UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

EMISSÕES ANTRÓPICAS DE MERCÚRIO PARA A ATMOSFERA NA REGIÃO DE PAULÍNIA (SP)

Igor Renato Bertoni Olivares

Campinas
2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4e

Olivares, Igor Renato Bertoni
Emissões antrópicas de mercúrio para a atmosfera na Região de Paulínia (SP) / Igor Renato Bertoni Olivares.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: José Roberto Guimarães e Anne Hélène Fostier
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Paulínia (SP). 2. Inventários. 3. Política ambiental. 4. Contaminação. 5. Mercúrio. I. Guimarães, José Roberto. II. Fostier, Anne Hélène. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

EMISSÕES ANTRÓPICAS DE MERCÚRIO PARA A ATMOSFERA NA REGIÃO DE PAULÍNIA (SP)

Igor Renato Bertoni Olivares

Orientador: José Roberto Guimarães
Co-orientador: Anne Hélène Fostier

Dissertação de mestrado apresentada à Comissão de Pós – Graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Campinas, SP
2003

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

EMISSÕES ANTRÓPICAS DE MERCÚRIO PARA A ATMOSFERA NA REGIÃO DE PAULÍNIA (SP)

Igor Renato Bertoni Olivares

Dissertação de mestrado aprovada pela banca examinadora, constituída por:

Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Presidente e Orientador
UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Carneiro Barbosa
UNB

Profa. Dra. Rozely Ferreira dos Santos
UNICAMP

Campinas, 13 de julho de 2003

Sumário

Lista de tabelas..... vi
Lista de figuras..... vii
Resumo..... xi
1. Introdução..... 12
2. Objetivos..... 16
3. Revisão Bibliográfica..... 17
3.1. Características e aplicações do mercúrio..... 17
3.2. Toxicidade do mercúrio..... 19
3.3. Emissões naturais e antrópicas de mercúrio para a atmosfera..... 20
3.3.1. Emissões naturais..... 20
3.3.2. Emissões antrópicas..... 21
3.3.2.1. Fontes difusas..... 24
3.3.2.2. Fontes pontuais..... 24
3.3.2.2.1. Combustão..... 24
3.3.2.2.2. Produção industrial..... 24
3.4. Emissões globais de mercúrio..... 25
3.5. Emissões de mercúrio no Brasil..... 28
4. Metodologia..... 31
4.1. Área de estudo..... 31
4.2. Levantamento das fontes antrópicas de mercúrio atmosférico..... 32
4.3. Quantificação do mercúrio emitido pelas fontes antrópicas..... 33
5. Resultados e discussão..... 34

5.1. Fontes antrópicas de emissão atmosférica de mercúrio em Paulínia..... 34
5.2. Cálculo das emissões antrópicas de mercúrio atmosférico em Paulínia.... 38
5.2.1. Quebra de lâmpadas elétricas..... 38
5.2.2. Laboratórios..... 39
5.2.3. Amálgamas odontológicos..... 40
5.2.4. Depósito de resíduos sólidos..... 41
5.2.5. Tintas..... 43
5.2.6. Fontes móveis..... 44
5.2.7. Queimadas agrícolas..... 46
5.2.8. Combustão de óleo e gás..... 47
5.2.9. Incineração de resíduo hospitalar (resíduos de serviços de saúde)..... 51
5.2.10. Indústria de eletro-eletrônicos..... 53
5.2.11. Reciclagem de resíduos com mercúrio e lâmpadas fluorescentes..... 54
5.2.12. Refinarias..... 55
5.3. Incerteza..... 57
5.4. Resultados finais..... 60
5.5. Discussão dos resultados..... 61
6. Conclusão..... 64
7. Sugestões para trabalhos futuros..... 65
8. Referências bibliográficas..... 66

Lista de Tabelas

Tabela 01: Características físicas do mercúrio..... 18
Tabela 02: Lista das fontes antrópicas potenciais de mercúrio..... 23
Tabela 03: Estimativa do fluxo global de mercúrio para a atmosfera em toneladas por ano..... 26
Tabela 04: Emissão de mercúrio atmosférico no Brasil – fontes industriais e mineração de ouro..... 29
Tabela 05: Fontes antrópicas de emissão atmosférica de mercúrio em Paulínia..... 35
Tabela 06: Frota de veículos em Paulínia..... 45
Tabela 07: Estimativa de emissão de mercúrio a partir de veículos automotores..... 46
Tabela 08: Comparação entre diferentes estimativas de emissão de mercúrio a partir da queima de óleo..... 48
Tabela 09: Comparação de metodologia e grau de incerteza das emissões antrópicas de mercúrio..... 58
Tabela 10: Quantidade de mercúrio emitido para atmosfera em Paulínia por diversas fontes (para o ano de2.000)..... 60
Tabela 11: Média de emissão de mercúrio para diferentes países..... 62

Lista de Figuras

Figura 01: Ciclo do mercúrio em grandes rios da Amazônia..... 21
Figura 02: Localização da região de estudo..... 32
Figura 03: Esquema das relações do mercúrio em Paulínia..... 37

Lista de Gráficos

Gráfico 01: Usos de mercúrio no Brasil por segmento..... 19

Lista de Fluxogramas

Fluxograma 01: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da quebra lâmpadas..... 39
Fluxograma 02: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir de amálgamas odontológicos..... 41
Fluxograma 03: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir do depósito de resíduos sólidos..... 43
Fluxograma 04: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da queima de óleo..... 49
Fluxograma 05: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da queima de gás natural..... 50
Fluxograma 06: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da incineração de resíduos de serviços de saúde..... 52
Fluxograma 07: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da indústria de eletro-eletrônico..... 54
Fluxograma 08: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da reciclagem de resíduos com mercúrio e lâmpadas fluorescentes..... 55

Abstract

In this work a meticulous study is accomplished about the anthropogenic mercury emissions in Paulínia, where was possible to identify at least twelve potentials emission sources. Starting from these sources, a life cycle of mercury was elaborated seeking to understand the mechanism of anthropogenic contamination of this element for the municipal district.

Using international emission factors and information obtained for the potentials emission sources, was also possible to esteem the anthropogenic annual emission of mercury for the Paulínia atmosphere, in approximately 147 kg per year (during 2.000), tends as the main emission sources: the oil combustion (mainly in industrial boiler) and the landfills (liberation of gases originating from garbage decomposition), which contributed with respectively 32,78 and 47,71%.

The estimated values were compared with other sources, where was possible to demonstrate that Paulínia presents a significant anthropogenic mercury emissions for atmosphere, what was proven evaluating recent measurements of mercury gaseous and particulate concentration in this area.

Resumo

Neste trabalho é realizado um minucioso estudo referente às emissões antrópicas de mercúrio em Paulínia, onde foi possível identificar pelo menos doze potenciais fontes de emissão. A partir destas fontes, foi elaborado um esquema das relações do mercúrio visando entender o mecanismo de contaminação antrópica deste elemento para o município.

Utilizando fatores de emissão internacionais e informações obtidas para as potenciais fontes de emissão, também foi possível estimar a emissão antrópica anual de mercúrio para a atmosfera de Paulínia em aproximadamente 147 kg por ano (para o ano de 2.000), tendo como as principais fontes de emissão a combustão de óleo (principalmente em caldeiras industriais) e o aterro sanitário (devido à liberação de gases oriundos da decomposição do lixo), os quais contribuíram com respectivamente 32,78 e 47,71%.

Os valores estimados foram comparados com outras fontes, onde foi possível demonstrar que Paulínia apresenta uma significante emissão antrópica de mercúrio para atmosfera, o que foi comprovado ao se avaliar recentes medições da concentração de mercúrio atmosférico gasoso e particulado nesta região.

1. Introdução

O mercúrio (Hg) é um metal líquido à temperatura e pressão ambiente, podendo ser encontrado na sua forma elementar Hg^0 ou iônica como Hg^{1+} ou Hg^{2+}, sendo mais comum os sais de Hg^{2+}. O mercúrio também forma compostos organometálicos, tais como metil e dimetilmercúrio, que são muito mais tóxicos do que os compostos iônicos pela sua capacidade em se ligar aos grupos sulfônicos da matéria orgânica. Já a toxicidade do mercúrio metálico é mais baixa; sua absorção digestiva é praticamente nula, no entanto seus vapores são rapidamente absorvidos por via respiratória e inclusive através da pele, podendo ser oxidado nos alvéolos pulmonares. É um dos metais de maior potencial tóxico, a intoxicação por este elemento recebe o nome de hidrargirismo, caracterizando-se principalmente por sintomas como manifestações no sistema nervoso central e alteração na composição sanguínea.

Além da sua alta toxicidade, a característica mais importante do mercúrio frente a outros metais é sua capacidade de ser emitido ou reemitido para a atmosfera, principalmente na sua forma gasosa elementar (Hg^0), diretamente a partir de fontes naturais ou antrópicas. Pelas suas propriedades (baixa reatividade, baixa solubilidade em água pura), o Hg^0 apresenta um tempo de residência na atmosfera da ordem de um ano, permitindo a sua distribuição e deposição numa escala global, razão pela qual foi desenvolvido o conceito de “global pollutant” para este elemento (Schroeder & Munthe, 1998). Segundo Mason e Fitzgerald (Mason & Fitzgerald, 1994), a concentração de mercúrio na atmosfera foi multiplicada por 03 neste último século.

Em 1997, a Agencia de Proteção Ambiental dos EUA (U.S.EPA), por meio do relatório “Mercury Study Report to Congress”, enfatizou a necessidade tanto de dispor de um inventário detalhado das emissões quanto de se regular as mesmas. Em 2000, foi criado um programa de cooperação entre EUA, Canada e México visando cumprir estes objetivos. Nos três últimos anos, a Direção Geral da Pesquisa da União Europea (EU-DGR), criou dois programas destinados a entender os mecanismos que influenciam a dinâmica do mercúrio na região Mediterrânea (“Mediterranean Atmospheric Mercury Cycle System – MAMCS”) e no norte da Europa (“Mercury over Europe - MOE”) (Pirrone, 2000). Entre outros aspectos, estes programas incluem o estudo das emissões de origem naturais e antrópicas.

Em fevereiro de 2001 na 21° sessão do conselho administrativo da UNEP (United Nations Environment Programme) é elaborada a decisão 21/5 a qual trata da necessidade em se realizar uma avaliação global de mercúrio. Entre os ítens desta avaliação global se encontram: Revisões sobre as características químicas do mercúrio; Fontes naturais e antrópicas de mercúrio; Proposição de opções para a gestão de impactos globais significantes; entre outros, que foram apresentados em fevereiro de 2003 na 22° sessão da Unep. Para esta avaliação global de mercúrio participaram 57 governos, 9 organizações intergovernamentais e 10 organizações não governamentais. O Brasil, juntamente com outros seis países da América Latina, enviou informações para esta avaliação global de mercúrio e indicou participantes para fazer parte do grupo de trabalho que revisou os aspectos técnicos da versão preliminar do relatório e auxiliou na elaboração de opções para solução de problemas globais decorrentes dos impactos adversos do mercúrio.

Conforme a U.S.EPA as fontes antrópicas de mercúrio atmosférico podem ser divididas entre: fontes pontuais que incluem combustão e produção industrializada, e fontes difusas, que não apresentam localização geográfica definida (como a quebra de lâmpadas de mercúrio por exemplo). As fontes pontuais constituem, geralmente, no mínimo, 95% das emissões antrópicas (Pacyna, 1996-NATO; U.S.EPA, 1997).

No hemisfério sul, as atividades de mineração (ouro e prata) foram consideradas como as principais fontes de mercúrio, e dados sobre outras fontes antrópicas são escassas (Ramel, 1996-NATO). Entretanto, deve levar-se em conta que a capacidade produtiva de vários países do hemisfério sul vem crescendo significativamente durante a última década, muitas vezes pelo deslocamento de uma parte da indústria "pesada (suja)" do hemisfério norte, sem que as normas de limitação de emissões sejam necessariamente transferidas juntas. Assim, a obtenção e atualização de dados sobre as emissões antrópicas de mercúrio atmosférico nos principais centros industriais e econômicos do hemisfério sul faz-se imprescindível tanto num contexto regional quando global das emissões e do ciclo do mercúrio.

No Brasil, as mais recentes estimativas para o país foram baseadas nos dados de produção/consumo de 1992 ou anteriores, e algumas fontes potencialmente significativas, tais como a incineração de resíduos hospitalares não foram contempladas (Lacerda & Marins, 1997). Conforme estes autores, em 1990, no Brasil, as emissões antrópicas de mercúrio atmosférico, outras que a mineração e as queimadas, correspondiam a 25% das 116 t ano^{-1}, ou seja, um pouco mais que o total das emissões antrópicas da França estimadas a 23 t ano em 1990 (Pacyna, 1996).

No Brasil, o Estado de São Paulo é a mais importante unidade produtiva da Federação. Embora ocupe menos de 3% do território nacional, abriga 21,5% da população e responde por 35% do Produto Interno Bruto (PIB) e 44% do Produto Industrial da Nação.

No Estado de São Paulo, a região de Campinas é considerada a segunda região do Estado no que se refere ao desenvolvimento econômico e demográfico, com destaque para o setor industrial (Resolução SMA 13, 1999). O município de Paulínia, integrante desta região, apresentou acelerado desenvolvimento industrial devido à instalação de grandes indústrias do setor químico, de fertilizantes, refinarias e distribuidoras de derivados de petróleo (combustíveis e GLP). Este município ainda apresenta um elevado potencial de atração, podendo assim se industrializar ainda mais. A recente inauguração do gasoduto Brasil-Bolívia apresenta-se como potencial atrativo

para instalação de usinas termelétricas e de outros empreendimentos. Devido ao acelerado desenvolvimento industrial de Paulínia, este município pode ser considerado um indicador de problemas ambientais gerados com a industrialização. Entre estes problemas, verifica-se que é necessário se dispor de um inventário atualizado das emissões antrópicas de mercúrio, sendo o município de Paulínia uma excelente região para realização deste trabalho, tendo em vista o seu grande desenvolvimento industrial.

