

ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (Pt, Pd, Rh) EM SOLOS DA CIDADE DE SÃO PAULO, BRASIL: AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO DEVIDO AOS CONVERSORES CATALÍTICOS AUTOMOTIVOS

Ribeiro A.P.¹, Figueiredo A.M.G.¹, Sarkis J.E.S.¹, Hortellani M. A.¹, Kakazu M.¹, Silva N.C.¹, Nammoura Neto G.M.¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Caixa postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo – SP e-mail: andrezpr@usp.br

RESUMO

Os catalisadores automotivos desempenham papel importante no controle da emissão de gases tóxicos produzidos durante a combustão da gasolina. Entretanto, o desgaste dos catalisadores pode provocar a emissão (para a atmosfera) de seus elementos constituintes. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a distribuição dos elementos do grupo da platina-EGP (Pt, Pd e Rh) em amostras de solos (0-5cm) adjacentes às duas principais avenidas de tráfego intenso de São Paulo, a Marginal do Rio Pinheiros e a Marginal do Rio Tietê. A técnica analítica utilizada para determinação dos teores dos EGP foi ICP-MS, após lixiviação com água régia em banho de ultra-som. O intervalo de concentração dos EGP variou de 3 a 163 ng g⁻¹ para Pd; 1 a 108 ng g⁻¹ para Pt e 0,5 a 14 ng g⁻¹ para o Rh. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente por meio do teste T de *Student* para amostras independentes (grupo: avenidas). Os resultados mostraram que as concentrações dos EGP observadas nas regiões estudadas seguem o mesmo padrão de distribuição, indicando serem originados dos conversores catalíticos. Este é o primeiro estudo para avaliar a poluição de Pt, Pd e Rh na cidade de São Paulo.

PALAVRAS-CHAVE: catalisadores automotivos; elementos do grupo da platina, solos, São Paulo

ABSTRACT

Automobile catalytic converters play an important role in the performance of exhaust systems, reducing the emission of gaseous pollutants. Nevertheless, the abrasion of the converter can release its constituents into the environment. The present study aimed to assess the distribution of platinum group elements-PGE (Pt, Pd and Rh) in soils (0-5cm) collected along two very important avenues with high density traffic of São Paulo city, Marginal do Rio Pinheiros and Marginal do Rio Tietê. The analytical technique used was ICP-MS after ultrasound-assisted aqua regia leaching. The levels obtained for PGE ranged from 3 to 163 ng g⁻¹ for Pd; 1 to 108 ng g⁻¹ for Pt and 0,5 to 14 ng g⁻¹ for Rh. The results were statistically evaluated by using a T-test for independent samples (group: avenues). The data set showed that the PGE contents in the studied avenues have the same distribution pattern, indicating their catalytic converter origin. This is the first study to assess Pt, Pd and Rh pollution in São Paulo city.

KEYWORDS: automobile catalytic converters, platinum group elements, soil, São Paulo

INTRODUÇÃO

No Brasil, desde 1997, para atender as exigências da Lei Federal nº 8723 de 28 de outubro de 93, que definiu os limites de emissão de gases para veículos leves e pesados, os veículos novos vêm sendo equipados com conversores catalíticos e injeção eletrônica de combustível.

Os veículos automotores emitem para a atmosfera poluentes como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). O catalisador oxida CO e HC em dióxido de carbono e água e ao mesmo tempo reduz o NO_x a gás nitrogênio (Moldovan et al., 1999). O catalisador, que é constituído de uma colméia cerâmica ou metálica (monolito), é impregnado por componentes ativos e também alguns elementos do grupo da platina (EGP) (Pd, Pt e Rh) e possui vida útil de aproximadamente 80.000 km. Assim, apesar de seu papel importante para a redução de gases poluentes, o desgaste e a deterioração dos catalisadores também podem contribuir para a disseminação para o meio ambiente de material particulado ou pó contendo Pt, Pd e/ou Rh (Barefoot, 1998).

