



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
GRUPO DE QUÍMICA AMBIENTAL (GQA)**

**FLUXOS DE MERCÚRIO GASOSO NA INTERFACE  
SOLO/ATMOSFERA NA BACIA DO RIO NEGRO UTILIZANDO  
CÂMARAS DINÂMICAS DE FLUXO**

**GABRIELLA MAGARELLI**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de química (Departamento de Química Analítica) da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

**Orientadora:** Profa. Dra. Anne Hélène Fostier

Campinas, 31 de Março de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP**

M27f	<p>Magarelli, Gabriella. Fluxos de mercúrio gasoso na interface solo /atmosfera na Bacia do Rio Negro utilizando câmaras dinâmicas de fluxo / Gabriella Magarelli. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.</p> <p>Orientadora: Anne H�el�ene Fostier.</p> <p>Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Mercúrio. 2. Solo-atmosfera. 3. Amazônia. I. Fostier, Anne H�el�ene. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
------	---

**Título em inglês:** Hg fluxes en the soil/air interface in the Negro River Basin (Amazon) by using dynamic flux chamber

**Palavras-chaves em inglês:** Mercury, Soil-atmosphere, Amazon

** rea de concentra o:** Química Analítica

**Titula o:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Anne H el ene Fostier (Orientadora), Wilson de Figueiredo Jardim, João Carlos de Andrade, Pedro Sérgio Fadini, Reynaldo Luiz Victoria

**Data de defesa:** 31/03/2006

## DEDICATÓRIA

*À minha família, principalmente aos meus pais: Mauro e Alda, por todo amor, dedicação e apoio durante mais esta etapa da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

- *À Deus, pela vida, força e saúde que me foram concedidos para que fosse possível a realização deste trabalho.*
- *À professora Anne H el ene Fostier, pela sua orientação precisa e engrandecedora, pela sua paciência e amizade, que durante estes anos me tornaram uma pesquisadora bem mais preparada.*
- *À minha família pelo apoio incondicional, por todo seu amor.*
- *Aos amigos Fabiano e Claudete, pela forte amizade, por tornarem meus dias muito mais felizes e pelo incentivo de realizar o doutorado em Campinas.*
- *Aos amigos Socorro, Paula e Eduardo, pela amizade e companheirismo que me acompanharam durante todos os momentos deste doutorado.*
- *  minha família de república Ísis e Cabeça, pela convivência e amizade.*
- *Aos amigos de Brasília Gláucia, Patrícia, Cristiane e Epitácio pela amizade cultivada desde longas datas.*
- *Aos amigos do laboratório, antigos e novos, Regiane Gregório, Regiane Favaron, Raquel, Silvane, M nica, Jamil, Marcelo, Jonas, Larissa, L cia, Karina, Profa. Susanne, Prof. Aleixo (in memorian).*
- * s técnicas de laboratório Luciane e Vera pelo trabalho e dedicação.*
- *Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental (LQA), especialmente M rcia, Gilmar, Gislaine, do Grupo de Instrumentação Analítica (GQA), principalmente Alexandre, Eliane, Juliana, do grupo do Prof. Zezzi, e do Prof Vichi, principalmente Ricardo.*
- *A todos que fizeram parte das campanhas   Bacia do Rio Negro, principalmente aos professores Pedro Fadinni, Wilson Jardim, Júlio Rocha, André Rosa, ao Arnaldo e às pessoas que auxiliaram: Palheta e Neco.*
- *Ao Prof. Júlio Rocha e a seu grupo de pesquisa (UNESP) pelas análises de granulometria e MO dos solos.*
- *A todos os professores do Instituto de Química da Unicamp, especialmente aos professores, Célio, Ivo, Jarbas, Marco Aurélio, Susanne, Carol Collins e Vichi,   CPG (Bel, El as, Rodrigo, André) e a todos os funcionários do IQ.*
- *Ao CNPq pela bolsa concedida e pelo auxílio financeiro.*
- *  FAPESP pelo auxílio financeiro concedido ao projeto temático, o qual fiz parte.*
- *Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram, incentivaram e estiveram presentes durante a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!!!*

## ***CURRICULUM VITAE***

### **Formação acadêmica**

1. Doutorado em Ciências. Química Analítica: Ambiental (IQ/UNICAMP)

“Fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera na Bacia do Rio Negro utilizando câmara dinâmica de fluxo”, sob a orientação da Profa. Dra. Anne Hélène Fostier.

