

EMISSÃO DE MERCÚRIO PARA A ATMOSFERA PELA QUEIMA DE GÁS NATURAL NO BRASIL

Luiz Drude de Lacerda*

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 24020-007 Niterói - RJ; Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição, 3207, 60165-081 Fortaleza - CE, Brasil

Angelo Francisco dos Santos

Petrobrás Gás & Energia, Av. República do Chile, 65, 20031-912 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Rozane Valente Marins

Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição, 3207, 60165-081 Fortaleza - CE, Brasil

Recebido em 23/2/06; aceito em 16/5/06; publicado na web em 26/9/06

MERCURY EMISSIONS TO THE ATMOSPHERE FROM NATURAL GAS BURNING IN BRAZIL. Increasing natural gas use in Brazil triggered a discussion of its role as a Hg source. We show that Hg emissions to the atmosphere from fossil fuel combustion for power generation in Brazil contribute with 6.2% (4.2 t yr^{-1}) to the total anthropogenic Hg atmospheric emissions, with coal combustion and biomass burning as major sources. Natural gas contributes with 0.04 t yr^{-1} , mostly from electricity generation (88%) and industrial uses (7.6%). Preliminary results on Hg concentrations in natural gas suggest that a large fraction of it is trapped during refining and transport, which may create Hg point sources between extraction and consumption.

Keywords: mercury; natural gas; atmospheric emissions.

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um elemento presente naturalmente na crosta terrestre, na água, na biota e na atmosfera. Dentre as diferentes formas químicas do Hg, a espécie de distribuição mais ampla é o Hg^0 (vapor), predominante na atmosfera, o Hg^{2+} , forma dominante em águas naturais e o metilHg, que é a forma de maior importância ambiental devido a sua elevada toxicidade para organismos superiores, particularmente mamíferos. O metilHg é, em sua maior parte, produzido biologicamente por bactérias, como um mecanismo natural de detoxificação. Nos mamíferos, o metilHg acumula-se preferencialmente no sistema nervoso central devido à sua afinidade com aminoácidos, abundantes neste sistema, levando à disfunção neural e, eventualmente, à paralisia e morte. Quando assimilado, 95% da dose oral é absorvido pelo intestino para a corrente sanguínea, e para que 50% da dose ingerida seja excretada são necessários cerca de 70 dias. Desta forma, ocorre uma acumulação de Hg no organismo ao longo do tempo, mesmo com exposição relativamente baixa. A principal via de exposição humana ao metilHg é a ingestão de peixes, particularmente os carnívoros. Outras vias, como absorção cutânea, ingestão de água e outros alimentos, são possíveis, porém desprezíveis em relação à exposição através do consumo de peixes contaminados^{1,2}.

A metilação bacteriana do Hg ocorre através da atuação enzimática sobre a espécie Hg^{2+} . Esta espécie é a forma dominante de Hg presente na deposição atmosférica úmida e seca. Esta espécie é resultante da oxidação do Hg^0 presente na atmosfera pela ação do oxigênio e ozônio, embora uma pequena fração possa ter sido emitida diretamente para a atmosfera sob esta forma. Portanto, a emissão de Hg^0 por fontes antrópicas pode resultar indiretamente em um incremento da deposição de Hg^{2+} , aumentando sua disponibilidade para a metilação bacteriana²⁻⁶. Assim, é fundamental para a avaliação do risco potencial do Hg, a determinação das emissões antrópicas deste elemento, mesmo quando na forma de Hg^0 , forma

dominante emitida pela queima de combustíveis fósseis e de biomassa. Dentre estes combustíveis, o gás natural, cuja utilização vem aumentando exponencialmente devido a sua abundância, baixo custo e pequeno impacto ambiental associado à sua utilização quando comparado aos outros combustíveis fósseis, vem sendo alvo de intensas especulações sobre sua importância como fonte potencial de Hg para o meio ambiente, uma vez que mesmo apresentando concentrações baixas deste metal, as imensas quantidades de gás natural queimadas anualmente poderiam representar uma emissão significativa de mercúrio⁷.

No presente trabalho foi realizada, através do uso de fatores de emissão, uma estimativa da emissão de Hg pela queima de gás natural, a fim de caracterizar ou não esta fonte como significativa para as emissões totais de Hg para a atmosfera no Brasil.