O Estado de São Paulo possui uma frota de aproximadamente 17 milhões de veículos, dos quais 8,4 milhões encontram-se na região metropolitana de São Paulo (CETESB, 2007). Considerando-se que nos grandes centros urbanos os impactos ambientais provocados pela emissão de gases veiculares têm sido maior do que a provocada pelas atividades industriais, é de grande importância o levantamento de dados com respeito aos teores dos EGP em São Paulo. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo determinar as concentrações de Pd, Pt e Rh, devido à emissão de material particulado proveniente do desgaste dos catalisadores de automóveis, em solos adjacentes a avenidas de tráfego intenso, caracterizando as principais regiões da cidade de São Paulo. Para tanto foi utilizada como técnica analítica a espectrometria de massa com plasma induzido (ICP MS) após lixiviação com água régia em banho de ultra som. Neste trabalho serão apresentados os primeiros resultados obtidos para as amostras coletadas em canteiros da Marginal do Rio Tietê e da Marginal do Rio Pinheiros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Este trabalho é parte de um projeto maior que visa o estudo de várias ruas e avenidas com tráfego intenso na cidade de São Paulo. A etapa de campo aconteceu nos meses de outubro e novembro de 2007. Para a escolha dos locais de coleta, foi utilizado um mapa de ruas e avenidas da cidade de São Paulo. O mapa foi dividido em cinco regiões principais (N, S, L, O e Central) e em cada região foi escolhida uma avenida (ou rua) que apresentasse tráfego intenso de veículos e a presença de canteiros que favorecessem o trabalho de campo. A distância entre cada ponto de coleta foi de 3 a 5 km, priorizando-se a amostragem da fração superficial do solo (0 a 5 cm de profundidade) e utilizando-se tubos de polietileno, em uma área aproximada de 1 m², totalizando 110 amostras. Não houve um padrão na escolha do lado das avenidas para a coleta, também não foi levado em consideração o

vento característico da região. Por outro lado, tentou-se coletar o solo a uma distância bastante próxima às pistas (em geral 15 e 115 cm de distância). Na amostragem realizada nas Marginais do Rio Pinheiros e Tietê foram coletadas 36 amostras de solo.

Preparação das amostras

Foram pesados 2g de amostras, em tubos de centrífuga de 50 ml, e adicionaram-se cerca de 10 ml de água régia (1 HNO₃: 3 HCl). Os tubos foram agitados em vórtex, por 1 minuto, com intuito de acelerar a reação de lixiviação e evitar futuros vazamentos. Os tubos foram colocados em banho-maria (T ≅ 65°C) durante 5 minutos. Após este intervalo, foi ligado o ultra-som e as amostras permaneceram por 35 minutos no banho. As amostras foram centrifugadas (t = 10 minutos e rpm = 3000) e as soluções foram transferidas para béqueres de teflon. O sólido remanescente de cada amostra foi lavado novamente com água-régia, agitado no vórtex, centrifugado e a solução final de cada amostra foi adicionada ao respectivo béquer. As amostras foram levadas à secura por 2 vezes e retomadas em solução de ácido nítrico 2% (volume final de 24 ml) e posteriormente foram analisadas por ICP MS (HR-ICP-MS Instrument, Element, Finnigan MAT).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações médias de Pd, Pt e Rh, bem como as faixas de concentração obtidas para as amostras de solos das avenidas estudadas. Além disso, também são apresentadas as faixas de concentrações (aproximadas) dos EGP encontrados em outros estudos feitos no Brasil e no mundo. Apesar de os teores dos EGP serem mais altos na Marginal do Rio Tietê do que na Marginal do Rio Pinheiros, de acordo com o test T de Student, ao nível de 0,05, somente as concentrações obtidas para o Rh podem ser consideradas significativamente diferentes (entre as avenidas estudadas). Contudo, os valores do Rh estão na mesma ordem de magnitude dos encontrados na literatura (Tabela 1).