2. Mestrado em Química. Química Analítica: Ambiental (IQ/ UnB)

“Determinação de Cd e Pb em peixes da região amazônica por Voltametria de Redissolução Anódica, Ano de obtenção: 2002, sob a orientação do Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Sousa”.

3. Bacharelado e Licenciatura em Química (1994-1999) pela Universidade de Brasília (UnB).

### **Publicações em Revistas científicas**

1.MAGARELLI, G., Fostier A-H. 2005. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. Atmospheric Environment, v.39, p.7518-7528.

2.MAGARELLI, G., Fostier A-H. 2005. Quantificação de fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando câmara dinâmica de fluxo: aplicação na bacia do Rio Negro. Química Nova , v.26, p.968 – 974.

3.MAGARELLI, G., Fostier A-H. 2004. Atmosphere-soil exchange of mercury in the Negro River Basin, Amazon: Influences of the vegetal Covering. RMZ- Material and Geoenvironment Periodical for Mining, Metallurgy an Geology, v.52, n.2, p.1667 – 1670.

**Publicações em Congressos**

- 1) Nacionais: 11
- 2) Internacionais: 3

**Participação em eventos: 15****Prêmio**

Melhor trabalho apresentado na área de Química Ambiental no 26º Congresso Latino-americano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador. “Influência da cobertura vegetal sobre as emissões de Hg na interface solo/atmosfera da Bacia do Rio Negro, Amazônia.”

## RESUMO

### FLUXOS DE MERCÚRIO GASOSO NA INTERFACE SOLO/ATMOSFERA NA BACIA DO RIO NEGRO UTILIZANDO CÂMARAS DINÂMICAS DE FLUXO

Foi objetivo principal deste trabalho de tese a quantificação dos fluxos de mercúrio gasoso ( $\text{Hg}^0$ ) na interface solo-atmosfera na Bacia do rio Negro utilizando câmaras dinâmicas de fluxo. O estudo metodológico realizado permitiu verificar que as câmaras de fluxo foram eficientes para comparar os fluxos dos diferentes sítios. No entanto, a umidade dentro da câmara e a baixa vazão de bombeamento podem ter subestimado os valores dos fluxos. Os fluxos encontrados nas áreas de floresta tanto de terra firme quanto inundável foram baixos, em concordância com dados da literatura. Nas áreas de floresta, os fluxos evasivos diurnos (média de  $1,3 \pm 1,3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) foram equivalentes aos fluxos invasivos noturnos (média de  $-1,3 \pm 1,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) e concluiu-se que os solos de floresta da Bacia não exportam Hg para a atmosfera. O que ocorre é uma ciclagem de cerca de  $0,7 \text{ t ano}^{-1}$  de Hg dentro das florestas. A deposição de Hg nos solos das florestas via serapilheira demonstrou ser a via de entrada de Hg mais significativa, cujo valor foi de  $26,6 \text{ t ano}^{-1}$ . As áreas desmatadas da Bacia do Rio Negro apresentaram valores de fluxos de Hg na interface solo/atmosfera bem maiores que as áreas de floresta (média de  $12,3 \pm 9,9 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Isto levou à importante conclusão que a ausência de vegetação aumenta significativamente os fluxos de emissão, tanto em áreas de terra firme quanto em áreas inundáveis. Na bacia do rio Negro, considerando 1% de desmatamento, a massa de Hg exportada para a atmosfera pelos solos desmatados seria de  $0,13 \text{ t ano}^{-1}$ . Além da importância de se estimar os fluxos de  $\text{Hg}^0$  na interface solo/atmosfera para o estudo do ciclo biogeoquímico do Hg na Bacia do rio Negro, o entendimento dos fatores que influenciam estes fluxos é de extrema importância. Dentre os fatores ambientais estudados, os que apresentaram uma correlação mais efetiva com os fluxos foram: a temperatura do solo, radiação solar e o teor de matéria orgânica no solo.