Preocupada com o grande potencial de desenvolvimento industrial de Paulínia, a secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo se propôs a : “Criar um Grupo de Trabalho com o objetivo de identificar a capacidade de suporte dos recursos naturais, permitindo auxiliar a tomada de decisão relativa ao licenciamento e controle das atividades poluidoras na região de influência do município de Paulínia, assim como realizar estudos, estabelecer entendimentos necessários com os interlocutores da área produtiva, poderes locais e comunidade, em progresso integrado de planejamento ambiental” (Artigo 1 da resolução SMA 13, de 19-3-99).

Ressalta-se também que ainda não existe nenhum trabalho desta natureza na região de Paulínia, desta maneira este poderá ser o primeiro trabalho neste grande pólo industrial, com potencial para ser utilizado em outras regiões.

Na região de Paulínia está em andamento o projeto “Influencia do pólo industrial sobre a concentração de mercúrio atmosférico na região de Paulínia” (Projeto FAPESP 2000/11508-5) coordenado pela Profa. Dra. Anne-Hélène Fostier (colaboradora deste projeto de mestrado) que poderá fornecer informações de caráter complementares. Este projeto tem como objetivo geral quantificar as concentrações de mercúrio atmosférico gasoso e particulado na região de Paulínia (SP) e avaliar a influência do polo industrial sobre essas concentrações. São objetivos particulares deste projeto: otimizar os parâmetros operacionais que podem influenciar sobre a variabilidade das medidas de concentração de mercúrio gasoso e particulado, como o tempo e fluxo de bombeamento; avaliar as variações horárias e diárias das concentrações de mercúrio gasoso e particulado.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal:

- Estabelecer um inventário atualizado das fontes de emissões antrópicas de mercúrio para atmosfera na região de Paulínia e estimar as emissões neste parque industrial.

São também objetivos deste projeto:

- Adaptar a metodologia utilizada pela U.S. EPA à realidade brasileira.
- Comparar o resultado da estimativa de emissão de mercúrio atmosférico de origem antrópica na região de Paulínia, com o total emitido por outras fontes pontuais no Brasil, como as indústrias de Álcalis e Cloro, visando verificar o grau de importância da contribuição de centros industrializados para o aumento da concentração de mercúrio atmosférico.
- Comparar o resultado da estimativa de emissão de mercúrio atmosférico de origem antrópica na região de Paulínia, com valores internacionais (em média de emissão por pessoa / ano), visando verificar a situação de Paulínia (ou até mesmo de Brasil se considerarmos Paulínia como um indicador do país) frente a outros países.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Características e aplicações do mercúrio

Na forma de minério o mercúrio se apresenta principalmente como sulfeto de mercúrio conhecido também por cinabar. É encontrado naturalmente na atmosfera e na água, no entanto seu teor sofre influência de fontes contaminantes.

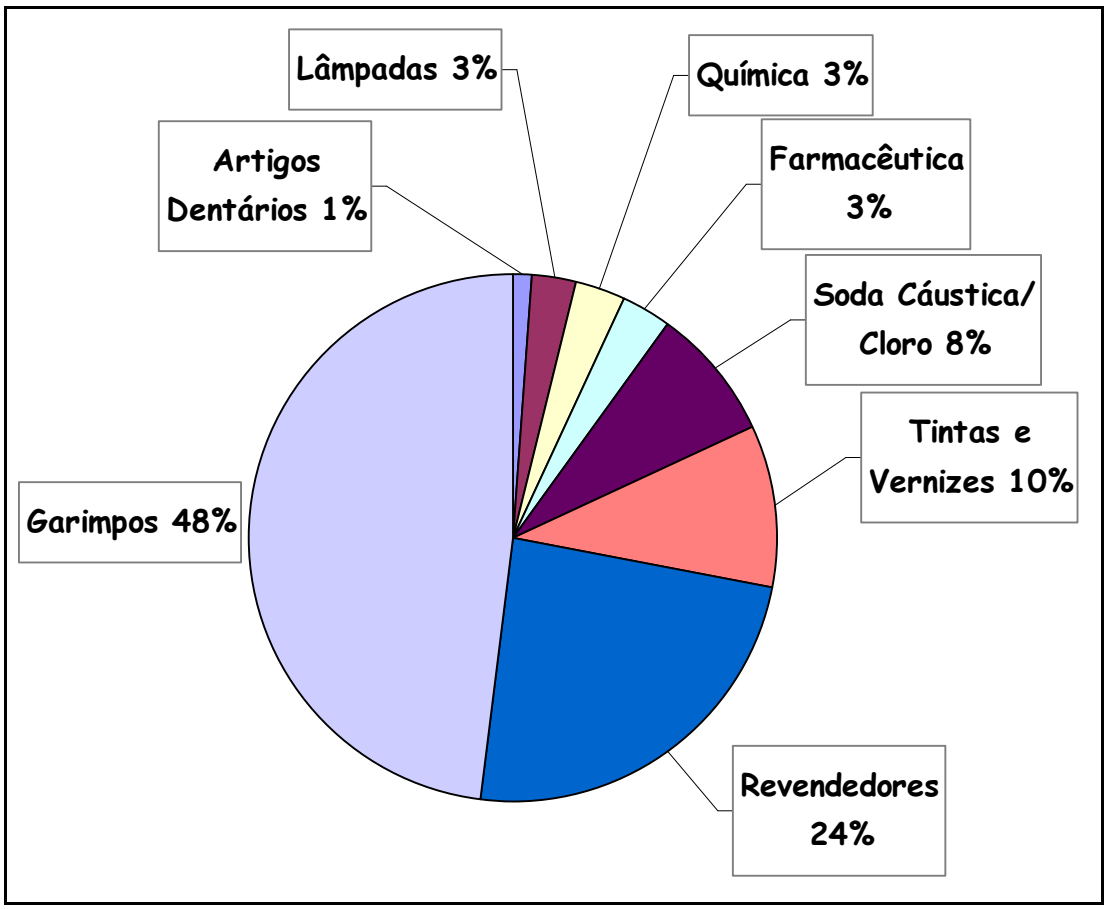
Em condições normais de temperatura e pressão o mercúrio metálico se apresenta como metal líquido, que em contato com o ar altera-se lentamente recobrindo-se de uma película cinza de óxido mercuroso. A 350°C, oxida-se rapidamente, produzindo o óxido mercúrico (HgO - vermelho). Dissolve facilmente o ouro, a prata, o chumbo e os metais alcalinos, formando ligas relativamente consistentes (amálgamas). As características físicas do mercúrio podem melhor o descrever, conforme apresentado na tabela 01 (RUBEN, 1967).

Tabela 01 : Características físicas do mercúrio.

PROPRIEDADE	VALOR	PROPRIEDADE	VALOR
1. Classificação Periódica	Grupo II B	11. Condutibilidade Térmica	0,0196 cal/cm^2/cm/ ℃/s (20°)
2. Número Atômico	80	12. Potencial de Oxidação	$Hg \longrightarrow Hg^{+2} + 2e^-$ -0,788 V
3. Massa Atômica	200,59	13. N° de Valência	1, 2
4. Isótopos Naturais	196, 198, 199, 200, 201, 202, 204	14. Equivalente Eletroquímico	3,7420 g/A.H
5. Densidade	13,546g/cm^3 (20°)	15. Raio Iônico	(Hg^{+2}) 1,10 Å
6. Ponto de Fusão	-38,87℃	16. Potencial de Elétron de Valência	26,18
7. Ponto de Ebulição	356,58℃	17. Elétrons de Valência	$6s^2$
8. Calor Latente de Fusão	2,8cal/g	18. Forma Cristalina	Romboédrica
9. Calor Específico	0,03325cal/g/℃ (20°)	19. Secção Nuclear de Choque	360 barns
10. Potencial de Ionização	10,43 eV	20. Pressão de Vapor	261,7℃

O mercúrio e seus compostos podem ser utilizados em diferentes processos industriais como na fabricação de cloro e soda, fabricação de aparelhos elétricos, lâmpadas à vapor, fungicidas, inseticidas, pigmentos, papel e instrumentos de medição. Em odontologia ainda são utilizados no preparo de amálgamas. Devido à sua poderosa ação fungicida e desinfetante foi também muito utilizado na agricultura, particularmente como desinfetante de sementes. Apesar de sua vasta aplicação, o mercúrio no Brasil apresenta seu maior consumo nos garimpos, que utilizam este na extração do ouro por meio do processo de amalgamação. A relação entre as principais aplicações de mercúrio no Brasil é apresentada no gráfico 01.

Gráfico 01: Usos de mercúrio no Brasil por segmento



(1° Workshop da Avaliação Global de Mercúrio, 2002)

3.2. Toxicidade do mercúrio

Como já colocado anteriormente, o mercúrio pode ser encontrado em sua forma elementar (Hg^0), iônica (Hg^{+1} ou Hg^{+2}) ou ainda como organometálico (metil ou dimetilmercúrio por exemplo). Estas diferentes espécies de mercúrio diferem em suas propriedades físico – químicas e principalmente as toxicológicas.

O mercúrio metálico apresenta absorção digestiva praticamente nula, mas seus vapores são rapidamente e bem absorvidos por via respiratória e inclusive através da pele (Schvartsman, 1979). Como efeitos agudos para intoxicação do mercúrio pode-se destacar o edema pulmonar, taquicardia, hemorragias gastrintestinais e agitação.

Quanto aos efeitos crônicos destacam-se principalmente os danos cerebrais (1° Workshop da Avaliação Global de Mercúrio, 2002).

Os sais de mercúrio são os potenciais agentes pela intoxicação aguda, principalmente através da ingestão do cloreto de mercúrio. Este sal tem uma ação corrosiva sobre as mucosas, produzindo lesões muito dolorosas, na boca, faringe, esôfago e estômago, e ainda apresenta uma dose letal muito baixa, estimada em 0,3 à 0,4 g para um adulto (Schvartsman, 1979).

Dentre as diferentes espécies de mercúrio, o metilmercúrio é considerado a forma mais tóxica (Environmental Health Criteria 86, 1989). Este apresenta uma grande afinidade para com o grupo tiol das proteínas, o que promove sua biomagnificação na cadeia alimentar (Fadini, 1999). Como efeitos crônicos para intoxicação do mercúrio, destacam-se os danos cerebrais; a perda da coordenação motora; alteração da fala e andar, tremores, equilíbrio; diminuição do campo visual e cegueira. Ainda apresenta característica teratogênica provocando microcefalia, danos mentais e motores (1° Workshop da Avaliação Global de Mercúrio, 2002).

3.3. Emissões naturais e antrópicas de mercúrio para atmosfera

3.3.1. Emissões naturais

As emissões naturais de mercúrio originam-se a partir de solos e vegetação, queimadas naturais de florestas, superfície de águas naturais e fontes geológicas (como atividades vulcânicas e terremotos) (OECD, 1994).

As concentrações de mercúrio em diferentes fontes naturais apresentam uma grande variação, no entanto é possível destacar os quatro principais processos que emitem mercúrio para atmosfera (OECD, 1994):

- Evaporação de depósitos geológicos minerais.
- Emissões de atividades vulcânicas.

- Fotorredução do mercúrio bivalente em águas naturais.
- Formação biológica do dimetilmercúrio.

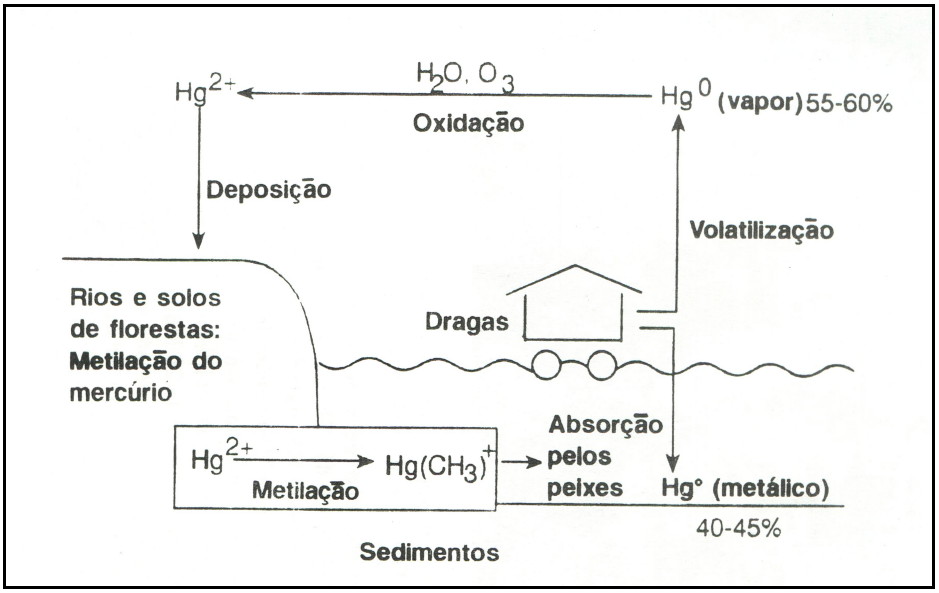
3.3.2. Emissões antrópicas

A partir de fontes antrópicas, o mercúrio pode ser liberado para atmosfera como Hg^0 (vapor), Hg^{+2}, partículas de Hg e HgO (Lacerda, 1997).

Em estudo realizado na Europa referente à emissão antrópica de mercúrio atmosférico, com base no ano de 1995 (Pacyna, 2001), o mercúrio elementar (Hg^0) é considerado a espécie com maior contribuição. Das 341,8 toneladas emitidas pela Europa neste ano, o Hg^0 contribuiu com 61%, enquanto que as espécies Hg^{+2} (mercúrio reativo) e mercúrio particulado com 32 e 7%, respectivamente.

