

ENXOFRE: UM POLUENTE EM POTENCIAL NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DIESEL BRASILEIRO.

Thiago Emanuel Pereira da Silva (*), David Oliveira de Carvalho, Michelle Juliana Pereira da Silva, Nathalie Elizabeth Silva dos Santos, Pedro Paulo dos Reis Costa.

* Universidade Federal de Pernambuco, e-mail: thiago_pe@ig.com.br.

RESUMO

O enxofre é um poluente em potencial presente na composição do óleo diesel, que possui grande importância econômica, sendo o combustível mais utilizado no Brasil abastecendo principalmente os veículos de grande porte responsáveis pelo transporte público e cargas terrestres como também embarcações marítimas. Entretanto, este combustível emite muitos poluentes. As altas concentrações de enxofre emitidas com a queima do diesel trazem diversos prejuízos não só para o motor dos veículos, mas também para o meio ambiente e para a saúde das pessoas. Diante disto foi elaborado um estudo bibliográfico que avalia as potencialidades de poluição do enxofre, como também as principais alternativas para minimizar os efeitos da poluição.

PALAVRAS-CHAVE: Enxofre, Óleo diesel, Poluição, Meio ambiente.

INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um combustível fóssil, que contém entre 12 e 22 átomos de carbono, derivado do petróleo, formado por hidrocarbonetos e em menor quantidade por oxigênio, nitrogênio e enxofre (FRANCISCO, 2013). O óleo diesel é o combustível mais consumido no Brasil, principalmente devido à sua grande utilização no transporte rodoviário de passageiros e também de cargas. Pode também ser comercializado como combustível em grandes embarcações marítimas (CNT, 2012).

O enxofre é um ametal e pode ser encontrado na sua forma livre na natureza. Em seu estado fundamental, à temperatura ambiente, é encontrado no estado sólido, na forma de cristais amarelo-limão o que pode variar de acordo com o teor de impurezas presentes. É insípido e inodoro e ocorrem em diversos minerais de sulfeto e sulfato (OLIVEIRA, 2013).

O enxofre pode ser encontrado na natureza em seus quatro estados de oxidação: sulfeto (S^{-2}), enxofre elementar (S^0), sulfeto (SO_3^{-2}) sulfato (SO_4^{-2}). O gás sulfídrico traz o problema do odor em rede coletora de esgotos, além de exercer efeito tóxico, pode provocar acidentes com os operadores que estejam fora dos padrões de proteção. Em efluentes industriais, o sulfato provoca incrustações em tubulações e ocasionando a corrosão em coletores de esgoto de concreto (PIVELE, 2006).

A ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - é o órgão responsável pela fiscalização da qualidade de combustíveis automotivos no país. A agência conta com universidades e institutos de pesquisa em vários estados do Brasil, que realizam diversos ensaios para verificar se os combustíveis comercializados no país estão dentro das especificações da ANP.

O óleo diesel comercializado no Brasil é adicionado de um percentual de biodiesel, de acordo com a legislação vigente regulamentada pela ANP. O biodiesel é um combustível renovável e menos poluente, sua adição diminui a emissão de poluentes. O combustível brasileiro possui um alto teor de enxofre e uma das consequências negativas deste teor são os grandes gastos do governo com o sistema público de saúde, principalmente nas regiões metropolitanas e grandes cidades, nas quais se observa a maior concentração de poluentes atmosféricos (CNT, 2012).

Durante a combustão dentro dos motores a diesel, o trióxido de enxofre, pode formar ácido sulfúrico ao se juntar com a água, podendo vir a corroer partes metálicas do motor. Se a concentração de enxofre for alta, as emissões também serão elevadas, principalmente as de SO₂ e SO₃, que provocam danos à saúde humana. Já em contato com a umidade atmosférica o SO₂ gera o ácido sulfúrico que contribui consideravelmente para a formação da chuva ácida, pode acidificar o solo e a água, fazendo com que larvas, pequenas algas, insetos não se desenvolvam. Além disso, pode provocar um arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, intoxicando toda a vida aquática e contaminando os que dependem dela para sobreviver (CTN, 2012).