**Palavras-chave:** fluxos de mercúrio, interface solo-atmosfera, câmara de fluxo, Amazônia, temperatura do solo.

## ABSTRACT

### SOIL/AIR EXCHANGE OF MERCURY IN THE NEGRO RIVER BASIN (AMAZON) BY USING DYNAMIC FLUX CHAMBERS

The aim of this thesis was to quantify the soil/air exchange of mercury in the Negro River Basin by using a Dynamic Flux Chamber. The methodological study showed that the flux chamber was efficient to compare the Hg fluxes in the different sites. However, the humidity inside the chamber and the low flushing flow rate could have subestimated the Hg fluxes. Hg fluxes found at the flooding forest and at the non-flooding forest were low but they are in agreement with literature reports. At the forest sites, the evasive diurnal Hg fluxes (mean of  $1.3 \pm 1.3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) were equivalent to the nocturnal fluxes (mean of  $-1.3 \pm 1.2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), concluding that the forest soils of the Negro River Basin do not export Hg to the atmosphere. What occurs is a Hg cycling of about  $0.7 \text{ t y}^{-1}$  inside the forest. The deposition of Hg to the forests soils from litterfall showed to be the most significant Hg input to the forest, whose value was  $26.6 \text{ t y}^{-1}$ . The deforested sites of the Negro River Basin presented Hg fluxes in the soil/air exchange higher than the forest sites ( $12.3 \pm 9.9 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). This led to an important conclusion that the absence of vegetal covering significantly enhances Hg soil emissions, both in areas of flooding and in nonflooding soils. At the Negro River Basin, considering 1% of deforestation, the Hg mass exported to the atmosphere from the deforested soils would be  $0.13 \text{ t ano}^{-1}$ . Besides the importance to estimating the  $\text{Hg}^0$  fluxes at the air/soil interface for a Hg biogeochemistry study of the Negro River Basin, the understanding of the factors that could affect these Hg fluxes is very important. Among the environmental parameters studied, the soil temperature, the solar radiation and the soil organic matter were the parameters which showed the highest correlations with the Hg fluxes.

**Key-words:** mercury fluxes, soil/air exchange, flux chamber, Amazon, soil temperature.

## SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b>	xix
<b>Lista de Tabelas</b>	xxi
<b>Lista de Abreviações</b>	xxiii
<b>APRESENTAÇÃO</b>	1
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b>	3
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	9
2.1. O mercúrio: características gerais	11
2.2. Comportamento do Hg na atmosfera	13
2.3. O ciclo do mercúrio	15
2.4. Quantificação de fluxos de Hg <sup>0</sup> na interface solo/atmosfera	18
2.4.1. Métodos micrometeorológicos	19
2.4.2. Câmaras de fluxo	20
2.5. Influência dos parâmetros ambientais sobre a evasão de Hg <sup>0</sup> dos solos para a atmosfera	25
2.5.1. Energia de ativação (E <sub>a</sub> )	29
2.6. O caso do Hg na Amazônia	31
2.6.1. A Bacia do Rio Negro	33
<b>CAPÍTULO 3. IMPLEMENTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE FLUXOS DE Hg<sup>0</sup> NA INTERFACE SOLO/ATMOSFERA</b>	37
3.1 INTRODUÇÃO	39
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	41
3.2.1 Quantificação do Hg <sup>0</sup> utilizando Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS)	43
3.2.1.1. Analisador de mercúrio	41
3.2.1.2. Colunas de ouro	41
3.2.1.3. Descrição do método	41
3.2.2. Otimização do sistema de amostragem de Hg <sup>0</sup> com	42