EMISSÕES DE MERCÚRIO PARA A ATMOSFERA

Embora muito variáveis, as diferentes estimativas de emissões de Hg para a atmosfera global sugerem um total de cerca de 6.000 t ano^{-1} , sendo cerca de 2.000 t ano^{-1} correspondentes à volatilização natural do Hg presente nos oceanos. Cerca de 1.000 t ano^{-1} correspondem à re-emissão de superfícies terrestres e 3.000 t ano^{-1} às emissões antrópicas. Dentre as principais fontes antrópicas encontram-se as indústrias química e eletro-eletrônica e a queima de combustíveis fósseis. Em nível global, a queima de combustíveis fósseis emite para a atmosfera cerca de 1.500 t ano^{-1} . Deste total, cerca de 300 t ano^{-1} são emitidas pela geração de energia elétrica e 1.200 t ano^{-1} por outros usos industriais. Atualmente, a queima de combustíveis fósseis é a principal fonte antrópica de Hg para a atmosfera em nível global⁸⁻¹¹.

Vários estudos têm sido realizados visando avaliar quantitativamente a emissão de Hg pela queima de combustíveis fósseis e biomassa. Nriagu e Pacyna⁸ publicaram, pela primeira vez no fim da década de 1980, um inventário global das emissões de Hg e outros metais pesados por atividades antrópicas, entre elas a queima de combustíveis, sem entretanto, especificarem as emissões oriundas do gás natural. Pirrone *et al.*^{12,13}, por ex., mostraram que a

*e-mail: pgcmt@labomar.ufc.br

geração de energia através da queima de combustíveis fósseis é responsável por 60% das emissões antrópicas de Hg para a atmosfera em nível global. Nos Estados Unidos, principal contribuinte desta emissão, cerca de 53% (84 t ano⁻¹) da emissão atmosférica total de Hg é proveniente da queima de combustíveis fósseis. Deste total, cerca de 73 t ano⁻¹ (87%) é proveniente da queima de carvão, 11 t ano⁻¹ (13%) da queima de óleo combustível e cerca de 0,01 t ano⁻¹ (~0,1%) oriundo da queima de gás natural. Na mesma escala, a contribuição devida à quebra de lâmpadas fluorescentes, por ex., é de 1,5 t ano⁻¹ (0,9% da emissão total) e aquela originada em preparação de obturações dentárias de 0,7 t ano⁻¹ (0,4%)¹⁴.

No Brasil, as emissões de Hg por fontes antrópicas têm sido objeto de inventários desde 1995^{7,15-17}. A maior parte destes inventários é apenas local¹⁸⁻²⁰ ou por setor específico de atividade industrial ou fonte^{16,18,21}, o que dificulta um planejamento ambiental adequado baseado em cenários prováveis da evolução das emissões de contaminantes por estas fontes. Entretanto, os inventários existentes são suficientemente consistentes para hierarquizar de forma confiável a participação relativa de cada fonte na emissão total de Hg. A Tabela 1 sintetiza as estimativas da emissão de Hg para a atmosfera no Brasil por diferentes fontes antrópicas. As estimativas de emissão apresentadas mostram que, apesar da grande diminuição da atividade garimpeira na Amazônia nos últimos anos, esta fonte ainda responde pela maior emissão de Hg para a atmosfera²¹⁻²³. O garimpo de ouro responde por cerca de 30% das emissões totais de Hg para a atmosfera (cerca de 20 t ano⁻¹), seguido pela indústria de cloro-soda que emite cerca de 17 t ano⁻¹ (25%). É interessante ressaltar que estas duas fontes principais de emissão de Hg para a atmosfera, garimpo de ouro e indústria de cloro-soda, usam o Hg como fator integrante de seus processos de produção. Portanto, tornam-se relativamente fáceis de monitorar e mesmo de substituir o Hg em seu processo e/ou recuperar parte significativa do Hg empregado para reutilização e/ou comercialização. Assim, a substituição das células de Hg na indústria de cloro-soda por tecnologias limpas e a diminuição da atividade garimpeira, bem como a introdução de retortas e capelas no processo de purificação do ouro, resultaram em um decréscimo significativo das emissões, de mais de 50%, quando comparadas aos inventários publicados para a última década do século passado¹⁵⁻¹⁷.