Esta pesquisa tem o intuito de discutir e avaliar os principais efeitos poluentes emitidos pela alta concentração de enxofre no óleo diesel brasileiro e ainda enumerar alternativas que contribuam para minimizar estes impactos poluentes.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

• Tipos de óleo diesel

Os principais tipos de óleo diesel são: tipo A (diesel automotivo) utilizado em motores diesel e instalações de aquecimento de pequeno porte, sem adição de biodiesel; tipo B (diesel metropolitano) também utilizado para aplicação automotiva. Difere do diesel tipo A por possuir no máximo 0,5 % de enxofre e por somente ser comercializado para uso nas regiões metropolitanas com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente; e o tipo D (diesel marítimo) que é produzido especialmente para utilização em motores de embarcação marítima (PINHEIRO, 2004).

• Teores de enxofre no óleo diesel

O diesel vendido nas regiões metropolitanas e nas grandes cidades deve conter menos enxofre para diminuir a poluição urbana, enquanto nas áreas rurais e em pequenas cidades esse limite é maior. São classificados da seguinte forma: 50 mg/kg de enxofre (S50), 500 mg/kg de enxofre (S500) e 1.800 mg/kg de enxofre (S1800) (CTN, 2012).

• Teores de biodiesel

O óleo diesel com adição de biodiesel é conhecido mundialmente pela letra B, associado a um número que corresponde à quantidade de biodiesel adicionado ao diesel. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente. O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por processos como craqueamento, esterificação e outros. Sua origem mais comum se dá através de reação química de óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal com álcool na presença de um catalisador.

Segundo CTN (2012), desde 2008, em função da Lei n. 11.097 de 13 de janeiro de 2005, todo óleo diesel nacional disponível ao consumidor final é acrescido de biodiesel. Em janeiro de 2005 alcançou-se a mistura de 5%, a qual é denominada óleo diesel B5, que além de corrigir a lubrificação do óleo reduz os níveis de emissão de poluentes dos veículos.

• Especificações da ANP para a avaliação da qualidade óleo diesel

No Quadro 1, são apresentadas as especificações para o monitoramento da qualidade do óleo diesel automotivo no Brasil.

Quadro 1 - Especificações

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		
		TIPO A e B		
		S50	S500	S1800
Aspecto	—	Límpido e isento de impurezas		
Cor	—	—		Vermelho

Teor de biodiesel	% volume	5%		
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	—	—
		—	500	1800

Fonte: Adaptado da resolução ANP nº 42/2009.

METODOLOGIA

A partir dos dados da ANP, sobre a concentração de enxofre contida no óleo diesel, realizou-se uma pesquisa para avaliação do efeito potencial poluente da emissão deste elemento no meio ambiente. Foram levantados os principais malefícios decorrentes desta emissão, como também possíveis medidas que possam vir a minimizar os efeitos desta poluição. Para enriquecimento da pesquisa foram buscadas informações em artigos de revistas científicas, sites e meios de informações da ANP e laboratórios conveniados.

DISCUSSÃO

Foram realizadas pesquisas sobre as principais consequências da alta concentração de enxofre no diesel brasileiro. Esta concentração é monitorada em laboratórios parceiros da ANP a partir da determinação do teor deste. Foi avaliado também, o quantitativo de biodiesel presente no óleo que interfere diretamente na quantidade de enxofre emitido no ambiente.

• Teor de enxofre

É um indicativo da concentração deste componente no óleo diesel. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Na presença de água, o trióxido de enxofre leva à formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), que é altamente corrosivo para as partes metálicas dos equipamentos, além de ser poluente (PINHEIRO, 2004).

Em 2009, o diesel comercializado no interior passou a ter 1.800 mg/kg (S1800) e o metropolitano, no máximo, 500 mg/kg (S500) teores de enxofre. Em algumas regiões metropolitanas do Brasil, existe a oferta do diesel com 50 mg/kg (S50). A partir de 2013, o óleo diesel S10 substituirá o S50 e, em 2014, para uso rodoviário, o S500 substituirá o óleo diesel S1800. Desta forma, a partir de 2014, o Brasil usará apenas S10 e S500 para uso rodoviário. No do Japão, o teor máximo é de 10 mg/kg, enquanto em países da União Europeia (UE), desde 2005, todo o diesel comercializado passou a ter concentração máxima de enxofre de 50 mg/kg. Nos EUA e no México, atualmente, a concentração é da ordem de 15 mg/kg (CTN, 2012).