Apesar do metilmercúrio, a mais relevante espécie tóxica do mercúrio, não estar presente na emissão atmosférica, este pode ser produzido através da atividade bacteriológica sobre o Hg^{+2} (Lacerda, 1997). Para exemplificar as transformações do mercúrio no ambiente, abaixo é representado esquematicamente o ciclo de mercúrio no garimpo de ouro em grandes rios da Amazônia (Lacerda, 1992) :

Figura 01: Ciclo do mercúrio em grandes rios da Amazônia



Conforme a classificação adotada pela U.S.EPA, as emissões antrópicas de mercúrio podem ser divididas entre emissões de fontes difusas e de fontes pontuais. As fontes difusas são caracterizadas por emissão individual limitada, mas em vários pontos, geralmente difícil de serem localizados geograficamente. Por razão de conveniência, as fontes móveis são igualmente incluídas nas fontes difusas. As fontes pontuais são associadas a uma localização geográfica definida. Elas são subdivididas entre combustão e produção industrializada (tabela 02).

Tabela 02- Lista das fontes antrópicas potenciais de mercúrio

Fontes difusas
Quebra de lâmpadas elétricas
Laboratórios
Amálgamas odontológicas
Depósitos de resíduos sólidos
Tintas
Fontes móveis (veículos movidos por gasolina ou óleo diesel)
Queimadas agrícolas
Aplicação de lodo
Fontes pontuais
Combustão
Carvão
Óleo / gás
Incineração de resíduos urbanos
Incineração de resíduos hospitalares
Incineração de lodo de estações de tratamento de esgotos
Produção Industrial
Cloro-Soda
Polpa e Papel
Instrumentos (termômetros,...)
Eletro-eletrônico
Tintas e Pigmentos
Pirometalurgia Pb, Zn, Cd, Cu
Cal
Aço e Ferro
Reciclagem de lâmpadas fluorescentes
Refinarias

(U.S.EPA,1997)

3.3.2.1. Fontes difusas

As fontes difusas representam geralmente menos de 5% do total das emissões antrópicas (Pacyna, 1996-NATO; U.S.EPA, 1997). No caso dos Estados Unidos, as emissões de fontes difusas foram estimadas como sendo originárias a 44% da quebra de lâmpadas que incluem mercúrio (tipo fluorescentes), a 33% da utilização do mercúrio nos laboratórios (instrumentos, reagentes, etc), a 21% dos amálgamas odontológicos e a 2% do depósito de resíduos sólidos. No levantamento da U.S.EPA, as emissões provenientes de fontes móveis, de tintas e de queimadas agrícolas, não foram quantificadas em razão da falta de dados.

3.3.2.2. Fontes pontuais

3.3.2.2.1. Combustão

O mercúrio existe naturalmente em pequenas concentrações nos combustíveis fósseis tais como carvão e petróleo. Por ser altamente volátil, o mercúrio é vaporizado nas temperaturas atingidas durante os processos de combustão. Os dois principais consumidores de combustíveis fósseis são as usinas termelétricas e todas as indústrias que geram diretamente sua energia a partir destes combustíveis. Por outro lado, os resíduos sólidos podem conter quantidades significativas de mercúrio que é também vaporizado durante a incineração. Embora, no Brasil, a incineração de resíduos sólidos em edificações residenciais e comerciais seja proibida desde 1979 por lei federal (portaria Minter nº 53), a incineração de resíduos hospitalares é prática comum e pode representar uma fonte significativa.

3.3.2.2.2 Produção industrial

Na produção industrial as emissões de mercúrio podem ser provenientes da utilização direta do mercúrio no processo industrial ou da presença de mercúrio numa determinada matéria-prima utilizada no processo. As indústrias de cloro-soda, de

aparelhos elétricos e de tintas pertencem à primeira categoria de emissores, pois são consumidores de mercúrio. A pirometalurgia, a produção de cal, de aço e ferro pertencem à segunda categoria, ou seja, muitos produtos utilizados no processo podem conter mercúrio.

No Brasil, a indústria de cloro-soda foi, até 1979, considerada como o maior consumidor de mercúrio, com 60% do total desse metal consumido no país (ca. 100 t ano^{-1}) (Ferreira & Appel, 1991). Naquela época, 98% das plantas utilizavam as celas de mercúrio com base da sua tecnologia de produção. A partir de 1980, um melhor controle das emissões e o surgimento de novas tecnologias de substituição permitiram uma redução significativa da utilização do mercúrio. Nas indústrias de aparelhos elétricos e eletrônicos o mercúrio é utilizado na fabricação de interruptores, sensores térmicos, placas de circuitos eletrônicos, lâmpadas fluorescentes e baterias. A pirometalurgia consiste na recuperação de metais (Cu, Pb, Zn, Cd) pela fundição com sulfetos, os quais contêm quantidades significativas de mercúrio emitidas durante a fundição.

3.4. Emissões globais de mercúrio

A partir de estimativas de diferentes autores apresentadas na tabela 03, é possível comparar a contribuição das fontes naturais e antrópicas de mercúrio atmosférico (OECD, 1994 / MAYASA, 2002):

Tabela 03 : Estimativa do fluxo global de mercúrio para atmosfera em toneladas por ano

	Emissão natural	Emissão antrópica	Total
Lindqvist et al 1984	<15.000	2000-10.000	2.000-25.000
Nriagu e Pacyna 1988, Nriagu 1989	2.500 (100-4.900)	3.560 (910-6.200)	6.060 (1.010-11.100)
Fitzgerald 1986	3.000-4.000	2.000	5.000-6.000
Lindqvist et al. 1991	3.000 (2.000-9.000)	4.500 (3.000-6.000)	7.500 (5.000-15.000)
Pirrone et al 1991	(2.200-3200)	2.199 (para 1992)	-
Porcella et al 1996	-	(2.000)	(5.000-6.000)

Ao avaliar a contribuição da emissão de mercúrio na atmosfera por diferentes países observa-se que esta não é homogênea, e a quantidade emitida não varia apenas pela diferença territorial de cada país ou o número de habitantes. Diferentes fontes apresentam diferentes contribuições para emissão de mercúrio as quais são mais ou menos significativas para cada país.

Em recente estudo realizado pelo Canada (Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001) estimou-se que sua emissão antrópica de mercúrio atmosférico para o ano de 1995 foi de 11.109 kg. Dentro dos diferentes grupos de fontes adotadas pelo Canada (fontes industriais; combustão de combustível por fontes não industriais; transporte; incineração e fontes variadas), o que apresenta maior contribuição são as fontes industriais, emitindo 6.480 kg/ano e entre todas as fontes dos diferentes grupos, a de maior contribuição são as indústrias primárias de metais base contribuindo com 4.432 kg/ano, seguido pela combustão de combustível não industrial

para utilidade elétrica (1.775 kg/ano) e incineradores de lixo doméstico (881,9 kg por ano).

O México é um grande produtor de cobre, prata, chumbo, zinco, ouro e ainda apresenta grandes reservas de mercúrio. Estes metais podem ser encontrados juntos em diferentes concentrações, desta maneira a mineração destes apresenta grande contribuição para emissão antrópica de mercúrio (Acosta y Asociados, 2001). No estudo realizado por Acosta y Asociados, para o ano de 1999, o México emitiu, a partir de fontes antrópicas, 31.293 kg de mercúrio para atmosfera. A maior contribuição para esta emissão de mercúrio é oriunda do processo de mineração e refino de ouro (11.270 kg/ano), seguido da mineração e refino de mercúrio (9.666 kg/ano) e as indústrias de álcalis e cloro (4.902 kg/ano).

De toda América do Norte os Estados Unidos contribui com a maior emissão antrópica de mercúrio para atmosfera. Segundo o relatório da Mercury Study Report to Congress (U.S.EPA,1997), os Estados Unidos apresentaram uma taxa de emissão de 158.100 kg/ano (tomando os anos de 1994/95 como base para esta estimativa). Neste mesmo relatório as fontes de emissão são divididas em fontes pontuais (com taxa de emissão de 154.700 kg/ano) e difusas (com taxa de emissão de 3.400 kg/ano). Em relação à todas as fontes analisadas, a que apresenta maior contribuição é a queima de carvão em caldeiras, por órgãos públicos ou privados, para produção de energia elétrica (taxa de emissão de 51.600 kg/ano), seguido da combustão de lixo municipal (29.600 kg/ano) e queima de carvão em caldeiras industriais (20.700 kg/ano).

Segundo Pacyna (Pacyna et al, 2001), a Europa emitiu, no ano de 1995, 341.800 quilogramas de mercúrio para atmosfera a partir de fontes antrópicas. Deste valor, a maior contribuição provêm da queima de carvão para geração de energia (26%) e da queima de carvão para aquecimento residencial (26%).

3.5. Emissões de mercúrio no Brasil (Lacerda, 1997)

No estudo realizado por Lacerda, para se estimar o total de mercúrio atmosférico foram utilizados fatores de emissão para cada setor das fontes antrópicas (tabela 04). A maioria dos fatores de emissão foram baseados a partir da situação brasileira, como por exemplo os fatores utilizados nas indústrias de álcalis e cloro, eletro-eletrônicos, tintas, resinas, na combustão de carvão e queima de biomassa. No entanto, a emissão a partir da queima de óleo foi baseada em fatores internacionais, uma vez que este produto é similar aos de outros países. Para pirometalurgia também foi utilizado um fator internacional, uma vez que este processo no Brasil não difere significantemente para outros países. Já o fator utilizado para calcular a emissão de mercúrio no processo de produção de aço e ferro, foi uma média do fator de emissão mundial. A emissão de mercúrio através da mineração do ouro (que é considerada a principal fonte de emissão de mercúrio) tem sido amplamente estudada por vários autores, desta maneira, foi possível utilizar uma compilação destes dados para realizar os cálculos de emissão de mercúrio.

Algumas fontes potenciais de mercúrio não foram incluídas, como por exemplo a incineração de lixo urbano, combustão de gás em aterros e incineração de lixo hospitalar, devido à dificuldade em se quantificar estas fontes. A U.S.EPA, com um estudo similar (Mercury Study Report to Congress – 1997) considerou relevante estas fontes quantificando-as em relação à porcentagem total de mercúrio emitido pelo Estados Unidos em: 18,7% para incineração de lixo urbano; 0,1% para combustão de gás em aterros e 10,1% para incineração de lixo hospitalar. No entanto, nos cabe lembrar que as fontes de emissão antrópica de mercúrio e seu grau de importância são característicos a realidade de cada país. Apesar destas fontes não serem incluídas neste trabalho, os autores do mesmo acreditam terem incluído a maioria das fontes significantes de emissão de mercúrio para atmosfera no Brasil.

Abaixo estão listados os resultados obtidos para as emissões antrópicas de mercúrio no Brasil para diferentes setores:

Tabela 04: Emissão de mercúrio atmosférico no Brasil - fontes industriais e mineração de ouro

Setor		*Parâmetros de Produção e Consumo*	*Parâmetros de emissão para a atmosfera*	*Emissão ($t.ano^{-1}$)*	*% do total*
Produção de cloro		25,7 $tHg.ano^{-1}$	45%	11,65	10,1
Produção de KOH		125 $gHg.t^{-1}KOH$	45%	0,37	0,3
Tintas e Pigmentos		34,3 $tHg.ano^{-1}$	1%	0,34	0,3
Eletro-Eletrônico		9,1 $tHg.ano^{-1}$	0,2%	0,02	<0,1
Combustão	Carvão	27,2 x 10^9 $Mj.ano^{-1}$	0,13 $ugHg.Mj^{-1}$	0,004	<0,1
	Óleo	28,3 x $10^9$$Mj.ano^{-1}$	0,07-0,6 $ugHg.Mj^{-1}$	0,01	<0,1
	Biomassa	4,8 x $10^6$$Mj.ano^{-1}$	0,01-0,05 $g.t^{-1}$	0,12	0,1
Pirometalurgia	Chumbo	62.023 $t.ano^{-1}$	2-4 $gHg.t.Pb^{-1}$	0,19	3,9
	Zinco	163.000 $t.ano^{-1}$	8-45 $gHg.t.Zn^{-1}$	4,30	
	Cádmio	197 $t.ano^{-1}$	8-45 $gHg.t.Cd^{-1}$	0,05	
Produção de aço e ferro		15 x 10^7 $t.ano^{-1}$	0,04-0,12 $gHg.t^{-1}$	12	10,4
Queimadas		11.100 $km^2.ano^{-1}$	7,8 $gHg.ha^{-1}$	8,7	7,5
Garimpos de ouro		87 $t.Au.ano^{-1}$	0,92 $tHg.tAu^{-1}$	77,9	67,3
Total		-	-	115,7	100

(Lacerda, 1997)

Dos setores apresentados, observou-se que as queimadas são quarto setor com maior contribuição para emissão de mercúrio (7,5%). Apesar da quantidade de mercúrio na vegetação natural ser muito pequena, a grande área queimada anualmente no Brasil (principalmente na Amazônia), faz que este setor tenha uma contribuição significante.

Com a terceira maior contribuição para emissão de mercúrio (10,1%), a produção de cloro (a partir de 1980) tem diminuído sua emissão devido à substituição de tecnologia para produção de cloro sem utilização de mercúrio.

O setor “Produção de aço e ferro” (10,4%), apresenta uma grande variação na emissão de mercúrio para atmosfera, no entanto observa-se que existe um aumento nesta emissão quando sucata de metal é utilizada.

Apesar dos três setores apresentados anteriormente serem significantes para emissão de mercúrio, a somatória dos três não se aproxima do maior setor de emissão antrópica de mercúrio no Brasil, a mineração de ouro (67,3%), que utiliza a amalgamação como o maior processo de produção de ouro desde a década de 70.