Tabela 1. Emissão média de Hg para a atmosfera, estimada para diferentes fontes no Brasil, relativa ao período 1998-2002

Fonte/Setor	Emissão (t ano)	Emissão (%)	Ref.
Garimpo de ouro	20 ¹	29,7	7, 15, 17
Cloro-soda	17 ²	25,2	7, 13, 14, 15
Aço e Ferro	12 ²	17,8	14, 15
Queimadas na Amazônia	8,7 ³	12,9	16
Pirometalurgia	4,5 ²	6,7	14, 15
Geração de energia	4,2 ⁴	6,2	5
Outras fontes	~1,0 ⁵	1,5	14, 18
Total	67,4	100	

1. Últimas estimativas relativas à produção de ouro pelo garimpo para os anos de 1999 a 2003^{19,20}; fator de emissão²¹ de 1,32 kgHg kgAu⁻¹. 2. Estimativas baseadas na produção e fatores de emissão relativos ao final da década de 1990^{12,13}. 3. Estimativas baseadas na média de queima florestal entre 1990-2002^{17,19} de 11.000 km² ano⁻¹, fatores de emissão¹⁷ de 7,8 g Hg ha⁻¹. 4. Estimativas para o perfil energético brasileiro em 2005^{4,22}; fatores de emissão^{9,14,23}. 5. Inclui emissões de aterros sanitários, setor farmacêutico e de saúde, setor eletro-eletrônico, amálgamas dentários, entre outros e respectivos fatores de emissão^{13,14,18}.

Outras fontes importantes de Hg para a atmosfera no Brasil são a indústria siderúrgica, com emissão estimada de 12 t ano⁻¹ (cerca de 18% do total); as queimadas na Amazônia, com emissão estimada de 8,7 t ano⁻¹ (cerca de 13%) e a pirometalurgia com 4,5 t ano⁻¹ (cerca de 7% do total). A geração de energia por queima de combustíveis fósseis responde por 6,2% da emissão total (4,2 t ano⁻¹). Cabe ressaltar, entretanto, que embora contribuam com apenas 45% da emissão total, o Hg presente nos efluentes destas fontes não participa do seu processo de produção propriamente dito, ocorrendo basicamente como impurezas em suas matérias-primas (e.g. carvão, gás, biomassa, minério), o que praticamente impede sua recuperação ou sua redução através de alterações no processo tecnológico. Portanto, com o aumento do controle sobre as demais fontes, principalmente o garimpo de ouro e a produção de álcalis, as demais fontes deverão ter sua importância relativa aumentada, seguindo um processo similar ao verificado nos Estados Unidos e na Comunidade Européia.

As estimativas apresentadas neste trabalho foram realizadas aplicando-se, para as diferentes fontes e tipos de emissão, os fatores de emissão correspondentes, baseados em parâmetros de consumo e/ou produção (e.g. kWh; BEP-Barril Equivalente em Petróleo, no caso da produção de energia), e área ou biomassa queimada, no caso das queimadas na Amazônia. Descrições detalhadas da abordagem por fatores de emissão, seus cálculos e incertezas podem ser encontradas em trabalhos específicos fora do escopo da presente avaliação^{6,7,10,11,14,18,19,24-26}. Na utilização destes fatores de emissão são levadas em conta as características dos combustíveis e dos processos industriais locais, que podem diferir dos utilizados em outras partes do mundo. Para as demais fontes, a título de comparação, foram utilizados os inventários mais recentes disponíveis, relativos aos anos de 2002 e 2005 para a geração de energia e 2003 para as demais fontes.

O MERCÚRIO NO GÁS NATURAL

O mercúrio é um componente ubíquo do gás natural. Devido a sua volatilidade, o Hg elementar (Hg⁰) é a espécie dominante presente no gás natural. DimetilHg ((CH₃)₂Hg) também pode estar presente no gás natural, particularmente próximo à cabeça do poço onde o gás é mais quente²⁷. A presença do Hg no gás natural pode deflagrar a corrosão de estruturas de alumínio e contaminar catalisadores, tendo sérias implicações para a indústria do petróleo²⁷. Por outro lado, a presença deste metal tóxico no gás natural, mesmo quando em concentrações traço, torna necessário seu monitoramento, haja visto a imensa quantidade de gás consumido anualmente. Poucos estudos têm se dedicado à caracterização das espécies químicas do Hg presentes no gás natural e suas concentrações propriamente ditas. A maior parte dos estudos tem sido feita com base em coletas e análises pontuais, sem levar em conta as possíveis variações da concentração e das espécies químicas presentes ao longo do tempo.