• Teor de biodiesel

Avalia se o percentual da composição de biodiesel adicionado ao diesel mineral está de acordo com a legislação em vigor. A adição de biodiesel ao diesel diminui a emissão de poluentes veiculares. No Brasil, a venda da mistura de óleo diesel e um percentual (atualmente de 5%) de biodiesel é obrigatório em todos os postos que revendem óleo diesel (LAC, 2011 *apud* SILVA, 2011). Quanto maior for a concentração do biodiesel ao diesel, menor será a quantidade de enxofre.

• Efeitos negativos da emissão de enxofre

O aumento da acidez na água da chuva ocorre em decorrência principal do aumento na concentração de óxidos de enxofre e nitrogênio na atmosfera. Estes óxidos em contato com a água formam ácido (juntamente com o óxido de carbono) que são chamados de óxidos ácidos. O principal responsável pela acidez da água da chuva é o dióxido de enxofre (SO₂), que é produzido diretamente como subproduto da queima de combustíveis fósseis como a gasolina, carvão e óleo diesel. O óleo diesel e o carvão têm altos teores de impureza, sendo os principais responsáveis pela emissão de SO₂ para a atmosfera (USP, 2013).

Como acontece com outros óxidos, o SO₂, de forma análoga, reage com a água formando ácido que na equação (I) é o ácido sulfuroso:



O SO₂ também pode sofrer oxidação, devido ao contato com o oxigênio atmosférico, formando o trióxido de enxofre (SO₃) (Equação (II)):



O SO₃, ao entrar em contato com a água da chuva, reage formando o ácido sulfúrico (H₂SO₄), que é um ácido forte (Equação III):



A emissão de enxofre tem um potencial efeito poluente na formação da chuva ácida, devido à sua tendência de formar ácidos quando em contato tanto com água, quanto com o oxigênio atmosférico.

A emissão de enxofre tem um potencial efeito poluente na formação da chuva ácida, devido sua tendência de formar ácidos quando em contato tanto com água, quanto com o oxigênio atmosférico.

- **Consequências negativas da elevada emissão de SO₂**

O aumento da acidez na água da chuva pode provocar a acidificação de lagos, principalmente àqueles de pequeno porte, ocasionando a possível morte de larvas, pequenas algas e insetos, prejudicando também os animais que dependem desses organismos para se alimentar. Por exemplo, o pH natural da água de lagos, varia entre 6,5 e 7,0 um pH próximo de 4,0 pode ocasionar a intoxicação da maioria das espécies de peixes e levá-los até a morte (USP, 2013).

A chuva ácida pode acidificar também o solo, no entanto alguns tipos de solo são capazes de neutralizar, ao menos, parcialmente a acidez da chuva por causa da presença de calcário e cal (CaCO₃ e CaO) natural, minimizando os impactos no solo por este tipo de chuva. A chuva ácida também provoca um maior arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, podendo gerar problemas de intoxicação da vida aquática (USP, 2013).

A emissão de SO₂ também contribui para a formação de ácidos no corpo humano, à medida que respiramos, podendo provocar problemas como coriza, irritação na garganta e olhos e até afetar o pulmão de forma irreversível. Em 1952, na cidade de Londres (Inglaterra), 4000 pessoas aproximadamente, morreram em poucos dias devido as alta emissão de SO₂ decorrentes da queima do carvão nas casas e nas indústrias naquela região. Geralmente esses gases eram dispersos nas camadas mais elevadas na atmosfera, mas na época houve um fenômeno meteorológico conhecido como inversão térmica, responsável por um resfriamento súbito da atmosfera, acabou impedindo a dispersão dos gases. Hoje em dia a cidade de Londres tem uma atmosfera bem menos contaminada (USP, 2013).