Dados de emissão de mercúrio apresentados por outros países nos mostram que a produção de energia através da queima de combustível fóssil é a maior fonte de emissão para este elemento. Conforme a U.S.EPA (Mercury Study Report to Congress – 1997), a queima de combustível fóssil pelas indústrias e para geração de energia elétrica totalizam 50,7% das emissões antrópicas nos Estados Unidos. No Brasil esta realidade não existe, uma vez que a produção de energia se faz principalmente através das hidroelétricas, no entanto temos a substituição deste problema pela mineração de ouro com as mesmas proporções.

Lacerda, considera que o Brasil tem testemunhado uma mudança nas fontes antrópicas de mercúrio, levando a um aumento de sua emissão. Isto ocorre devido a alguns fatores como por exemplo o controle pela legislação, que se faz apenas para fontes pontuais como as empresas de produção de cloro, que se localizam em regiões industrializadas onde a fiscalização é mais forte. No entanto, a emissão pela mineração de ouro ocorre principalmente na região da Amazônia (de difícil monitoramento), onde um controle inadequado poderá resultar em um impacto negativo e inesperado para o meio - ambiente.

4. Metodologia

4.1. Área de estudo

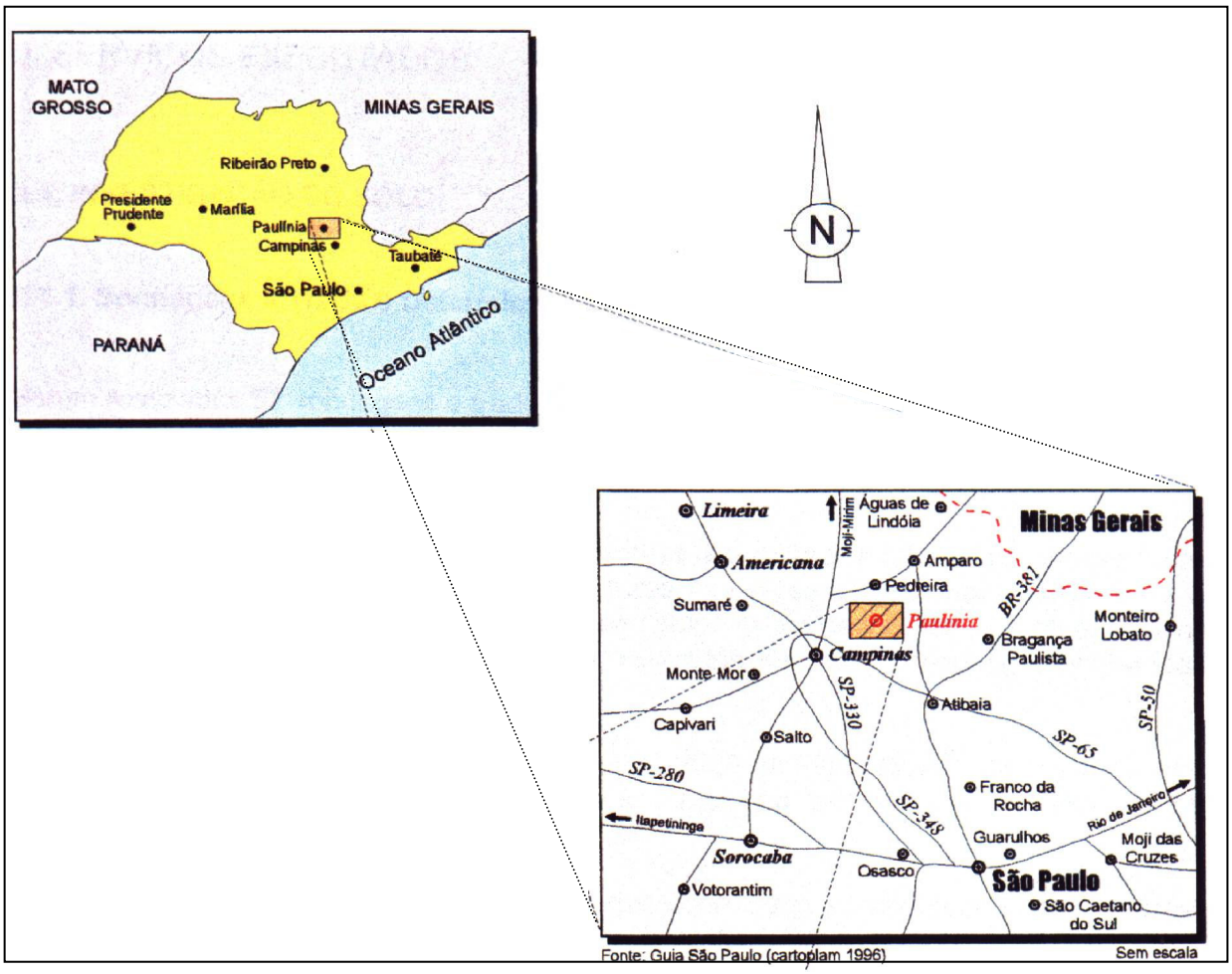
Localizada a nordeste do Estado de São Paulo, Paulínia, antes chamada de Estação José Paulino, foi distrito de Campinas emancipando-se a 29/02/1964.

Dentro de um raio de 200 km a partir de Paulínia, situam-se cidades como São Paulo (capital do Estado), Santos, Cubatão, Campinas, Limeira, Americana, São Carlos, Piracicaba e Rio Claro, que são responsáveis por uma importante parte do produto nacional bruto. Além de fazer parte de uma região com grande desenvolvimento econômico, demográfico e industrial, Paulínia ainda se encontra próxima a grandes rodovias do Estado, como a Rodovia D. Pedro I, Via Anhanguera e Rodovia dos Bandeirantes (figura 02).

Além de sua localização privilegiada, após a implantação de um grande pólo industrial ela teve seu desenvolvimento acelerado, tanto urbano como industrial.

Atualmente, Paulínia possui 51.326 habitantes (censo IBGE 2.000) com aproximadamente 25 indústrias do ramo químico/petroquímico, em destaque: Rhodia S.A., Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobrás), Du Pont do Brasil S.A., Akzo Nobel LTDA, além de indústrias do ramo de fertilizantes, metalurgia, microeletrônica, laboratórios de análises, entre outros.

Figura 02- Localização da região de estudo



4.2. Levantamento das fontes antrópicas de mercúrio atmosférico

A relação das fontes antrópicas de mercúrio existentes em Paulínia foram obtidas utilizando a classificação adotada pela U.S.EPA (tabela 02) em confronto com as informações levantadas junto à CETESB, que mantêm um escritório em Paulínia exclusivamente para o atendimento do município, a Secretaria de Meio Ambiente e a Secretaria da Indústria e Comércio da prefeitura do município. Com estas entidades foi possível obter informações como: relação das indústrias existentes no município; fontes poluidoras; aterros municipais; incineradores; destinação do lixo urbano.

4.3. Quantificação do mercúrio emitido pelas fontes antrópicas

Após inventariar as fontes antrópicas de mercúrio existentes em Paulínia, elaborou-se o esquema das relações do mercúrio com o objetivo de visualizar de forma mais precisa a dinâmica do mercúrio para o município.

Com o conhecimento das fontes antrópicas e o esquema das relações do mercúrio, foi possível determinar quais informações seriam necessárias para calcular a quantidade de mercúrio emitido a partir de fontes antrópicas em Paulínia, como por exemplo a quantidade de mercúrio utilizado diretamente num processo específico ou a quantidade de matéria-prima utilizada num processo específico que contem este metal. Para o levantamento destas informações, utilizou-se de visitas técnicas, envio de questionários e dados da literatura.

Para o cálculo da emissão antrópica de mercúrio, foi aplicado um fator de emissão de Hg para as diversas fontes antrópicas, o qual varia para cada fonte e em função de vários parâmetros. O fator de emissão utilizado para cada fonte foi escolhido buscando aquele que mais se aproximasse da realidade da área de estudo.

De todas as fontes apresentadas na tabela 02, algumas não foram quantificadas pois não se encontraram na área de estudo, apresentaram valores insignificantes, ou não foram analisadas pela falta de dados.

5. Resultados e discussão

5.1. Fontes antrópicas de emissão atmosférica de mercúrio em Paulínia

Utilizando por base a relação das fontes antrópicas de emissão de mercúrio determinadas pela U.S.EPA (tabela 02) em confronto com as informações obtidas pela CETESB, Secretaria da Indústria e Comércio e Secretaria do Meio Ambiente do município de Paulínia, foi possível determinar as fontes antrópicas de emissão de mercúrio no município:

Tabela 05: Fontes antrópicas de emissão atmosférica de mercúrio em Paulínia

Fontes difusas
F01 - Quebra de lâmpadas elétricas
F02 – Laboratórios
F03 - Amálgamas odontológicas
F04 - Depósitos de resíduos sólidos
F05 – Tintas
F06 - Fontes móveis (veículos movidos por gasolina ou óleo diesel)
F07 - Queimadas agrícolas
Fontes pontuais
Combustão
F08 - Óleo / gás
F09 - Incineração de resíduos hospitalares
Produção Industrial
F10 - Eletro-eletrônico
F11 - Reciclagem de resíduos com mercúrio e lâmpadas fluorescentes
F12 - Refinarias

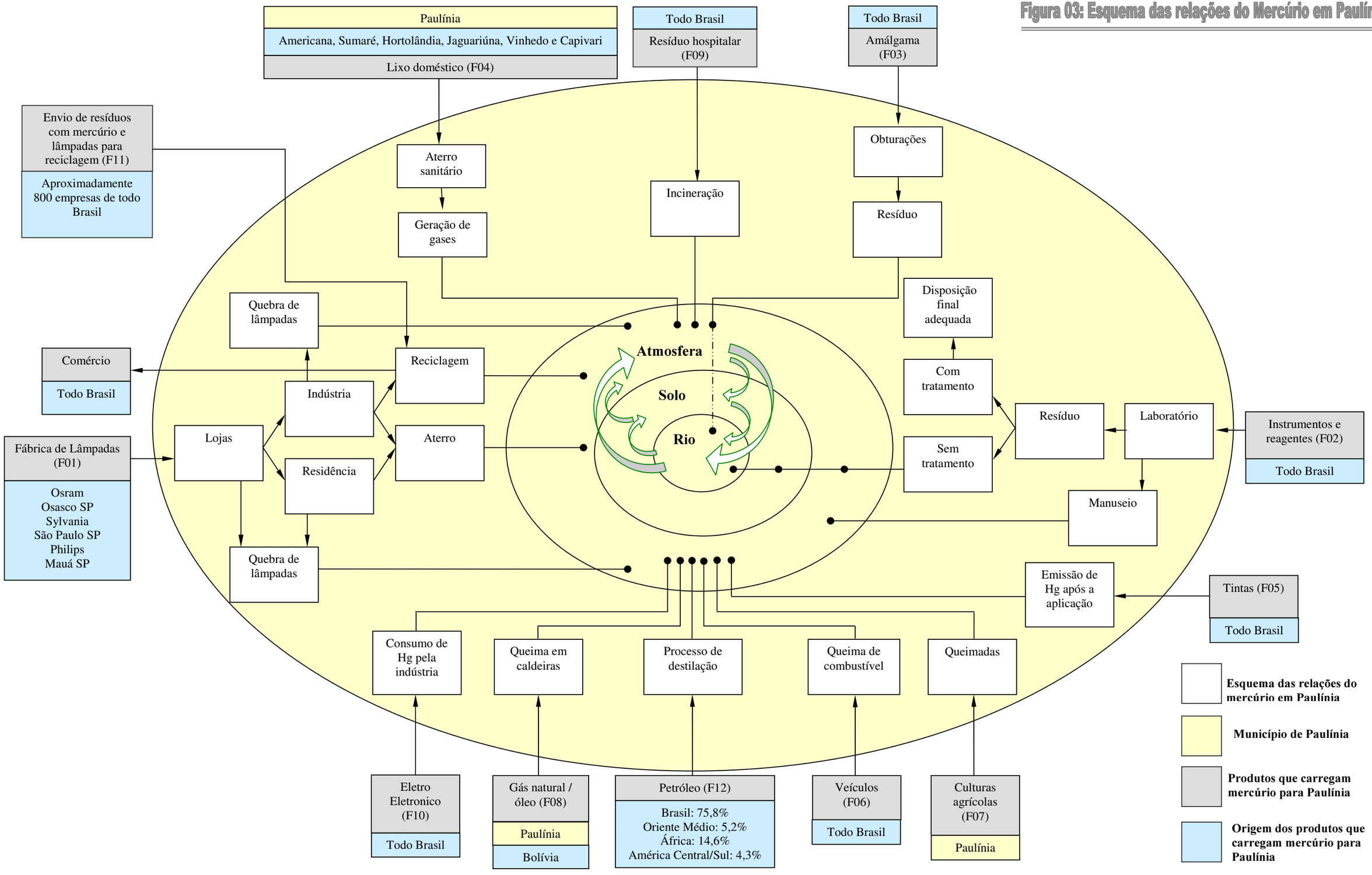
A partir das fontes antrópicas de emissão de mercúrio atmosférico em Paulínia, foi possível descrever o esquema das relações do mercúrio, buscando verificar todas as fontes externas que transportam mercúrio para dentro do município e todos os processos que ocorrem no município e liberam mercúrio para o ambiente. Desta forma pode-se conhecer mais detalhadamente a dinâmica deste elemento na área de estudo e identificar quais informações serão necessárias para o cálculo das emissões antrópicas de mercúrio atmosférico em Paulínia.

A utilização do esquema das relações do mercúrio para o cálculo das emissões antrópicas pode ser exemplificada com a emissão a partir do aterro sanitário de Paulínia, pois, a partir do esquema das relações do mercúrio, foi possível conhecer todos os municípios que enviam lixo para o aterro de Paulínia, o que afeta no volume de

lixo recebido pelo aterro, no volume de gás gerado por este e proporcionalmente na quantidade de mercúrio emitido pelo gás oriundo da decomposição do lixo.

