,5} foram determinados no intervalo de 12,9 a 56,9 µg m⁻³. A concentração média de todas as amostras foi de 35,1 µg m⁻³. Os valores para MP₁₀ se encontraram no intervalo de 31,6 a 136,0 µg m⁻³, com um valor médio de 87,8 µg m⁻³. A relação MP₁₀/MP_{2,5} encontrou valor médio de 2,5.

Foram estudados, nas amostras de MP_{2,5} e MP₁₀, doze metais: Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Al, Cd, Cr e Pb. As Tabelas 1 e 2 mostram as concentrações médias, desvios padrão, valores mínimos e máximos das amostras coletadas nas estações PRF e AC, respectivamente. As Tabelas 3 e 4 mostram o conteúdo de metais da crosta terrestre não contaminada, os percentuais de metais no solo e nas amostras e, como será discutido mais adiante, os fatores de enriquecimento dos metais nas amostras.

Tabela 1. Dados estatísticos das concentrações de metal determinadas em MP_{2,5} e MP₁₀ na PRF.

Estação da Polícia Rodoviária Federal												
Concentrações (ng m ⁻³)												
		Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Ni	Al	Cd	Pb
MP10	média	95,1	47,2	4,2	180,3	45,7	7,4	0,5	1,0	74,0	0,1	10,4
N= 15	DP	70,3	37,0	3,2	137,6	79,4	1,6	0,7	2,2	70,2	0,3	17,3
	Min	22,3	14,9	0,4	30,4	1,0	4,9	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0
	Max	257,8	138,2	11,3	483,8	315,6	10,3	2,7	8,4	242,5	0,9	67,3
MP2,5	média	12,8	5,2	1,1	32,8	29,1	7,0	0,6	0,1	9,9	0,1	7,6
N= 14	DP	14,5	5,4	0,7	22,8	55,0	3,1	0,7	0,4	12,6	0,2	13,3
	Min	0,0	1,0	0,0	4,0	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Max	47,3	18,9	3,0	91,7	204,0	13,1	2,1	1,6	45,5	0,6	47,9

Tabela 2. Dados estatísticos das concentrações de metal determinadas em MP_{2,5} e MP₁₀ na AC.

Estação Adelina de Castro												
Concentrações (ng m ⁻³)												
		Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Ni	Al	Cd	Pb
MP10	média	193,8	58,0	6,5	276,3	42,4	12,7	0,1	0,5	159,8	0,3	11,7
N= 15	DP	101,3	20,2	2,8	143,2	34,2	8,0	0,3	0,8	87,8	0,2	11,8

Estação Adelina de Castro												
Concentrações (ng m ⁻³)												
		Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Ni	Al	Cd	Pb
	Min	45,1	29,7	2,6	72,9	9,7	3,6	0,0	0,0	24,6	0,0	3,2
	Max	428,7	100,3	12,1	587,3	114,2	25,6	1,0	2,5	342,7	0,7	41,3
MP2,5	média	23,7	4,9	1,5	15,9	25,1	12,1	0,0	0,4	14,5	0,3	8,9
N= 14	DP	22,0	6,4	0,8	21,7	22,5	8,9	0,0	0,6	9,0	0,2	8,9
	Min	0,0	0,0	0,2	0,0	0,5	3,1	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0
	Max	68,7	17,6	3,0	65,2	80,4	33,6	0,0	2,0	33,3	0,6	28,8

Tabela 3. Concentrações típicas e relativas. Fatores de enriquecimento para cada metal em amostras de MP_{2,5} e MP₁₀ obtidas na Estação da Polícia Rodoviária Federal.

	Concentração na crosta (ng m ⁻³)	% de metal na crosta	% de metal no MP ₁₀	% de metal no MP _{2,5}	FE (MP ₁₀)	FE (MP _{2,5})
Metais						
Ca	4,9x10 ¹³	22,27	20,42	12,6	1,2	1,5
Mg	2,9x10 ¹³	13,31	10,14	4,92	1,0	1,0
Mn	9,29x10 ¹¹	0,43	0,90	1,07	2,8	6,8
Fe	5,7x10 ¹³	26,14	38,71	30,84	1,9	3,2
Zn	3,4x10 ¹⁰	0,02	9,80	27,32	751,2	4311,4
Cu	7,9x10 ¹⁰	0,04	1,58	6,55	57,4	489,1
Cr	2,3x10 ¹¹	0,10	0,10	0,56	1,3	14,5
Ni	9,9x10 ¹⁰	0,05	0,21	0,21	6,0	7,2
Al	8,2x10 ¹³	37,62	15,89	15,89	0,6	0,7
Cd	1,0x10 ¹⁰	0,00	0,02	0,02	6,3	51,9
Pb	1,25x10 ¹⁰	0,01	2,23	2,23	510,3	3369,6
Total	2,2x10 ¹⁴	100	100	100	-	-

Tabela 4. Concentrações típicas e relativas. Fatores de enriquecimento para cada metal em amostras de MP_{2,5} e MP₁₀ obtidas na Estação Adelina de Castro.