colunas de ouro	
3.2.2.1. Precisão das colunas de ouro	42
3.2.2.2. Limite de detecção	43
3.2.2.3. Estudo da influência da umidade	45
3.2.2.3. Estudo da influência da vazão	45
3.2.3. Estudos com as câmaras de fluxo: influência da vazão de bombeamento e das dimensões da câmara	46
3.2.3.1. Descrição das câmaras de fluxo	46
3.2.3.2. Estudo com as câmaras: Procedimento experimental	46
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
3.3.1. Otimização do sistema de amostragem de Hg <sup>0</sup> com colunas de ouro	48
3.3.2. Estudos com as câmaras de fluxo: influência da vazão de bombeamento e das dimensões da câmara	50
3.4. CONCLUSÃO	54
<b>CAPÍTULO 4. QUANTIFICAÇÃO DOS FLUXOS DE Hg<sup>0</sup> NA INTERFACE SOLO/ATMOSFERA NA BACIA DO RIO NEGRO</b>	<b>55</b>
4.1. INTRODUÇÃO	57
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	60
4.2.1. Área de estudo	60
4.2.2. Câmara dinâmica de fluxo	61
4.2.3. Determinação da concentração de Hg <sup>0</sup>	63
4.2.2. Análise de Hg total na serapilheira	64
4.3. RESULTADOS	65
4.3.1. Concentração de Hg atmosférico	65
4.3.2. Avaliação das câmaras dinâmicas de fluxo	66
4.3.3. Fluxos de Hg <sup>0</sup> na interface solo/atmosfera nas áreas de floresta	68
4.3.4. Fluxos de Hg <sup>0</sup> na interface solo/atmosfera nas áreas abertas	69

4.3.5. Concentração de Hg total na serapilheira	71
4.4. DISCUSSÃO	72
4.5. ESTIMATIVA DA MASSA DE Hg <sup>0</sup> EXPORTADA DO SOLO PARA A ATMOSFERA: CONTRIBUIÇÃO PARA O CICLO DO Hg NA BACIA DO RIO NEGRO	77
4.5.1. Massa de Hg <sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas de floresta	77
4.5.2. Massa de Hg <sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas de terra firme	78
4.5.3. Massa de Hg <sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas inundáveis	79
4.5.4. Massa de Hg <sup>0</sup> depositada nos solos das florestas via serapilheira	80
4.5.5. Modelo para o ciclo global do Hg <sup>0</sup> na Bacia do rio Negro	81
4.6. CONCLUSÃO	83
<b>CAPÍTULO 5. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS AMBIENTAIS SOBRE OS FLUXOS DE Hg<sup>0</sup></b>	<b>85</b>
5.1. INTRODUÇÃO	87
5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	89
5.2.1. Medidas dos parâmetros ambientais	89
5.2.2. Análise dos solos	90
5.2.2.1. Determinação de Hg total nos solos	90
5.2.2.2. Análise granulométrica dos solos e análise do teor de matéria orgânica (MO)	90
5.2.2.3. Determinação de Fe e Al	92
5.2.2.4. Tratamento de resíduos contendo Hg	92
5.3. RESULTADOS	92
5.3.1. Influência dos parâmetros meteorológicos sobre os fluxos de Hg <sup>0</sup>	92
5.3.1.1. Energia de ativação do Hg (Ea)	94

5.3.2. Influência dos parâmetros físico-químicos sobre os fluxos de Hg <sup>0</sup>	96
5.4. DISCUSSÃO	97
5.5. CONCLUSÃO	103
<b>CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	105
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	111
<b>8. ANEXOS</b>	123
ANEXO I – Dados referentes aos valores dos fluxos de Hg <sup>0</sup> e das concentrações de Hg atmosférico das áreas de florestas	123
ANEXO II - Dados referentes aos valores dos fluxos de Hg <sup>0</sup> e das concentrações de Hg atmosférico das áreas desmatadas	124
ANEXO III – Dados referentes às medidas ambientais realizadas durante o período de estudo	125