No esquema apresentado a seguir, as fontes de mercúrio estão identificadas de F01 à F12 no início de cada fluxo.

Figura 03: Esquema das relações do Mercúrio em Paulínia



5.2. Cálculo das emissões antrópicas de mercúrio atmosférico em Paulínia

5.2.1. Quebra de lâmpadas elétricas

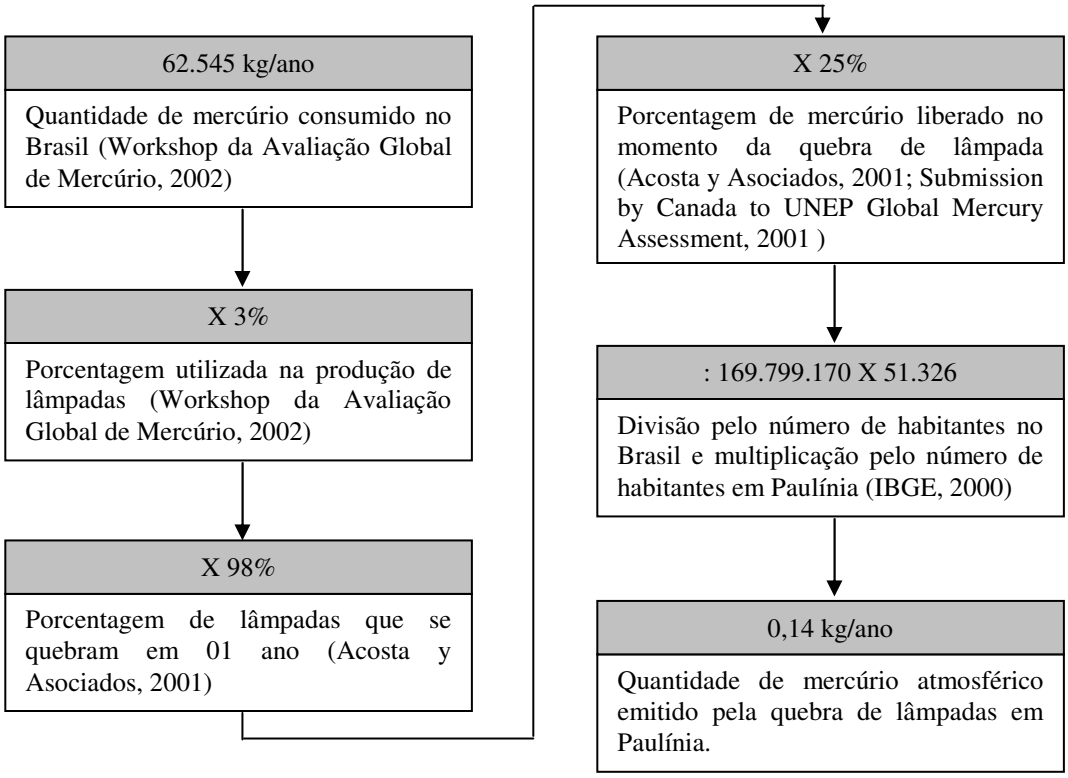
Conforme o NEMA (NEMA, 2001) a concentração de mercúrio nas lâmpadas, em média, é de 11,6 mg, quantidade esta que vem sendo reduzida com o passar dos anos. A quebra de lâmpadas de mercúrio é uma fonte de emissão percentualmente pouco significativa, conforme demonstrado pelos inventários de emissão antrópica de mercúrio de países como Estados Unidos, Canadá e México. Para estes países, a emissão de mercúrio oriunda de quebra de lâmpadas foi respectivamente 3.400 kg (2,2% de todo inventário nos Estados Unidos), 84,3 kg (0,76% de todo inventário no Canada) e 229 kg (0,73% de todo inventário no México).

Os países citados anteriormente utilizaram diferentes fatores de emissão para calcular a emissão de mercúrio a partir de quebra de lâmpadas. Para os Estados Unidos, a U.S.EPA considera que 6,6% do mercúrio da lâmpada é emitido para atmosfera no momento de sua quebra. Já o Canada e México consideram que no momento da quebra da lâmpada 25% do mercúrio é emitido para a atmosfera. Para se estimar o volume de lâmpadas quebradas no prazo de um ano, a U.S.EPA considera que todas as lâmpadas enviadas para o aterro se quebram durante o transporte e o México considera que 98% de todas as lâmpadas produzidas se quebram no prazo de um ano.

Neste trabalho, utilizou-se do fator de emissão adotado pelo Canada e México, pois estes se baseiam em estudos mais recentes (para o ano de 2000), enquanto que o fator da U.S.EPA se baseia em estudos realizados em 1993. Também foi utilizada a consideração de que 98% das lâmpadas produzidas se quebram dentro de um ano, uma vez que este é um valor razoável tendo em vista que o volume de lâmpadas produzidas é proporcional a demanda para reposição das lâmpadas queimadas, as quais são (exceto as recicladas) enviadas para o aterro, se quebrando durante o transporte. Neste cálculo, não foram consideradas as lâmpadas que são destinadas para reciclagem (as quais não vão emitir mercúrio para atmosfera pela sua quebra, pois

o mercúrio é reaproveitado) e as lâmpadas importadas, pois não foi possível levantar dados referentes a estas variáveis, no entanto acredita-se que são fatores que não influenciarão significativamente no resultado. O cálculo da emissão antrópica de mercúrio a partir de quebra de lâmpadas é apresentado no fluxo abaixo:

Fluxograma 01: Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da quebra de lâmpadas



5.2.2. Laboratórios

Os laboratórios utilizam compostos e instrumentos que contêm mercúrio os quais através do manuseio podem emitir este para atmosfera. As estimativas de emissão de mercúrio atmosférico realizado para o Canada (Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001), México (Acosta y Asociados, 2001), Europa (Pacyna et al, 2001) e Brasil (Lacerda, 1997) não apresentam estimativas quanto a emissão antrópica de mercúrio atmosférico pelos laboratórios. No inventário realizado para os Estados Unidos (U.S.EPA, 1997), os laboratórios aparecem com uma contribuição (com base no

ano de 1994) de 1.100 kg (0,7% do total emitido pelos Estados Unidos). Neste trabalho, a U.S.EPA utiliza um fator de emissão de 1973, considerando um alto grau de incerteza para os resultados obtidos.

Em Paulínia, segundo informações obtidas na Secretaria da Indústria e Comércio do município, existe apenas um laboratório de análise, sendo que possivelmente existam outros alocados dentro de empresas.

Devido à pequena contribuição dos laboratórios nas emissões atmosféricas de mercúrio, a dificuldade em obter informações necessárias e a existência de apenas um fator de emissão com alto grau de incerteza, esta fonte não foi estimada neste trabalho.

5.2.3. Amálgamas odontológicos

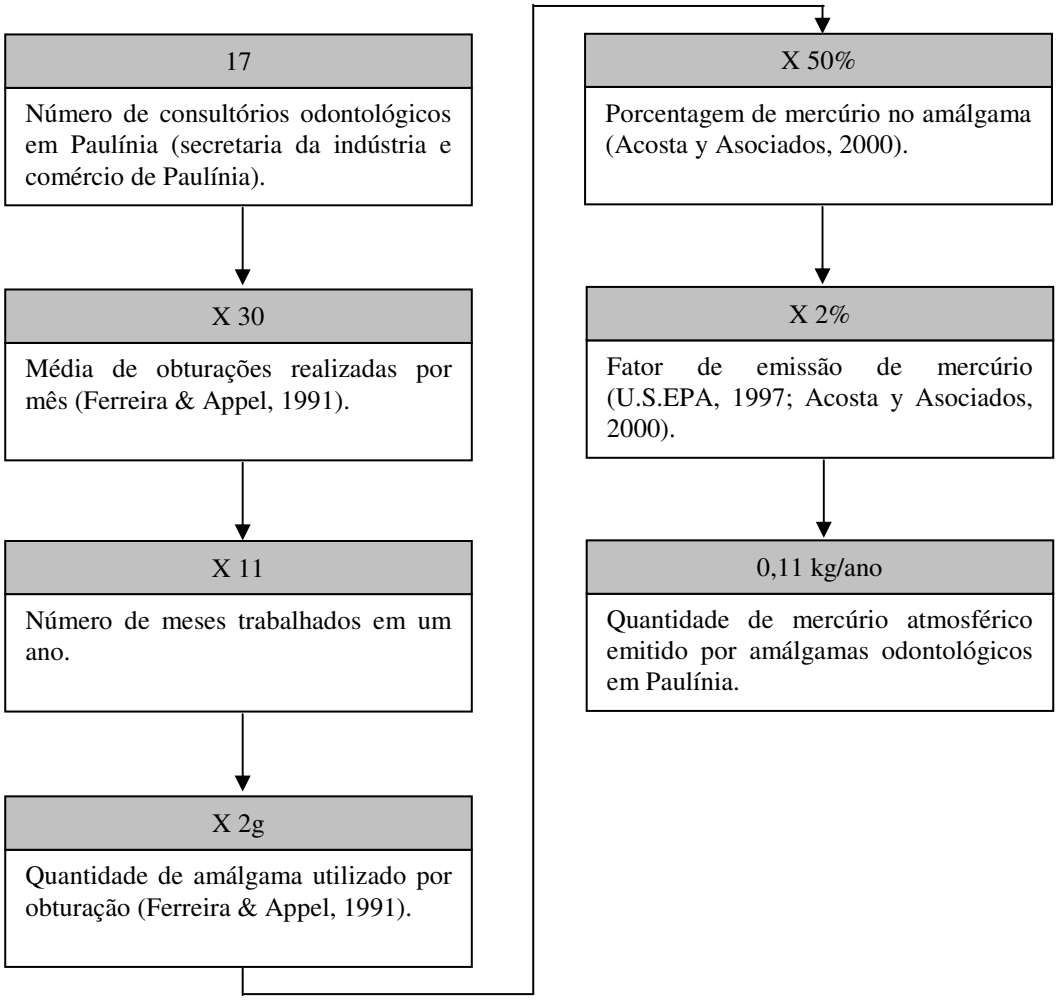
Os amálgamas odontológicos apresentam em média 50% de mercúrio que pode ser emitido durante seu processo de preparação, uma vez que os dentistas manipulam o mercúrio metálico em seus consultórios, e pelos resíduos gerados das obturações (Acosta y Asociados, 2001).

Os inventários de emissão antrópica de mercúrio atmosférico realizados para o Canadá, México e Estados Unidos, apresentaram uma contribuição de emissão de mercúrio, a partir de amálgamas odontológicos, de respectivamente: 25,1 kg; 378 kg; 700 kg (que corresponde à 0,7% de todo inventário nos Estados Unidos). O fator de emissão adotado por Acosta y Asociados no inventário realizado para o México foi o mesmo utilizado pela U.S.EPA para o inventário dos Estados Unidos, que é de 2% de emissão de mercúrio para atmosfera em relação à todo mercúrio utilizado na preparação de amálgamas.

Em estudo realizado no Brasil referente a fontes e usos de mercúrio (Ferreira & Appel, 1991), determinou-se que 70% dos dentistas utilizam amálgamas com mercúrio e fazem em média 30 obturações por mês utilizando 2 g de amálgama por obturação. Utilizando-se destes dados, em conjunto com o número de consultórios dentários

presentes em Paulínia e aplicando o fator de emissão utilizado pela U.S.EPA (nos Estados Unidos) e por Acosta y Asociados (no México), foi possível calcular a emissão antrópica de mercúrio atmosférico para esta fonte, apresentado no fluxograma abaixo:

Fluxograma 02:Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir de amálgamas odontológicos



5.2.4. Depósitos de resíduos sólidos

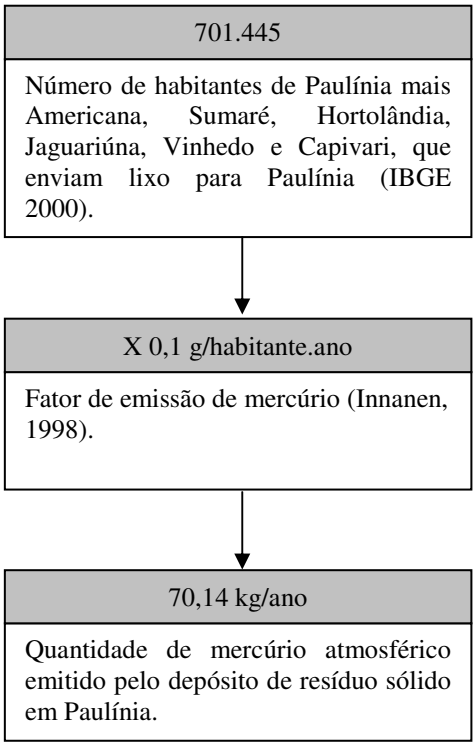
Vários produtos que contêm mercúrio podem ser encontrados no lixo urbano, como lâmpadas de mercúrio, termômetros entre outros. O lixo urbano enviado para o aterro sanitário é recoberto com terra, e os gases gerados com a decomposição deste são liberados para atmosfera através de drenos dispostos em espaços definidos. O gás

gerado na decomposição do lixo apresenta uma pequena concentração de mercúrio, oriundo dos produtos que contêm mercúrio e são descartados no lixo.

A concentração de mercúrio em gás de aterros sanitários apresenta uma variação em relação a característica do lixo, que está relacionado aos hábitos de consumo de cada país. Desta maneira observamos diferentes fatores de emissão para diferentes países, como por exemplo nos Estados Unidos onde à concentração de mercúrio em gases de aterro foi estimada em $2{,}9 \times 10^{-4}$ ppmv (U.S.EPA, 1997) (considerando as CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão, corresponde a uma concentração de 2,6 ng/m^3), enquanto que no Canada foi estimado em 10 ng/m^3 (Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001).