O aumento da acidez na atmosfera pode danificar a superfície de monumentos históricos e edifícios feitos de mármore (CaCO₃) por causa da reação do SO₂, por exemplo, com o oxigênio formando ácido. A emissão de gases e material particulado para a atmosfera pode ser transportada pelo ar para outros lugares. Desta forma, quando chove, os contaminantes poderão ser depositados longe das fontes emissoras (USP, 2013).



Figura 1: Consequência da chuva ácida em monumento. Fonte: Roberto Langanke.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Mesmo com a atuação do governo brasileiro para redução do índice de enxofre no diesel, é perceptível que estamos muito acima dos padrões internacionais, se comparado com os índices de outros países. Enquanto a introdução de um combustível com 50 mg/kg de enxofre pode ser considerada um avanço no Brasil, observa-se ao redor do mundo um esforço considerável para reduzir, ao máximo, o teor do enxofre. Mesmo após 2014 com a redução prevista, o índice de enxofre ainda será muito elevado.

Mesmo com a importância econômica do diesel no país, principalmente devido à sua grande utilização, devem-se observar os malefícios proporcionados por sua utilização, de forma que medidas mitigadoras sejam tomadas para que o diesel seja utilizado de forma menos poluente. Como por exemplo, o aumento da adição de biodiesel, que diminui a emissão de poluentes por ser um combustível renovável. Atualmente é obrigatório um valor de 5% de biodiesel no óleo diesel, que ainda pode ser considerado baixo, para redução da emissão de poluentes decorrente da queima do óleo.

A utilização do transporte coletivo pode ser uma alternativa a ser explorada para diminuir o número de carros que circulam nas cidades, o que gera consequente diminuição na emissão de poluentes. E ainda maior utilização do transporte metroviário, que por ser elétrico não emite tantos poluentes como os automotivos.

A utilização de combustíveis com menos poluentes também são alternativas a serem exploradas. Pois combustíveis como o etanol e biodiesel, além de serem renováveis e terem grande potencial para produção no Brasil, emitem bem menos poluentes do que os combustíveis derivados de petróleo.

Para minimizar a emissão de poluentes se faz necessário um conjunto de práticas e/ou iniciativas que, se desenvolvidas e exploradas em conjuntos, contribuirão significativamente pra diminuição dos poluentes, principalmente nos derivados de petróleo.

REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 42**. 2009. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/dezembro/ranp%2042%20%202009.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=>](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/dezembro/ranp%2042%20%202009.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=>). Acesso em: 12 fev. 2013.
2. CNT – Confederação Nacional do Transporte. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: CNT, 2012.

3. FRANCISCO, W. C. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/geografia/diesel.htm>> Acesso em: 16 fev. 2013.
4. LANGANKE, R. **Chuva ácida**. Disponível em: <http://eco.ib.usp.br/lepac/conservacao/ensino/des_chuva.htm>. Acesso em: 14 set. 2013
5. OLIVEIRA, J. R. L. (2013). Enxofre e seus compostos. <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABt-0AL/relatorio-10-revisao-literaria-enxofre-seus-compostos>> Acesso: 02 ago. 2013.
6. PANZERA, A. C.; GOMES, A. E. Q.; MOURA, D. G. **Impactos ambientais da produção de energia elétrica**. Disponível em: <http://crv.educacao.mg.gov.br/aveonline40/banco_objetos_crv/%7BEFE7AF77-9168-4820-BFD6-14F8A00BC7EE%7D_Impactos%20ambientais.pdf>. Acesso em: 14 set. 2013.
7. PINHEIRO, P. C. C. **O que é óleo diesel**. 1º Semestre de 2004. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/especifici.htm>> Acesso em 15 fev. 2013.
8. PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo: ABES, 2006.
9. SILVA, T.E.P. **Avaliação dos parâmetros físico-químicos de combustíveis automotivos**. Recife, 2011. Apresentado como relatório de estágio curricular realizado no Laboratório de Combustíveis (LAC) para o curso de química industrial no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.
10. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP (2013). **Poluição atmosférica e chuva ácida**. Disponível em: <http://www.usp.br/qambiental/chuva_acidafront.html> Acesso: 28 jul. 2013.