	Concentração na crosta (ng m ⁻³)	% de metal na crosta	% de metal no MP ₁₀	% de metal no MP _{2,5}	FE (MP ₁₀)	FE (MP _{2,5})
Metais						
Ca	4,9x10 ¹³	22,3	25,4	22,1	2,0	2,9
Mg	2,9x10 ¹³	13,3	7,6	4,6	1,0	1,0
Mn	9,29x10 ¹¹	0,4	0,9	1,4	3,5	9,7
Fe	5,7x10 ¹³	26,2	36,3	14,8	2,4	1,7
Zn	3,4x10 ¹⁰	0,0	5,6	23,4	568,1	3982,1
Cu	7,9x10 ¹⁰	0,0	1,7	11,3	80,6	909,7
Ni	9,9x10 ¹⁰	0,0	0,1	0,3	2,6	21,7
Al	8,2x10 ¹³	37,7	21,0	13,5	1,0	1,0
Cd	1,0x10 ¹⁰	0,0	0,0	0,2	15,9	152,2
Pb	1,25x10 ¹⁰	0,0	1,5	8,3	469,1	4247,2
Total	2,2x10 ¹⁴	100	100	100		

Na estação AC, as amostras de MP₁₀, contém majoritariamente Fe, Al, Ca e Mg. A soma destes quatro elementos corresponde a 90% do total do conteúdo dos 12 metais analisados. Na estação da PRF as concentrações de Zn são, também, altas, sendo a soma de Fe, Al, Ca, Mg e Zn 95% do total. Estes metais também estão presentes no MP_{2,5} em quantidades menores. O Al (37,62%), Fe (26,14%), Ca (22,27%) e Mg (13,31%) são os maiores componentes da crosta terrestre e do solo e são atribuídos predominantemente a ressuspensão do solo, estando sempre presentes no material particulado total e no MP₁₀. O fato do Ca e Fe estarem presentes no MP₁₀ em relações de massa similares as encontradas no material da crosta não contaminado, entanto que o Al e o Mg estão em quantidades menores, indica que o material ressuspenso está enriquecido em Ca e Mg, emitido provavelmente pelos veículos que circulam na rodovia e ruas próximas aos locais de amostragem ou eventualmente emitido em algum processo industrial.

Manganês, níquel, cádmio, cromo e chumbo são classificados pela US EPA como elementos tóxicos no ar. Todos esses metais foram identificados em ambas às estações de monitoramento. O Co foi encontrado em níveis inferiores ao seu limite de detecção na maioria das amostras (MP_{2,5} e MP₁₀) nos dois locais de amostragem. O Cr se encontrou em níveis inferiores ao limite de detecção nas amostras de MP_{2,5} na estação AC e em várias outras amostras coletadas.

Os dados da literatura informam que as emissões dos freios dos automóveis contém quantidades significativas de Zn, Cu, Fe e materiais típicos da crosta terrestre (Garg et al., 2000). O Zn é também originário das emissões do escapamento dos automóveis (Cadle et al., 1997; Huang et al., 1994) e pneus. A combustão do óleo residual está caracterizada por emissões de carbono, enxofre, vanádio e níquel (Kim and Hopke, 2008) e foi encontrada em amostras de MP_{2,5} por outros autores. O chumbo pode ser emitido por freios e pela ressuspensão de poeira. Como já discutido, os efluentes de refinarias podem conter cádmio, cromo, cobre, ferro, níquel e zinco (Mariano, 2001) e outros metais, como vanádio e níquel podem ser emitidos em diversos processos.

Os fatores de enriquecimento (FE) foram calculados, usando Mg como referência, e a seguinte equação: $FE_x = (X/Ref)_{ar} / (X/Ref)_{crosta}$

A interpretação dos FE está baseada no fato que metais de origens bem definidos, como o solo, podem ser distinguidos de elementos provenientes de atividades antropogênicas. Em geral é aceito que FE maiores que 10 são um indicativo de uma contribuição importante de atividades humanas.

Para o Zn, Cu, Cd e Pb os fatores de enriquecimento calculados foram muito altos, indicando, então, uma contribuição antropogênica importante. São, também, maiores nas amostras de MP_{2,5} que nas amostras de MP₁₀, mostrando que a fração de material particulado inalável está enriquecida destes elementos tóxicos.

Para Pb e Zn os fatores de enriquecimento em MP_{2,5} são muito altos em ambos locais de amostragem. Resultados não publicados obtidos no Túnel Rebouças, como parte de uma Tese de Doutorado que está sendo desenvolvida no nosso laboratório (Loyola, 2009) mostram valores muito menores, especialmente para Pb. Esse fato sugere uma importante fonte de combustão contendo Pb, que eventualmente poderia estar relacionada às atividades do Pólo Petroquímico. A forte correlação entre as concentrações de Pb e Zn, mostrada mais adiante, reforça essa hipótese. Contudo, o Pb não faz parte dos metais normalmente encontrados como resíduos de atividades vinculadas às indústrias

petroquímicas e, por tanto, uma investigação posterior das possíveis fontes se faz necessária. Para Cd e Cu, os fatores de enriquecimento são similares aos encontrados em áreas fortemente impactadas por emissões veiculares.