O aterro de Paulínia recebe lixo doméstico não apenas do município, mas também de outras 06 cidades (Americana, Sumaré, Hortolândia, Jaguariúna, Vinhedo e Capivari). Apesar deste aterro apresentar uma estrutura adequada para o tratamento de lixo atendendo a todas as exigências da CETESB, não foi possível obter dados referente ao volume de gás gerado nem dados suficientes para calcular este volume de gás, uma vez que não existe nem uma exigência legal para este controle, e nem é uma prática comum este ser realizado pelos aterros sanitários. Desta maneira, o cálculo para estimativa de mercúrio desta fonte foi realizado considerando o fator de emissão de 0,1 g de mercúrio emitido por habitante por ano (Innanen, 1998), utilizado por Innanen em 1998 para estimar a quantidade de mercúrio antrópico emitido para atmosfera a partir de aterros sanitários em Ontario. Este fator é oriundo de um trabalho de Lindqvist (Lindqvist, 1991) que o determinou para estimativa de emissão antrópica de mercúrio a partir de aterros sanitários na Suécia em 1991.

Fluxograma 03:Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir do depósito de resíduos sólidos



5.2.5. Tintas

Alguns compostos de mercúrio apresentam característica de biocidas e quando adicionado na composição de tintas podem controlar o crescimento bacteriano. Para este fim quatro compostos de mercúrio foram registrados: acetato de fenilmercúrio; acetato de propil mercúrio; dodecenilsuccinate de difenil mercúrio; oleato de fenilmercúrio. Estes compostos podem ser emitidos para a atmosfera durante a aplicação da tinta e algumas informações limitadas ainda sugerem que estes poderiam ser emitidos até 7 anos após o processo de aplicação (U.S.EPA, 1997).

Segundo a U.S.EPA (U.S.EPA, 1997), nos Estados Unidos o mercúrio foi completamente eliminado das tintas em 1992. No Canada, o mercúrio, que era utilizado nas tintas também para controlar o crescimento bacteriano, foi eliminado em 1998 (Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001).

Segundo informações do SAC (Serviço de Atendimento ao Consumidor) das tintas Coral, o mercúrio não é mais utilizado, pelo menos por este fabricante, na composição das tintas no Brasil.

Na relação de indústrias, obtidas através da secretaria da indústria e comércio de Paulínia, não existe fabricante de tintas no município, desta maneira a contribuição das tintas para emissão atmosférica seria através da utilização de tintas com compostos de mercúrio.

Devido à dificuldade em se estimar o volume de tintas que contêm mercúrio e são utilizadas em Paulínia, a falta de fator de emissão para esta fonte, e acreditando que a contribuição desta fonte não é significativa, pois países como Estados Unidos e Canada já eliminaram o mercúrio das tintas e no Brasil pelo menos um fabricante confirmou a não utilização deste, esta fonte não foi estimada neste trabalho.

5.2.6. Fontes móveis

São consideradas fontes móveis todos os veículos automotores que queimam combustível fóssil. Segundo a U.S.EPA, em 1983 um estudo estimou um fator de emissão de mercúrio, para veículos movidos à gasolina ou diesel, de $1{,}3 \times 10^{-3}$ mg/km. No entanto, este fator pode ser questionado pois foi baseado em valores de 1977, quando os automóveis não utilizavam conversores catalíticos, e não se conhece o efeito do conversor para emissão atmosférica de mercúrio. Desta maneira, a própria EPA cita este fator e não o utiliza para estimativa desta fonte (U.S.EPA, 1997).

Não foi possível encontrar na literatura nenhum outro fator de emissão de mercúrio para veículos automotores, nem qualquer estimativa de emissão, desta maneira, utilizou-se deste único fator para se estimar a emissão de mercúrio para esta fonte.

Para aplicar o fator da EPA citado anteriormente, é necessário primeiro conhecer a frota de veículos existente em Paulínia. Esta informação foi obtida através da

Emplasa – Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo S.A. sendo apresentada na tabela 06:

Tabela 06: Frota de veículos em Paulínia

Tipo de Veículo	*Frota de Veículos de Paulínia para o ano de 2000*
Automóveis	14.730
Ônibus	176
Caminhão	2.652
Motocicleta	2.381
Caminhonete	2.272
Outros (máquinas agrícolas)	15
Total	22.226

Para o cálculo da estimativa de emissão de mercúrio a partir de fontes móveis considerou-se:

- Veículos movidos à diesel: Todos os ônibus, caminhões, máquinas agrícolas e 20% das caminhonetas (Negri, 2002).
- Veículos movidos à gasolina: 80% dos automóveis (considerando os outros 20% movidos a álcool), todas as motocicletas e 80% das caminhonetes (Negri, 2002).

O cálculo da emissão de mercúrio a partir de veículos movidos a diesel e a gasolina pode ser resumido na tabela 07:

Tabela 07: Estimativa de emissão de mercúrio a partir de veículos automotores

Tipo de Veículo	*Frota de Paulínia*	*Uso (km / ano) (Negri, 2002).*	*Fator de emissão* (U.S.EPA, 1997)	*Quantidade emitida por ano (g / ano)*
Ônibus	176	80000	$1,3x10^{-3}$mg/km	18
Caminhão	2.652	80000	$1,3x10^{-3}$mg/km	276
Outros (máquinas grícolas)	15	80000	$1,3x10^{-3}$mg/km	2
Caminhonete (20%)	454	80000	$1,3x10^{-3}$mg/km	47
Automóveis (80%)	11.784	11858	$1,3x10^{-3}$mg/km	182
Motocicletas	2.381	5200	$1,3x10^{-3}$mg/km	16
Caminhonete (80%)	1.818	11858	$1,3x10^{-3}$mg/km	28
			Total Emitido:	569 g/ano

Nesta estimativa não foi considerado o efeito do catalisador quanto à redução da emissão de mercúrio, uma vez que não existem estudos sobre a influência do catalisador na emissão de mercúrio para a atmosfera, e a quantidade de veículos visitantes em Paulínia. Ressalta-se também, que o fator utilizado foi o fator da U.S.EPA, sendo que este deve ter sido desenvolvido com base no combustível Americano, o que possivelmente apresenta concentrações de mercúrio diferente do combustível Brasileiro.

5.2.7. Queimadas agrícolas

Devido à pequena concentração de mercúrio presente na vegetação, as queimadas agrícolas também são consideradas uma potencial fonte de emissão de

mercúrio para atmosfera. Segundo Lacerda (Lacerda, 1997), as queimadas agrícolas correspondem a quarta principal fonte de emissão no Brasil, devido, principalmente, as queimadas na Amazônia.

Em estudo realizado pela U.S.EPA (U.S.EPA, 1997), as queimadas das plantações de cana, prática comum que facilita o corte da cana, é uma potencial fonte de emissão de mercúrio, com um fator de emissão estimado em 0,2 g de mercúrio emitido para atmosfera para cada hectare queimado. Em um estudo similar, Lacerda (Lacerda, 1997) utilizou um fator de 7,8 g de mercúrio para cada hectare de vegetação tropical queimada.

Há mais de 10 anos a EMBRAPA realiza o monitoramento por satélite das queimadas no Brasil em parceria com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), com base em dados dos satélites NOAA/AVHRR. No entanto, os dados publicados não são por município e sim por estado, e apresentam apenas o número de focos de fogo detectado. Desta maneira não foi possível calcular a emissão de mercúrio, pois os fatores de emissão encontrados para esta fonte necessitam ser multiplicados pelo número de hectares queimados, o qual não foi possível obter.

Considerando que, segundo a EMBRAPA (EMBRAPA, 2001), a região Sudeste apresentou redução em focos de incêndio de 28,2% e que as queimadas em Paulínia foram proibidas através da lei municipal 1952/95, acredita-se que o volume de queimadas em Paulínia não seja significativo e não estimar esta fonte não irá influenciar significativamente no resultado deste trabalho.

5.2.8. Combustão de óleo/gás

O mercúrio se apresenta em pequenas concentrações no petróleo e gás natural, que depende principalmente da localização geológica e varia aproximadamente entre 0,01 ppb e 10 ppm (massa/massa) (Wilhelm, 2000). Desta maneira a queima de gás natural e frações destiladas de petróleo, prática comum em usinas termelétricas e caldeiras industriais, são potenciais fontes de emissão de mercúrio.

Em inventário das emissões antrópicas de mercúrio atmosférico para diferentes países pode-se notar uma grande diferença entre os fatores de emissão utilizados para estimativa da combustão de óleo. Possivelmente esta diferença exista devido à grande variação da concentração de mercúrio nestes produtos. Na tabela 06 é possível notar a diferença destes fatores para diferentes estimativas

Tabela 08: Comparação entre diferentes estimativas de emissão de mercúrio a partir de queima de óleo

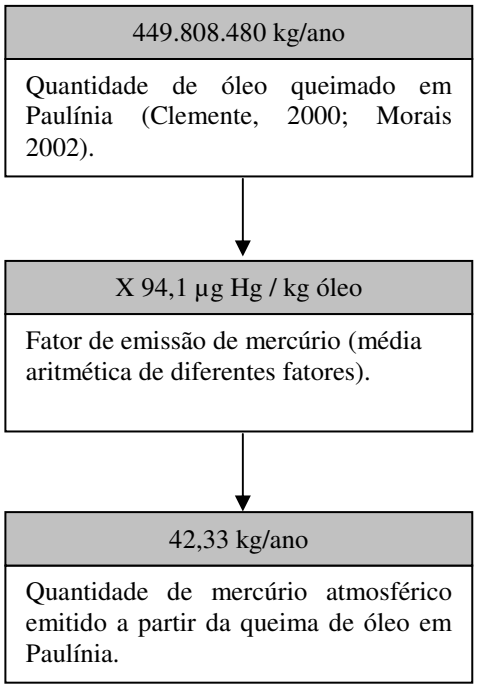
Área de estudo	Fator de emissão	Fator de emissão (mesma unidade*)
Brasil (Lacerda, 1997)	0,07 a 0,6 µg Hg / MJ óleo	2,9 à 25,2 µg Hg / kg
México (Acosta y Asociados, 2001)	0,004 ton Hg / MMt óleo	4 µg Hg / kg
	0,010 ton Hg / MMt diesel	10 µg Hg / kg
Canadá (Pai, 2000)	4,2 µg Hg / l óleo	4,15 µg Hg / kg
Estados Unidos (Pai, 2000)	8,4 µg Hg / l óleo	8,30 µg Hg / kg
Estados Unidos (U.S.EPA, 1997)	2,9 a 3,0 kg Hg/ 10^{15}J óleo	122,0 à 126,2 µg Hg / kg
Ontário – Canadá (Innanen, 1998)	4,1 x 10^{-4} kg Hg / kl óleo	410 µg Hg / kg
	5,0 x 10^{-5} kg Hg / kl diesel	49,4 µg Hg / kg

* Para converter os fatores de emissão para mesma unidade foi considerado o poder calorífico de um óleo combustível tipo 4A, com poder calorífico de 10.050 kcal / kg de óleo e densidade de 1,012 (CBC indústrias pesadas S.A.).

Para o fator de emissão de mercúrio a partir da queima de gás natural foi possível encontrar apenas uma única referência em inventário realizado pelo México (Acosta y Asociados, 2001), com um valor de 5 µg Hg / m^3.

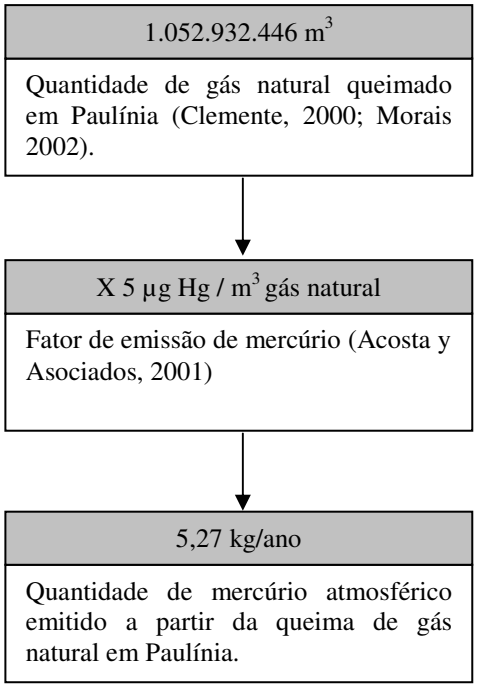
Considerando a grande variação no fator de emissão para a queima de óleo utilizado em diferentes inventários, a variação da concentração de mercúrio para óleos de diferentes localidades e a falta de estudos referente à concentração de mercúrio em óleo no Brasil, optou-se por realizar uma média aritmética de todos os fatores de emissão obtidos em diferentes literaturas (apresentados na tabela 06), para ser utilizado para calcular a emissão de mercúrio atmosférico a partir da queima de óleo, conforme apresentado no fluxograma 04.

Fluxograma 04:Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da queima de óleo



Para calcular a quantidade de mercúrio emitido para atmosfera a partir da queima de gás natural foi utilizado o fator de emissão utilizado em inventário realizado pelo México (Acosta y Asociados, 2001), conforme demonstrado no fluxograma abaixo:

Fluxograma 05:Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da queima de gás natural



Os dados de queima de combustível para Paulínia foram obtidos de duas diferentes dissertações de mestrado, sendo que a de Moraes, (Moraes, 2002), apresentou alguns dados mais atualizados que Clemente (Clemente, 2000), devido a data de elaboração dos projetos de mestrado. Com a comparação destes valores foi possível notar que houve uma considerável substituição, por parte das indústrias, do óleo combustível por gás natural. Esta substituição apresenta uma característica benéfica quanto a emissão antrópica de mercúrio para atmosfera, uma vez que a quantidade de mercúrio presente no gás natural é muito menor que a presente no óleo combustível, fato este que pode ser observado ao se comparar os fatores de emissão para estes dois produtos (fluxogramas 04 e 05).