As concentrações de Hg no gás natural variam de depósito para depósito, de poço para poço dentro de um mesmo depósito e mesmo em um único poço as concentrações podem variar em até duas ordens de grandeza com o tempo^{27,28}. A concentração do Hg no gás natural responde às mudanças de pressão e ação mecânica dentro da camada produtora causada pela evacuação do gás e, também, por deformações “tipo maré” e campos sísmicos externos. A deformação mecânica induzida pelo efeito de maré ou sísmica pode alterar o equilíbrio entre a fase vapor e a fase adsorvida do Hg elementar e estimular a sorção/dessorção do Hg de superfícies sólidas, além de poder alterar a porosidade do meio^{28,29}. Portanto, não é surpresa que as concentrações de Hg no gás natural sejam muito variáveis, seguindo ciclos previsíveis como de 25 h (ciclo lunar) e ciclos sísmico-gravitacionais da Terra²⁸. Por ex., as con-

centrações de Hg em gás natural medidas diretamente na saída de poços produtores de 5 campos de gás na Rússia²⁸ variaram ao longo de 14 anos entre 0,1 a 82 ng L⁻¹. Em nível global as concentrações de Hg reportadas para gás natural^{27,30} podem variar de 0,1 a 200 ng L⁻¹.

O processo de produção em refinaria e campos de gás retira a maior parte do Hg presente no gás natural, que fica retido na planta de produção e, portanto, pode resultar em risco ocupacional^{30,31}. Desta forma, as concentrações finais de Hg que efetivamente se encontram no gás a ser transportado/comercializado são, em geral, de uma a duas ordens de grandeza menores que aquelas medidas nos poços. No Brasil inexistem estudos detalhados sobre concentração e especiação de Hg no gás natural. Os poucos dados existentes provêm do monitoramento do gás produzido em campos bolivianos e importado pelo Brasil através do gasoduto Brasil-Bolívia (GASBOL), realizado regularmente pela PETROBRAS. Os resultados deste monitoramento²⁹ mostram concentrações de Hg no gás natural transportado para o Brasil variando de 0,14 a 0,38 ng L⁻¹. Portanto, assumindo a faixa de concentração relatada na literatura^{27,30} é bastante provável uma diminuição significativa das concentrações de Hg no gás natural até seu transporte, sugerindo que uma parte significativa do Hg fica retida no processo de refino, antes de seu consumo final. Se, por um lado, isto reduz a exposição final ao Hg pelo consumidor, por outro sugere que as unidades de refino podem, eventualmente, se constituir em fontes pontuais de Hg.

EMISSIONES DE Hg PARA A ATMOSFERA NO BRASIL PELA QUEIMA DE GÁS NATURAL

A Tabela 2 apresenta o consumo de gás natural e as respectivas estimativas de emissão de Hg para os diferentes segmentos no Brasil. O consumo total atual de gás natural no Brasil é de cerca de 215 x 10⁶ BEP (31 x 10⁹ m³) e gera potencialmente uma energia anual equivalente a cerca de 361 x 10⁶ MWh^{22,30}. Para o cálculo da emissão de Hg associada a cada uso, foram utilizados fatores de emissão obtidos no estudo de efluentes atmosféricos de usinas termoeletricas^{7,11,26} e fatores de emissão obtidos a partir da concentração de Hg em gás natural monitoradas pela PETROBRAS³² (Tabela 2). É evidente a grande variabilidade dos fatores de emissão para usinas termoeletricas, que podem variar em até 3 ordens de magnitude, uma vez que dependem da eficiência de queima e da origem do gás natural utilizado, principalmente. Como resultado, as emissões estimadas também são bastante variáveis. No caso dos demais segmentos, os dados disponíveis sobre as concentrações de Hg em gás natural são bem menos variáveis, gerando fatores de emissão mais consistentes. Entretanto, cabe ressaltar que as concentrações utilizadas são aquelas oriundas de medições realizadas na entrada de gasodutos, logo após a extração e, portanto, podem ser bem mais elevadas que aquelas presentes no gás utilizado pelo consumidor final.