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Esquema simplificado do ciclo do mercúrio no meio ambiente	17
<b>Figura 3.1:</b> Montagem do sistema para detecção de $Hg^0$ usando CVAFS	42
<b>Figura 3.2:</b> Curva analítica para $Hg^0$	44
<b>Figura 3.3:</b> Montagem da câmara de fluxo de 30x10x10 cm, conectada às bombas de sucção e ao rotâmetro, dentro da capela de fluxo para o estudo da influência da vazão sobre a capacidade de retenção das colunas de ouro.	47
<b>Figura 3.4:</b> Curvas analíticas obtidas com colunas de ouro seca, úmida e com um desumidificador (cal sodada).	48
<b>Figura 3.5:</b> Curvas analíticas de vapor de $Hg^0$ obtidas a diferentes vazões de bombeamento.	49
<b>Figura 3.6:</b> Fluxos de $Hg^0$ em função da vazão de bombeamento (Q) utilizando a câmara de 60x20x20 cm <sup>3</sup> .	52
<b>Figura 3.7:</b> Fluxos de $Hg^0$ em função da vazão de bombeamento (Q) utilizando a câmara de 30x10x10 cm <sup>3</sup> .	52
<b>Figura 4.1:</b> Mapa da região da bacia do rio Negro e os pontos de amostragem: <b>1)</b> Araçá; <b>2)</b> Carvoeiro (Carvoeiro 1, 2 e 3); <b>3)</b> Barcelos.	61
<b>Figura 4.2:</b> Esquema da câmara de fluxo utilizada em campo para as medidas dos fluxos de $Hg^0$ na interface solo/atmosfera.	63
<b>Figura 4.3:</b> Medida de fluxos de $Hg^0$ no campo utilizando as câmaras dinâmicas de fluxo.	63
<b>Figura 4.4:</b> Fluxos de $Hg^0$ e concentração de Hg atmosférico de áreas de floresta.	69
<b>Figura 4.5:</b> Fluxos de $Hg^0$ e concentração de Hg atmosférico das áreas desmatadas.	70
<b>Figura 4.6:</b> Esquema da dinâmica do ciclo biogeoquímico na Bacia do rio Negro.	82
<b>Figura 5.1:</b> Estação meteorológica compacta em campo.	89
<b>Figura 5.2:</b> <b>(1)</b> Fluxos de $Hg^0$ em função da temperatura do solo para (A) áreas de floresta/ (B) áreas desmatada de Carvoeiro e (C) área desmatada de	93

Barcelos. (2) Regressão linear calculada apenas para os dados de Carvoeiro (-----) e Barcelos (———).

**Figura 5.3:** Fluxos de  $Hg^0$  em função da temperatura do ar. Regressão linear (——) calculada apenas para os dados de Carvoeiro. 94

**Figura 5.4:** Fluxos de Hg em função da umidade do ar. Regressão linear (——) calculada apenas para os dados de Carvoeiro. 94

**Figura 5.5:** Relação entre  $\ln$  Fluxo versus  $1/T$  (temperatura do solo). 95

**Figura 5.6:** Perfil dos parâmetros físico-químicos dos solos dos diferentes sítios de amostragem. 96

**Figura 5.8:** Fluxos diurnos e noturnos em função da temperatura do solo apenas para os sítios de Carvoeiro. Correlação linear (-----) calculada para os dados diurnos e para os dados noturnos (———). 100