5.2.9. Incineração de resíduo hospitalar (resíduos de serviços de saúde)

Segundo resolução do CONAMA (CONAMA 283, 2001) resíduos de serviços de saúde são:

- Aqueles provenientes de qualquer unidade que execute atividades de natureza médico-assistencial humana ou animal;
- Aqueles provenientes de centros de pesquisa, desenvolvimento ou experimentação na área de farmacologia e saúde;
- Medicamentos e imunoterápicos vencidos ou deteriorados;
- Aqueles provenientes de necrotérios, funerárias e serviços de medicina legal;
- Aqueles provenientes de barreiras sanitárias.

Esta mesma resolução (CONAMA 283, 2001) ainda estabelece exigências para o adequado gerenciamento destes resíduos, sendo a incineração uma prática comum de tratamento nestes casos. Devido a estes resíduos apresentarem produtos que contêm mercúrio, como termômetros, antisépticos entre outros, a incineração destes é uma comprovada fonte de emissão de mercúrio para atmosfera.

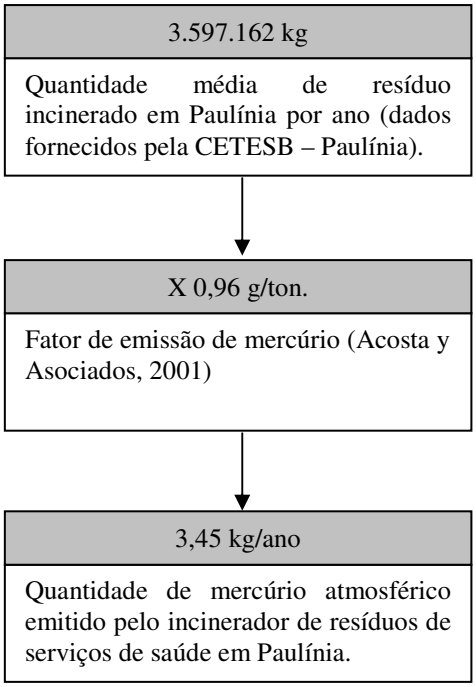
Segundo a U.S.EPA (U.S.EPA, 1997), os Estados Unidos emitiram para atmosfera 16.000 kg de mercúrio proveniente de incineração de resíduos de serviço de saúde, o que correspondeu a 10,1% de toda a estimativa de emissão para o ano de 1995. No entanto algumas diretrizes implementadas pela EPA garantem que esta emissão será reduzida a 90% em referência aos valores de 1995. Possivelmente a implementação de equipamentos de controle de poluição poderiam garantir o atendimento deste objetivo.

Em diferentes literaturas foi possível identificar diferentes fatores de emissão de mercúrio para incineração de resíduos de serviço de saúde. Isto possivelmente ocorre devido a diferentes características destes resíduos para diferentes regiões e pela utilização de diferentes equipamentos de controle de poluição que seriam responsáveis em diminuir a emissão de mercúrio para atmosfera. Desta maneira em inventários mais

antigos nota-se fatores de emissão mais altos, pois possivelmente no período de elaboração do fator de emissão os equipamentos de controle de poluição, por apresentarem menor tecnologia, fossem menos eficientes. Como por exemplo podemos destacar o fator de emissão da EPA de 1993 utilizado por Prasad Pai (Pai, 2000) de 18g / ton, enquanto que em inventário de emissões atmosféricas de mercúrio no México (Acosta y Asociados, 2001) o fator utilizado foi de 0,96g / ton.

No município de Paulínia foi identificado apenas um incinerador de resíduos de serviços de saúde. Para estimar a quantidade de mercúrio emitido por esta fonte, foi utilizado o mesmo fator de emissão utilizado pelo México, pois este fator foi considerado mais atualizado em relação a outros fatores da literatura, e o volume médio de resíduo incinerado por ano.

Fluxograma 06:Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da incineração de resíduos de serviços de saúde



5.2.10. Indústria de eletro-eletrônicos

Devido sua excelente capacidade como condutor elétrico, o mercúrio é comumente utilizado pelas indústrias eletroeletrônicas em componentes ou nos processos de fabricação. Desta maneira estas indústrias também são potenciais fontes de emissão de mercúrio para a atmosfera.

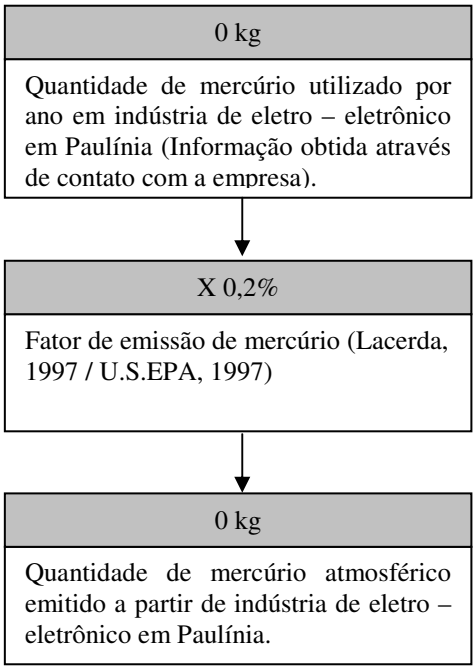
Segundo a EPA (U.S.EPA, 1997), para o ano de 1995 os Estados Unidos emitiram 340 kg de mercúrio para atmosfera, oriundos das indústrias eletroeletrônicas, o que correspondeu a 0,2% de toda sua emissão antrópica de mercúrio atmosférico para este ano. Apesar da pequena contribuição desta fonte, a EPA ainda considera que pode ter superestimado este valor, pois os processos e equipamentos de controle de poluição podem ter evoluído consideravelmente desde 1973, data em que o fator de emissão utilizado nesta estimativa foi calculado.

Em estimativa da emissão antrópica de mercúrio atmosférico para o Brasil (Lacerda, 1997), as indústrias de eletro-eletrônicos contribuiram com apenas 0,02 ton / ano, o que correspondeu a menos de 0,1% de todo inventário.

Apesar das estimativas realizadas pela EPA (para os Estados Unidos), e por Lacerda (para o Brasil) terem utilizado fatores de emissão de diferentes fontes, estes fatores são idênticos e consideram que 0,2% do mercúrio utilizado por estas indústrias são emitidos para atmosfera.

Para o cálculo da emissão antrópica de mercúrio atmosférico oriundo da indústria de eletro-eletrônico em Paulínia, foi adotado o mesmo fator de emissão já utilizado pelo Brasil e Estados Unidos, uma vez que não foi possível encontrar outro fator de emissão para esta fonte. No entanto o fator de emissão não influenciou neste cálculo, uma vez que segundo informações obtidas na própria empresa, esta não utiliza mercúrio em nenhum de seus processos de fabricação. Desta maneira este fonte não apresenta emissão de mercúrio atmosférico em Paulínia.

Fluxograma 07:Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da indústria de eletro - eletrônico



5.2.11. Reciclagem de resíduos com mercúrio e lâmpadas fluorescentes

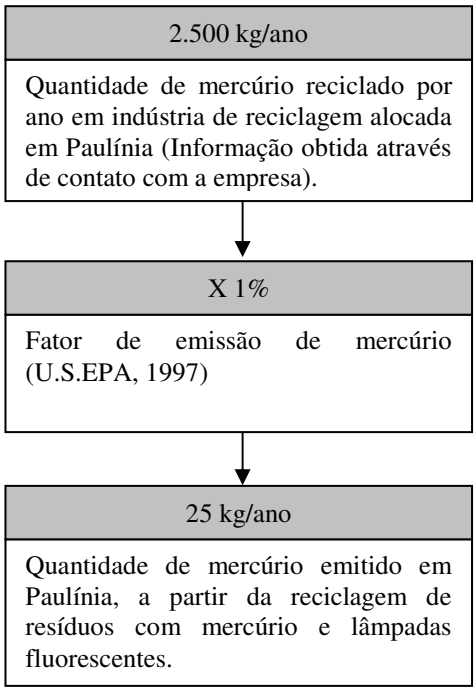
A reciclagem de lâmpadas tem se tornado uma prática comum para redução da quantidade de mercúrio emitido para o meio ambiente. Esta reciclagem consiste na quebra da lâmpada para extrair o pó presente no bulbo, que contêm a maior concentração de mercúrio. Esta quebra é realizada em um sistema à vácuo que aspira os vapores da lâmpada juntamente com o pó e o vidro os quais são separados e o ar restante é encaminhado para um filtro de carvão ativado, para remover possíveis vapores de mercúrio antes de ser emitido para atmosfera (U.S.EPA, 1997).

A recuperação do mercúrio é realizada através do aquecimento do material quebrado, para vaporizar o mercúrio, seguido de um resfriamento que irá condensar o mercúrio em sua forma elementar Hg^0 (U.S.EPA, 1997).

No Brasil este processo de reciclagem também é utilizado para extrair mercúrio de outros resíduos, como os resíduos de indústrias de álcalis e cloro.

De toda bibliografia consultada, apenas a U.S.EPA (U.S.EPA, 1997) apresentou fator de emissão para esta fonte, a qual considera que apenas 1% do mercúrio que entra no processo de reciclagem é emitido para atmosfera.

Fluxograma 08:Cálculo da emissão antrópica de Hg atmosférico a partir da reciclagem de resíduos com mercúrio e lâmpadas fluorescentes



5.2.12. Refinarias

O mercúrio presente no petróleo pode ser emitido para atmosfera não só pela sua queima, mas também durante o refino principalmente no processo de separação, que consiste na produção das diferentes frações do petróleo através de processos de destilação (U.S.EPA, 1997).

Devido à falta de informações, a EPA não estimou a contribuição desta fonte nas emissões antrópicas de mercúrio atmosférico em seu relatório “Mercury Study Report to Congress”.

Em estimativa realizada pelo Canadá para o ano de 1995 (Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001), o refino do petróleo contribuiu

com a emissão de 233,6 kg/ano de mercúrio para atmosfera, o que corresponde a aproximadamente 2,1% de todo o inventário. Já em estimativa realizado pelo México para o ano de 1999 (Acosta y Asociados, 2001), a contribuição do refino de petróleo foi um pouco mais significativa quando comparada aos valores obtidos pelo Canadá, 680 kg/ano, mas em termos percentuais em relação a todo inventário os valores são semelhantes, 2,2%.

No relatório da estimativa de emissões antrópicas de mercúrio atmosférico realizada pelo Canadá não é apresentado o fator de emissão utilizado, e na mesma estimativa realizada pelo México o cálculo para estimar a emissão de mercúrio a partir de refino do petróleo não é claro.

Desta maneira, devido à falta de fatores de emissão, não foi possível estimar esta fonte. No entanto, considerando que:

- A emissão de mercúrio em refinarias poderia ocorrer durante o processo de destilação do petróleo, conforme já mencionado anteriormente, e as torres de destilação são vedadas, impedindo vazamentos, (principalmente devido à motivos de segurança) levando a transferência do mercúrio para as diferentes frações do petróleo (não sendo enviado para a atmosfera);
- A contribuição desta fonte de emissão em outros inventários se mostrou pouco significativa,

Acredita-se que, apesar de Paulínia apresentar uma grande refinaria alocada no município, não estimar esta fonte não irá influenciar significativamente no resultado deste trabalho, lembrando que a maior contribuição da refinaria quanto à emissão de mercúrio para atmosfera está relacionada à queima de óleo e gás, a qual já foi considerada no cálculo realizado no item 5.2.8 “Combustão de óleo e gás”.

5.3. Incerteza

Na tabela abaixo, é comparada a metodologia utilizada pela U.S.EPA e o grau de incerteza obtido, com a metodologia utilizada neste trabalho e seu respectivo grau de incerteza. O grau de incerteza utilizado pela U.S.EPA (extraído do relatório “Mercury Study Report to Congress” - 12/97), considera a incerteza média para valores com variação de ± 25% e alta para valores com variação de ± 50%. Para efeito comparativo, utilizou-se o mesmo critério de pontuação do grau de incerteza adotado pela U.S.EPA.