A maior parte do gás é consumida na geração de energia elétrica, acarretando uma emissão média de 38,5 kg ano⁻¹, 88% do total. A segunda maior emissão é devida aos usos energéticos industriais do gás natural que emite, em média, 3,3 kg ano⁻¹ de Hg, 7,6% da emissão total. As demais fontes incluem o uso automotivo e os usos residencial, comercial e a própria indústria do petróleo, somando cerca de 2 kg ano⁻¹ (4,4% do total).

A emissão total de Hg por queima de gás natural no Brasil representa cerca de 1% da emissão total originada na queima de combustíveis fósseis e cerca de 0,01% da emissão total de Hg para a atmosfera por fontes antrópicas no Brasil.

CENÁRIO FUTURO

A contínua substituição de tecnologias “sujas”, como no caso da indústria de álcalis, o monitoramento e controle mais efetivos das fontes industriais pontuais de Hg e a progressiva exaustão das reservas de ouro passíveis de garimpagem deverão resultar em uma significativa redução das emissões de Hg por essas fontes^{6,19}. Por outro lado, até poucos anos atrás a geração de eletricidade no Brasil era quase na sua totalidade realizada por usinas hidroelétricas, que forneciam 96% da energia elétrica, em 1992. Em 2001, o setor hidroelétrico gerava 82% da energia usada no país, enquanto que as usinas termoeletricas atingiam somente 14,5%. Em 2005, a participação relativa destes dois setores foi de aproximadamente 68,5 e 30%, respectivamente, mostrando uma mudança significativa na política energética do Governo Federal, causada pela crise energética de 2001, quando níveis extremamente baixos de chuvas secaram os reservatórios. Finalmente, apesar dos esforços para seu controle, as queimadas florestais têm aumentado significativamente, principalmente na Amazônia e no Cerrado, atingindo cifras de até 25.000 km² ano⁻¹ em 2003.

Portanto, devido ao aumento da capacidade de geração termoeletrica programada para os próximos anos, e considerando pelo menos a estabilização ou mesmo uma diminuição da área anual de queimadas, espera-se um aumento nas emissões de Hg pela queima de combustíveis fósseis e biomassa. Neste cenário são necessários o monitoramento e controle dessas fontes emissoras. A emissão de Hg para a atmosfera por queima de gás natural é pequena em relação às demais fontes de Hg, incluindo a combustão de outros combustíveis, não resultando em impacto ambiental ou de saúde pública significativo. A geração de energia pela queima de carvão, óleo combustível e biomassa geram 1.200, 250 e 2 vezes mais Hg para o meio ambiente, respectivamente, que a queima de gás natural, por unidade de energia gerada. Portanto, este último é, realmente, uma opção “limpa” em relação ao Hg entre os diferentes combustíveis potencialmente utilizáveis. Cabe ressaltar, entretanto, que grande parte do Hg presente no gás natural é retida pelas diferentes etapas de refino e transporte, como sugerido pela diferença entre a concentração de Hg nos poços de produção e após o

Tabela 2. Emissão de Hg por diferentes segmentos de uso do gás natural no Brasil

Segmento	Consumo (10 ⁶ BEP) ^{a,b}	Energia equivalente (10 ⁶ MWh)	Emissão de Hg (kg ano ⁻¹) Média (Min. – Max.)	Emissão de Hg (%)
Termoeletricas ^c	116	195	38,5 (0,3 – 77,0)	88,0
Fins industriais ^d	63	105	3,3 (2,3 – 5,5)	7,6
Automotivo ^d	7,7	13	0,4 (0,3 – 0,7)	0,9
Residencial ^d	1,7	2,8	0,09 (0,06 – 0,2)	0,2
Comercial ^d	0,7	1,2	0,04 (0,03 – 0,06)	0,1
Outros ^d	26	44	1,4 (0,10 – 2,3)	3,2
Total	215,1	361	43,7	100

a - ref. 22; b - ANP³⁰; c - Fator de emissão para térmicas^{5,9,14}: 198 (1,3 – 396) µg Hg MWh; eficiência de queima de 0,01 MWh m⁻³; d - Fator de emissão para outros usos²⁹: 0,26 (0,14 - 0,38) ng Hg L⁻¹; 4,99 (2,96 - 7,02) BEP = 1.000 m³ de gás.

refino incluindo, provavelmente, as próprias usinas térmicas; desta forma, fontes pontuais de Hg poderão ser criadas em refinarias, dutos de transporte e usinas termoelétricas. Estudos mais detalhados e consistentes sobre a concentração de Hg no gás natural nas diferentes etapas entre a extração e o consumo final devem ser desenvolvidos para confirmar esta hipótese.