A análise dos fatores de correlação mostra um perfil diferente para ambas estações e para as frações MP_{2,5} e MP₁₀. De forma geral, altos fatores de correlação indicam fontes de emissão em comum para os elementos considerados, e fatores pequenos indicam fontes diferentes ou a contribuição de várias fontes. Na estação da PRF, as amostras de MP₁₀ mostram uma correlação muito alta ($\geq 0,88$) entre Ca, Mg, Mn, Fe e Al. Para o Cr foram obtidos fatores de correlação (FC) entre 0,62 e 0,67 com Mg, Mn, Fe e Al, mas esses valores devem ser analisados em forma conservadora já que as concentrações determinadas para o Cr estiveram próximas do limite de detecção. O Pb, Zn e Cd mostraram uma correlação alta, com FC $\geq 0,93$ enquanto que o Cu e o Ni tem um FC de 0,6. Na estação AC para as amostras de MP₁₀, o Ca, Mg, Mn, Fe, Al e Cd mostraram uma boa correlação (FC entre 0,77 e 0,92). O Cd não correlaciona com Pb e Zn, indicando uma fonte de emissão diferente a da estação da PRF onde predominam as emissões veiculares. O Pb e o Zn correlacionam com um FC menor (0,75) e o Cr, Mg e Cd mostram um valor ainda menor (0,6). Para as amostras de MP_{2,5}, em ambos locais, o Zn e o Pb apresentam uma alta correlação (0,99 e 0,94 nas estações da PRF e AC, respectivamente), o Cr não correlaciona com outros elementos e o Ca, Mg, Mn, Fe e Al apresentam uma boa correlação entre eles. Na estação AC, o Ni e o Cd não correlacionam com outros elementos enquanto que na estação da PRF, o Ni correlaciona com os elementos da crosta terrestre e o Cd com Pb e Zn.

Conclusões

Neste trabalho foi analisado o conteúdo de 12 metais em amostras de material particulado MP_{2,5} e MP₁₀ coletado em duas estações de monitoramento de Duque de Caxias, situadas perto de Campos Elíseos. Os fatores de enriquecimento para Zn, Cu, Cd e Pb são muito altos, indicando uma importante fonte antropogênica, e são ainda maiores nas amostras de MP_{2,5} que nas amostras de MP₁₀, mostrando que a fração de material inalável está enriquecida nestes elementos tóxicos. Para o Pb e Zn os fatores de enriquecimento são usualmente altos, e sendo que estes elementos são tóxicos, será necessária uma investigação futura de suas possíveis fontes. A contribuição do Pólo Petroquímico não pode ser desconsiderada, mas por outro lado, não pode ser confirmada já que o chumbo não é um rejeito típico de refinarias e indústrias petroquímicas e os elementos típicos de emissões veiculares são os mesmos esperados para indústrias do petróleo.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado em parte pela ANP, CNPq e CAPES. Agradecemos também a colaboração de Gilmar Ribeiro de Assis pela colaboração da coleta das amostras e o apoio da ASSECAMPE (Associação das Empresas de Campos Elíseos).

Referências Bibliográficas

Cadle, S. H.; Mulawa, P. A.; Ball, J.; Donase, C.; Weibel A.; Sagebiel, J. C.; Knapp, K. T.; Snow, R. Particulate emission rates from in use high emitting vehicles recruited in Orange Country, California. *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 3405-3412, 1997.

Garg, B. D.; Cadle, S. H.; Mulawa, P. A.; Groblicki, P. J.; Laroo, C.; Parr, G. A. Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 75-83, 2000.

Huang, X.; Olmez, I.; Aras, K.; Gordon, G. E. Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*, v. 28, p. 1385-1391, 1994.

IFC. **Environmental, Health, and Safety Guidelines for Petroleum Refining**. *Environmental and Social Sustainability at IFC*. Disponível em: <http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>. Acessado em: Junho 2009.

Kim, E.; Hopke, P. K. Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 6047-6056, 2008.

Lough, G. C.; Schauer, J. J.; Park, J. S.; Shafer, M. M.; Deminter, J. T.; Weinstein, J. P. Emissions of metals associated with motor vehicles roadways. *Environmental Science and Technology*, v.39, p. 826-836, 2005.

Loyola, J.; Almeida Junior, P. B.; Quiterio, S. L.; Sousa, C. R.; Arbilla, G. 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*, v. 51, p. 485-493, 2006.

Loyola, J. Unpublished results (Ph. D. Thesis), 2009.

Mariano, J. B. **Impactos ambientais do refino do Petróleo**. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <http://ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/jbmariano.pdf>. Acessado em: Junho 2009.

Method IO-3.4. **Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy**. U.S. EPA, Washington, 1999.

Quiterio, S. L.; Arbilla, G.; Escaleira, V.; Silva, C. R. S.; Maia L. F. P. G. Metals in airborne particulate matter in downtown Rio de Janeiro (Brazil). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 72, p. 916-922, 2004b.

Quiterio, S. L.; Arbilla, G.; Silva, C. R. S.; Escaleira, V. Metals in airborne particulate matter in the Industrial District of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 321-331, 2004a.