Tabela 1: Concentrações médias e faixas de concentrações dos EGP (em ng g^{-1}) obtidas para as amostras de solos das Marginais do Rio Pinheiros e Tietê, em São Paulo; comparação com a faixa de concentração dos EGP na literatura.

Local de Estudo	<i>Pd</i> (ng g^{-1})	<i>Pt</i> (ng g^{-1})	<i>Rh</i> (ng g^{-1})
<i>Marginal Rio Pinheiros</i>	59 (3 – 117)	11 (1 – 41)	2,4 (0,5 – 4,6)
<i>Marginal Rio Tietê</i>	82 (35 – 163)	23 (3 – 108)	6,4 (1 – 14)
<i>Rodovia Bandeirantes (Morcelli et al., 2005)</i>	(1 – 58)	(0,3 – 17)	(0,2 – 8,2)
<i>Alemanha (Zereine et al., 2007)</i>	(20 – 191)	(41-254)	(7-36)
<i>Austrália (Whiteley & Murray, 2003)</i>	(14 – 100)	(31-131)	(3,5 – 27)
<i>Inglaterra (Hooda et al., 2007)</i>	(84 – 121)	(2-16)	(3,5 – 22)

Pode-se observar (Tabela 1) que as concentrações obtidas para os EGP nas amostras de solos das marginais estão de acordo com os valores encontrados por outros autores em solos de outros países. Entretanto, esperava-se obter a mesma faixa de concentração encontrada por Morcelli *et al.* (2005) que determinaram as concentrações dos EGP em amostras de solos (coletados em 2002) da Rodovia dos Bandeirantes. O fato de as avenidas da cidade (principalmente a Marginal do Rio Tietê) apresentarem concentrações consideravelmente mais altas pode estar associado à maior densidade de tráfego de veículos com catalisadores nas avenidas estudadas. Além disso, em apenas 5 anos, a frota veicular de São Paulo saltou de 13 para 17 milhões (CETESB, 2007), o que sugere um incremento dos EGP para o solo. O trabalho feito por Zereine *et al.* (2007) também reforça a afirmação de que as concentrações dos EGP podem ter aumentado significativamente nos últimos anos, uma vez que os autores avaliaram a distribuição espacial dos EGP em amostras de solos de uma importante rodovia da Alemanha, no período de 1994 a 2004, e puderam concluir que as concentrações de Pt e Rh praticamente duplicaram, enquanto que, em apenas 10 anos, os teores de Pd aumentaram cerca de 15 vezes. Observou-se também um maior concentração dos EGP em pontos mais próximos à pista, como pode ser visto na Figura 1, que mostra diagramas de caixa comparando as concentrações dos EGP obtidas para as amostras coletadas a 15 cm com as coletadas a 115 cm de distância da pista das marginais