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Descrição das câmaras utilizadas e resultados dos fluxos obtidos no projeto de intercomparação metodológica (Gustin <i>et al.</i> , 1999).	23
<b>Tabela 3.1:</b> Valores dos coeficientes das retas obtidas com as colunas analíticas.	43
<b>Tabela 3.3:</b> Fluxos de Hg <sup>0</sup> – influência da umidade do solo.	51
<b>Tabela 4.1:</b> Classificação e características das áreas de coleta.	60
<b>Tabela 4.2:</b> Concentrações de Hg atmosférico obtidos nos sítios de amostragem.	65
<b>Tabela 4.3:</b> Massa de Hg depositada mensalmente via serapilheira em Carvoeiro 1.	71
<b>Tabela 4.4:</b> Fluxos observados na literatura referentes às áreas de floresta e áreas abertas- Comparação com os fluxos obtidos neste trabalho.	74
<b>Tabela 4.5:</b> Massa de serapilheira depositada e massa de Hg depositada via serapilheira em florestas de diferentes localidades.	78
<b>Tabela 4.6:</b> Massa de Hg transferida na interface solo/atmosfera em áreas de floresta.	78
<b>Tabela 4.7:</b> Massa de Hg <sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatas de terra firme.	79
<b>Tabela 4.8:</b> Massa de Hg <sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatas inundáveis.	79
<b>Tabela 5.1:</b> Granulações, profundidades e tempos de pipetagem.	91
<b>Tabela 5.2:</b> Valores de Ea – Dados da literatura.	100
<b>Tabela A1:</b> Concentração de Hg atm e fluxos de Hg na interface solo/atmosfera em áreas de floresta: Floresta inundável/Araçá 2 e Floresta de terra firme/Carvoeiro 1. Todos os fluxos foram estimados utilizando-se a equação: $F = (C_i - C_o) \times Q/A$ .	
<b>Tabela A2:</b> Concentração de Hg atm e fluxos de Hg na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas: Carvoeiro 2 e Carvoeiro 3 (roça e igarapé respectivamente) e Barcelos (roça).	
<b>Tabela A3:</b> Resultados das medidas ambientais efetuadas.	

## Lista de Abreviações

<b>ARA</b>	Araçá
<b>BAR</b>	Barcelos
<b>CARV-1</b>	Carvoeiro 1
<b>CARV-2</b>	Carvoeiro 2
<b>CARV-3</b>	Carvoeiro 3
<b>CDF</b>	Câmara Dinâmica de Fluxo
<b>CVAAS</b>	Do inglês “Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry” Espectrometria de Absorção Atômica do Vapor Frio
<b>CVAFS</b>	Do inglês “Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry” Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio
<b>DOC</b>	Do inglês “Dissolved Organic Carbon” Carbono Orgânico Dissolvido
<b>Ea</b>	Energia de Ativação
<b>USEPA</b>	Do inglês “ Environmental Protection Agency of United States” Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<b>INPE</b>	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
<b>LOD</b>	Limite de Detecção
<b>MBR</b>	Do inglês “Micrometeorological Bowen Ratio” Método Micrometeorológico da Razão de Bowen
<b>MGR</b>	Mercúrio Gasoso Reativo
<b>MGT</b>	Mercúrio Gasoso Total
<b>MO</b>	Matéria Orgânica
<b>MPT</b>	Mercúrio Particulado Total
<b>PEFI</b>	Parque Estadual das Fontes do Ipiranga
<b>UNEP</b>	Do inglês “United Nations Environmental Program” Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas
<b>WHO</b>	Do inglês “World Health Organization” Organização Mundial de Saúde

## APRESENTAÇÃO

Esta tese de doutorado será apresentada ao longo de 6 capítulos onde serão apresentados os resultados sobre os fluxos de  $Hg^0$  na interface solo/atmosfera na Bacia do Rio Negro, sua dinâmica espacial e temporal e os fatores que contribuem para esta dinâmica. Tais resultados visam contribuir para a formulação de um modelo para o ciclo do mercúrio nesta Bacia.

No **capítulo 1**, serão expostos os objetivos e as justificativas para a realização deste trabalho.