AGRADECIMENTOS

Este estudo recebeu apoio do Programa PRONEX/CNPq-FAPERJ Proc. No. E-26/171.175/2003, e faz parte do Programa Institutos do Milênio (CNPq – Proc. No. 420.050/05). L. D. Lacerda e R. V. Marins agradecem a concessão de bolsa de pesquisa pelo CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Clarkson, T. W. Em *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*; Watras, C. J.; Huckabee, J. W., eds.; Lewis: Boca Raton, 1994, p. 631-642.
2. Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 593.
3. Marins, R. V.; Silva Filho, E. V.; Lacerda, L. D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 177.
4. Lacerda, L. D.; Paraquetti, H. M. M.; Rezende, C. E.; Silva, L. F. F.; Silva Filho, E. V.; Marins, R. V.; Ribeiro, M. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 165.
5. Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 244.
6. Miretzky, P.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; Rocha, J. C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 438.
7. Vaisman, A. G.; Lacerda, L. D.; *Reg. Environ. Change* **2003**, *3*, 140.
8. Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M.; *Nature* **1988**, *333*, 134.
9. Lacerda, L. D.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1997**, *97*, 247.
10. European Environmental Agency; *Emissions of atmospheric pollutants in Europe, 1990-1999*, EEA: Copenhagen, 2002.
11. United States Environmental Protection Agency; *Compilation of air pollutants emission factors: Stationary point and area sources*, USEPA: Washington, 1995.
12. Pirrone, N.; Keeler, G. J.; Nriagu, J. O.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 2981.
13. Pirrone, N.; Allegrini, I.; Keeler, G. J.; Nriagu, J. O.; Rossmann, R.; Robbins, J. A.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 929.
14. United States Environmental Protection Agency; *Mercury Report to Congress*, USEPA: Washington, 1997.
15. Moreira, J. C.; Pivetta, M.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1997**, *97*, 112.
16. Lacerda, L. D.; Marins, R. V.; *J. Geochem. Explor.* **1997**, *58*, 223.
17. Lacerda, L. D.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 196.
18. Marins, R. V.; Lacerda, L. D.; Villas Boas, R. C.; *Ciência e Cultura* **1998**, *46*, 351.
19. Lacerda, L. D.; *Nature*, **1995**, *374*, 21.
20. Olivares, I. R. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Campinas, Brasil, 2003.
21. Lacerda, L. D.; *Environ. Geol.* **2003**, *43*, 308.
22. Maron, A. R. Em *Anuário Mineral 1999*, Departamento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro, 1999, p. 98-99.
23. Magarelli, G.; Fostier, A. H.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 968.
24. Pfeiffer, W. C.; Lacerda, L. D.; *Environ. Technol. Lett.* **1988**, *9*, 325.
25. <http://www.libdigi.unicamp.br>, acessada em Dezembro 2005.
26. Chu, P.; Porcella, D. B.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 135.
27. Wilhelm, S. M.; Bloom, N.; *Fuel Process. Technol.* **2000**, *63*, 1.
28. Ryshov, V. V.; Mashyanov, N. R.; Ozerova, N. A.; Pogarev, S. E.; *Sci. Total Environ.* **2003**, *304*, 145.
29. Gaulon, R.; *Ann. Geophys.* **1971**, *27*, 141.
30. Shafawi, A.; Ebdon, L.; Foulkes, M.; Stockwell, P.; Corns, W.; *Analyst* **1999**, *124*, 788.
31. Boogaard, P. J.; Journée, H. L.; van Sittert, N. J.; *Arch. Environ. Health* **1996**, *51*, 108.
32. dos Santos, A. F.; comunicação pessoal.
33. ANP - Agência Nacional do Petróleo; *Vendas Mensais de Combustíveis*, Brasília, 2005.