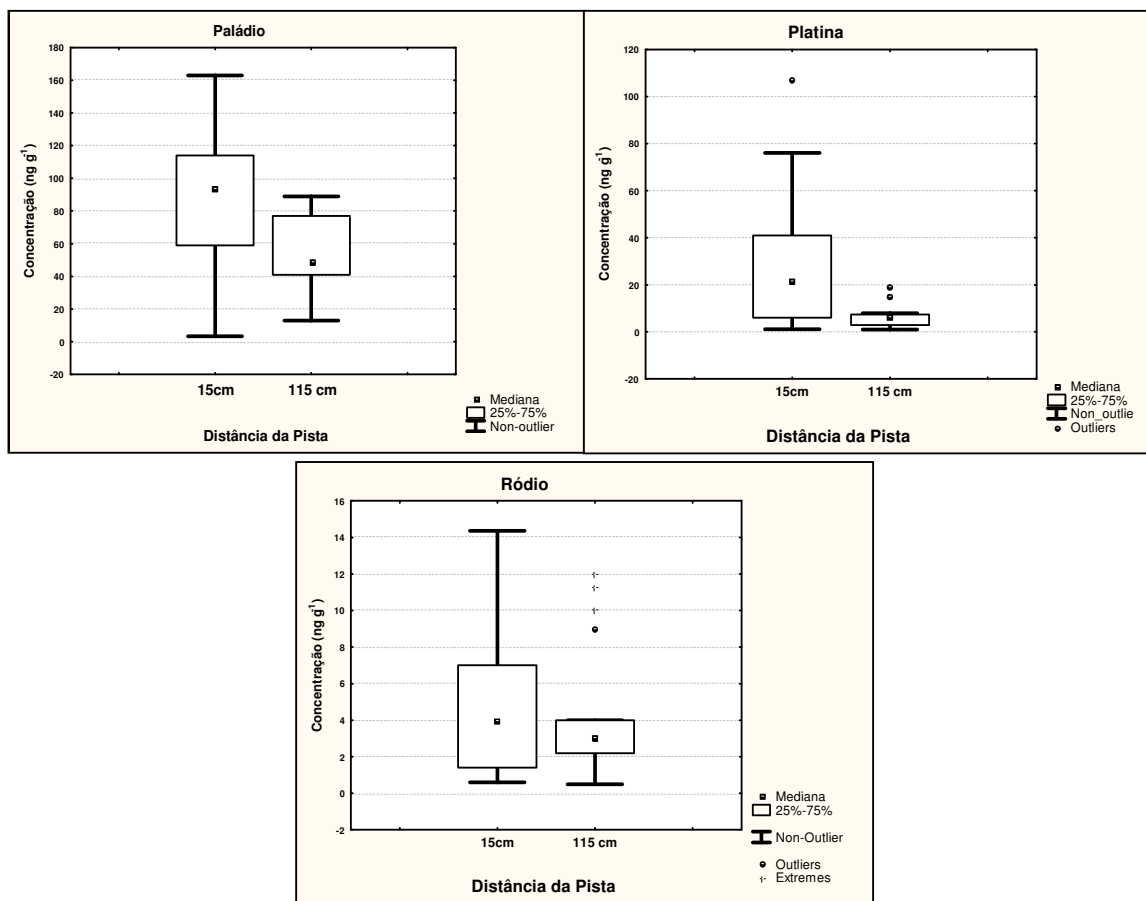


Figura 1: Comparação das concentrações de Pd, Pt e Rh obtidas para as amostras coletadas a 15 cm e 115 cm de distância da pista, nas Marginais do Rio Pinheiros e Tietê.

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares dos EGP obtidos para as Marginais dos Rios Pinheiros e Tietê indicam que as concentrações de Pd, Pt e Rh são diretamente influenciadas pela densidade do tráfego e pela distância da pista. Além disso, o aumento considerável da frota veicular de São Paulo sugere que a fonte antrópica é a principal via de incremento destes metais para o meio ambiente.

Agradecimentos
 FAPESP (06/59221-2)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barefoot R. R. 1999. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *Trends Anal. Chem.*, **18(11)**:702-707.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – São Paulo: Qualidade do ar no Estado de São Paulo - Série Relatórios (2007), <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>.

Hooda P. S., Miller A., Edwards A. C. 2007. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Sci. Total. Environ.*, **384**:384-392.

- Moldovan M., Gómez M. M., Palacios M. A. 1999. Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**:1163-1169.
- Morcelli C. P. R., Figueiredo A. M. G., Sarkis J. E. S., Enzweiler J., Kakazu M., Sigolo J. B. 2005. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Sci. Total. Environ.*, **345**:81-91.
- Whiteley J. D. & Murray F. 2003. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Sci. Total. Environ.*, **317**:121-135.
- Zereini F., Wiseman C., Püttmann W. 2007. Changes in palladium, platinum and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in German from 1994 to 2004. *Environ. Sci. Technol.*, **41**:451-456.