Tabela 09 – Comparação de metodologia e grau de incerteza das emissões antrópicas de mercúrio

Fontes Difusas :		
Fontes	***Metodologia Utilizada pela U.S.EPA (12/97)***	***Metodologia aplicada neste trabalho***
F01 - Quebra de Lâmpadas Elétricas	Análise de dados (National Electrical Manufactures Association ; Truesdale et al., 1993)	Consumo de mercúrio pelos fabricantes de lâmpadas no Brasil, multiplicado por fator de emissão seguido de uma distribuição proporcional pelo número de habitantes em Paulínia.
	Incerteza: Alta	**Incerteza: Média**
F02 – Laboratório	Julgamento da engenharia (Anderson, 1973 ; Bureau of Mines, 1992 ; Plachy, 96)	Não estimado - Informações insuficientes
	Incerteza: Alta	**Incerteza: Não se aplica**
F03 – Amálgamas Odontológicos	Julgamento da engenharia (Perwak, 1981 ; Plachy, 1997)	Número de consultórios multiplicado por: -Média de obturações por ano; -Quantidade de Hg em cada obturação; -Fator de emissão de mercúrio.
	Incerteza: Alta	**Incerteza:Média**
F04 - Depósitos de Resíduos Sólidos	Análise de dados (Myers, 1996 ; U.S.EPA 1995c)	Número de habitantes que enviam lixo para Paulínia multiplicado por fator de emissão.
	Incerteza: Alta	**Incerteza: Média**
F05 – Tintas	O mercúrio foi elimidado das tintas em 1991, não sendo calculado sua emissão	Não estimado - Informações insuficientes
	Incerteza: Não se aplica	**Incerteza: Não se aplica**
F06 – Fontes Móveis	Não realizado – informações insuficientes	Estimativa do número de veículos multiplicado por: quilometragem média por ano e fator de emissão.
	Incerteza: Não se aplica	**Incerteza: Alta**
F07 - Queimadas Agrícolas	Não realizado – informações insuficientes	Não estimado - Informações insuficientes
	Incerteza: Não se aplica	**Incerteza: Não se aplica**

Fontes Pontuais		
Combustão	***Metodologia Utilizada pela U.S.EPA (12/97)***	***Metodologia Aplicada neste trabalho***
F08 - Óleo / Gás (termelétricas; caldeiras industriais)	Análise de dados; Balanço de massa	Quantidade de óleo / gás queimado em Paulínia, multiplicado pela média de diferentes fatores de emissão.
	Incerteza: Média para termelétricas; Alta p/ as demais	**Incerteza: Média**
F09 - Incineração de resíduo hospitalar	Análise de dados	Quantidade de resíduo incinerado multiplicado por fator de emissão.
	Incerteza: Média	**Incerteza: Média**
Produção Industrial	***Metodologia Utilizada pela U.S.EPA (12/97)***	***Metodologia Aplicada neste trabalho***
F10 - Eletro-eletrônicos	Julgamento da engenharia	Quantidade de mercúrio utilizado por indústria de eletro-eletrônico, multiplicado por fator de emissão.
	Incerteza: Alta	**Incerteza: Média**
F11 - Reciclagem de lâmpadas fluorescentes	Análise de dados e balanço de massa	Quantidade de mercúrio reciclado por ano, multiplicado por fator de emissão.
	Incerteza: N.A	**Incerteza: Média**
F12 – Refinarias	Não realizado – informações insuficientes	Não estimado - Informações insuficientes
	Incerteza: N.A	**Incerteza: Não se aplica**

5.4. Resultados Finais

O resultado de toda emissão antrópica de mercúrio atmosférico em Paulínia, dividido por fontes de emissão é apresentado na tabela 10:

Tabela 10: Quantidade de mercúrio emitido para atmosfera em Paulínia por diversas fontes (para o ano de 2.000)

Fontes antrópicas de mercúrio atmosférico em Paulínia		**Quantidade emitida kg/ano**	**%**
Fontes difusas	F01 – Quebra de lâmpadas elétricas	0,14	0,09%
	F02 – Laboratórios	Não estimado	-
	F03 – Amálgamas odontológicos	0,11	0,07%
	F04 – Depósito de resíduos sólidos	70,14	47,71%
	F05 – Tintas	Não estimado	-
	F06 – Fontes móveis (veículos à gasolina ou óleo diesel)	0,569	0,39%
	F07 – Queimadas agrícolas	Não estimado	-
Fontes pontuais	*Combustão:*		
	F08 – Óleo / gás	42,33 e 5,27	28,8% e 3,59%
	F09 – Incineração de resíduos hospitalares	3,45	2,35%
	Produção industrial:		
	F10 – Eletro-eletrônico	0	0%
	F11 – Reciclagem de resíduos com mercúrio e lâmpadas fluorescentes	25	17%
	F12 – Refinarias	Não estimado	-
Total :		***147 kg/ano***	***100%***

5.5. Discussão dos resultados

Em inventário das emissões antrópicas de mercúrio para atmosfera no Brasil, realizado por Lacerda (Lacerda, 1997), observa-se que as maiores fontes de emissão são aquelas que utilizam mercúrio diretamente em algum processo, como por exemplo as indústrias de álcalis e cloro, que teve a emissão estimada em 11,65 ton/ano (10,1% de todo o inventário) e a mineração de ouro com emissão estimada em 77,9 ton/ano (67,3% de todo o inventário).

Sendo estas fontes facilmente identificáveis, por utilizarem diretamente o elemento mercúrio nestes processos, e a toxicidade deste ser bem conhecida, houve uma grande preocupação em se desenvolver formas de controle para minimizar a emissão a partir destas fontes.

Por outro lado, fontes de emissão onde o mercúrio não aparece explicitamente, mas se encontra em pequenas concentrações na composição de diferentes produtos, são mais difíceis de se identificar, passando desapercebidas nos últimos anos. No entanto, conforme observado em inventários de diferentes regiões como Estados Unidos (U.S.EPA, 1997), Canadá (Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001) e Europa (Pacyna et al, 2001), estas fontes muitas vezes são as que mais contribuem para emissão de mercúrio para a atmosfera.

Em Paulínia esta realidade não foi diferente. A emissão de mercúrio para fonte onde este aparece explicitamente não foi a mais significativa, como demonstrado com a reciclagem de resíduos com mercúrio e lâmpadas fluorescentes (F11), que contribuiu com apenas 17% do inventário, enquanto que a queima de combustível fóssil (F06 e F08) e o aterro sanitário (F04) contribuíram com respectivamente 32,78 e 47,71%.

Ao considerar que Paulínia representa apenas 0,03% da população brasileira e emite uma quantidade de mercúrio para atmosfera proporcional à 14% da emissão de todas as indústrias de álcalis e cloro no Brasil (1° Workshop da Avaliação Global de

Mercúrio, 2002), que trabalham com grandes volumes de mercúrio, podemos afirmar que apesar de Paulínia não apresentar indústrias que trabalham diretamente com mercúrio, com exceção da empresa de reciclagem de lâmpadas, ela apresentou uma considerável emissão.

Outro comparativo que pode ser feito, mas com muita cautela, é em relação a média de emissão de mercúrio por pessoa por ano para diferentes países, conforme demonstrado na tabela 11:

Tabela 11: Média da emissão de mercúrio para diferentes países

Localidade	**Emissão por pessoa / ano**
Estados Unidos (U.S. EPA, 1997)	0,55 g
Alemanha (U.S. EPA, 1997)	0,75 g
Polônia (U.S. EPA, 1997)	0,88 g
Inglaterra (U.S. EPA, 1997)	0,90 g
Média na Europa (U.S. EPA, 1997)	1,2 g
Paulínia (Este trabalho)	2,92 g

É importante lembrar que esta comparação deve ser analisada com muito cuidado, pois este valor, para diferentes países, considera desde regiões rurais às industrializadas, enquanto que Paulínia apresenta na sua maior parte regiões industrializadas, com um volume de empresas por habitante atípico quando comparado com qualquer outro país.

Em recente estudo intitulado: “Influência do Pólo Industrial sobre a concentração de Mercúrio Atmosférico na Região de Paulínia (SP)” (Michelazzo e Fostier, 2003) foi avaliada a concentração de mercúrio gasoso total na atmosfera em Paulínia, a qual se

apresentou entre 1,2 a 15,3 ng m^{-3}. Este trabalho demonstra que estes valores se assemelham a valores de regiões que apresentam maior proximidade a fontes antrópicas de mercúrio, como por exemplo em região da França próxima (<4 km) a uma planta de cloro-soda, onde os valores para a concentração de mercúrio se apresentaram acima da média global para áreas não contaminadas com muitos picos acima de 10 ng m^{-3} e concentração máxima de 45,9 ng m^{-3}. Os valores obtidos por Michelazzo também foram comparados à áreas não contaminadas se apresentando acima da média global, que segundo diferentes autores varia de 1 a 5 ng m^{-3}, confirmando a influência das fontes antrópicas sobre as concentrações de mercúrio na atmosfera da região de Paulínia.

6. Conclusão

Paulínia, apesar de ser um município de pequeno porte, devido ao seu acelerado desenvolvimento industrial se mostrou capaz de contribuir consideravelmente para emissão de mercúrio para atmosfera, levantando uma necessidade em se focalizar a preocupação com a emissão de mercúrio não apenas para as atividades que utilizam diretamente este elemento em seus processos, mas também em grandes centros industrializados, os quais podem estar gerando uma grande contribuição na emissão de mercúrio para atmosfera de forma desapercebida.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Aplicação de um modelo de dispersão de poluentes para o elemento mercúrio em Paulínia.
- Desenvolver fatores de emissão nacionais para estimar com maior precisão a emissão antrópica de mercúrio para atmosfera no Brasil.
- Analisar a concentração de mercúrio em diferentes tipos de petróleo, gás e gasolina, pois existem poucos dados para retratar de forma precisa qual a concentração de mercúrio em diferentes combustíveis e para petróleos extraídos de diferentes regiões.
- Desenvolver um fator de emissão para estimar a quantidade de mercúrio emitida a partir de fontes móveis, pois se encontrou apenas um único fator já desatualizado, que não considerou a influência do catalisador do veículo quanto à emissão de mercúrio para a atmosfera.

8. Referências Bibliográficas

1° Workshop da Avaliação Global de Mercúrio, 20-21 de fevereiro de 2002, São Paulo – SP.

Acosta y Associados (2001). Preliminary Atmospheric Emissions Inventory of Mercury in Mexico. http://www.chem.unep.ch/mercury/gov-sub/sub79govatt1.pdf acessado em 06/08/2002.

CBC Indústrias Pesadas S.A. Boletim Técnico de Produtos.

Censo IBGE 2000. www.IBGE.org.br.

Clemente, Daniela de Amorim (2000). Estudo do impacto ambiental das fontes industriais de poluição do ar no município de Paulínia – SP empregando o modelo ISCST3. Dissertação de mestrado – F.E.Q. UNICAMP. Pg. 92.

EMBRAPA (2001). Balanço do monitoramento orbital das queimadas no Brasil em 2001. pg. 23.

Environmental Health Criteria 86 (1989). Mercury – Environmental Aspects. World Health Organization, pp 9-25.

Fadini, P.S. (1999). Comportamento biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro (AM). Tese de Doutorado – I.Q. UNICAMP. pg. 8.

Ferreira R.C.H., Appel L.E. (1991). Fontes e usos de mercúrio no Brasil. Rio de Janeiro. CETEM/CNPQ. pg. 15.

Innanen S. (1998). The ratio of anthropogenic to natural mercury release in Ontario: Three emission scenarios. The science of the total environment. 213: 25 – 32.

Lacerda L.D. e Marins R.V. (1997). Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: the impact of gold minig. J. Geochem. Exploration, 58:223-229.

Lacerda, L.D. e Salomons W. (1992). Mercúrio na Amazônia: uma bomba relógio química? Rio de Janeiro. CETEM/CNPQ. pg. 12.

Lindqvist O, guest editor. Mercury in the environment. Water Air Soil Pollut 1991:55.

Mason R.P., Fitzgeraldo W.F. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury – Anthropogenic Influences. Geochimica et cosmochimica Acta. 58(15): 3191 – 3198.

MAYASA (2002). Documento informativo para la evaluación mundial del mercurio. Pg. 19.

Michelazzo P.A.M., Fostier A.H. (2003). Influência do pólo industrial sobre a concentração de mercúrio atmosférico na região de Paulínia (SP). Exame de Qualificação de Mestrado – I.Q. UNICAMP.

Morais, Jorge Augusto Dáron (2002). Estudo do Impacto Ambiental na Utilização do Gás Natural em Substituição ao Óleo Combustível nas Fontes Industriais no Município de Paulínia – SP, Empregando o Modelo ISCST3. Dissertação de mestrado – F.E.Q. UNICAMP.

Negri, Jean Cesari (2002). Modelo Preditivo da Emissão e Dispersão do NO_x Gerado em Usinas Termoelétricas com Instrumento de Análise de Inserção e Capacidade de Suporte Regional da Qualidade do Ar. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Pg 105-108.

NEMA – National Electrical Manufacturers Association. Fluorescent Lamps and the Environment (2001). Pg. 09. www.nema.org.

Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) (1994). Risk Reduction Monograph N°4: Mercury, Background and national Experience with Reducing Risk. Paris. OECD/GD. pg. 37-38.

Pacyna E.G., Pacyna J.M., Pirrone N. (2001). European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. Atmospheric Environment 35: 2987-2996.

Pacyna J.M. (1996). Emission inventories of atmospheric mercury from anthropogenic sources. In: Global and Regional Mercury Cycles, NATO Advanced Science Institute Serie, Eds R. Edinghaus, W. Bayens, e O. Vasiliev. Novosibersk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, pp. 161-177.

Pai P., Niemi D., Powers B. (2000). A North American inventory of anthropogenic mercury emissions. Fuel Processing Technology. 65-66: 101-115.

Pirrone, N (2000). Mercury research in Europe: towards the preparation of the New EU Air Quality Directive. In: 11th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment (J. Nriagu, Editor), University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, MI . CD-ROM, Contribution #1010.

Portaria MINTER nº53, de 01 de março de 1979.

Ramel C. (1996). SCOPE Project: Evaluation of the role and distribution of mercury on ecosystem with special emphasis on tropical regions. In: Global and Regional Mercury Cycles, NATO Advanced Science Institute Serie, Eds R. Edinghaus, W. Bayens, e O. Vasiliev. Novosibersk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, pp. 505-513.

Resolução SMA 13 (1999).

Ruben, S.(1967). Manual de elementos químicos, Editora Edgard Blücher ltda, s/p.

SAC Serviço de Atendimento ao Consumidor – Tintas Coral

Schroeder W. H. e Munthe J. (1998). Atmospheric mercury- an overview. Atmospheric Environment, 32: 809-822.

Schvartsman, S. (1979). Intoxicações Agudas. 2ª edição. Editora Sarvier S/A. pg.282-287.

Secretaria da Indústria e Comércio de Paulínia.

Submission by Canada to UNEP global mercury assessment (2001).

U.S. EPA. (1997) Mercury Study Report to Congress. Volume II: an inventory of anthropogenic mercury emission in the United States. EPA-452/R-97-004.

Wilhelm M., Bloom N. (2000). Mercury in petroleum. Fuel Processing Technology. 63: 1-27.