No **capítulo 2**, será apresentada uma revisão bibliográfica que tornará possível a compreensão de alguns temas que serão abordados nesta tese. Tais temas referem-se ao mercúrio e suas características singulares, comportamento do mercúrio na atmosfera, a ciclagem do mercúrio no meio ambiente, as metodologias usualmente utilizadas para a quantificação dos fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera, fatores envolvidos na dinâmica do mercúrio nos solos e na evasão de mercúrio gasoso para a atmosfera e também dados referentes à região de estudo (Bacia do Rio Negro).

No **capítulo 3**, o método envolvido na quantificação dos fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera será apresentado e discutido. Será dada ênfase às otimizações realizadas para melhor adequação do método às condições de campo, bem como ao estudo da influência de fatores operacionais envolvidos sobre a obtenção dos fluxos.

No **capítulo 4** serão expostos os resultados dos fluxos obtidos nas diferentes áreas estudadas (Floresta alagável, Floresta de Terra Firme, Área de Terra Firme desmatada e Área inundável desmatada), em período nictemeral, onde será possível verificar a influência do tipo de uso do solo, assim como da variação temporal sobre a emissão de mercúrio gasoso para a atmosfera. Neste capítulo será apresentada também a contribuição dos fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera sobre o ciclo do mercúrio na Bacia do rio Negro

No **capítulo 5**, os fatores ambientais (temperatura do solo, temperatura do ar, umidade relativa do ar, radiação solar) medidos simultaneamente às medidas dos

fluxos, bem como os parâmetros do solo (concentração de mercúrio, matéria orgânica, teores de ferro e alumínio no solo e granulometria do solo) serão apresentados e discutidos quanto a sua influência sobre os fluxos de mercúrio.

No **capítulo 6**, serão apresentados considerações finais e apontamentos das perspectivas futuras em relação às pesquisas que ainda devem ser consideradas para o entendimento dos fluxos nesta interface.



Imagem de satélite da região do baixo Rio Negro (*INPE*).

## 1. INTRODUÇÃO

Dentro da quimiodinâmica global, que envolve o estudo de mecanismos de transporte e transformação de substâncias químicas, liberadas por fontes naturais ou antrópicas para a atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera, e suas interseções, o ciclo do mercúrio tem se tornado uma das áreas mais interessantes e desafiantes. Um dos principais pontos que distingue o mercúrio dos outros metais é sua capacidade de recirculação via atmosfera, isto é, pode ser emitido ou reemitido para a atmosfera, principalmente na sua forma gasosa elementar ( $\text{Hg}^0$ ) (Schroeder e Munthe, 1998). Devido a algumas de suas propriedades tais como baixa reatividade e baixa solubilidade em água, o  $\text{Hg}^0$  apresenta um tempo de residência na atmosfera da ordem de um ano, facilitando a sua distribuição e deposição numa escala global, razão pela qual foi desenvolvido o conceito de “poluente global” para esse elemento (Schroeder e Munthe, 1998). Na atmosfera, o Hg pode participar de vários processos e/ou interações de natureza química, física ou fotoquímica, propiciando sua transferência para os compartimentos aquáticos e terrestres, bem como sua possível conversão a metilmercúrio (MeHg) (Bisinoti e Jardim, 2004). A propriedade do MeHg de ser bioacumulado em até um milhão de vezes ao longo da cadeia alimentar em meio aquático constitui uma das principais preocupações ambientais da ecotoxicologia do mercúrio, justificando o estudo do seu ciclo biogeoquímico e, em particular, dos processos de transferência desse elemento entre os diferentes compartimentos (Bisinoti e Jardim, 2004; Schroeder e Munthe, 1998;).

Estima-se que aproximadamente 95% das 200.000 t de Hg mobilizados desde 1890 acumulam-se atualmente nos solos superficiais (Expert Panel, 1994). As florestas cobrem aproximadamente  $4 \times 10^9$  ha da superfície terrestre, e o destino do Hg estocado, seja no solo, seja na vegetação, é ainda amplamente desconhecido. Considerando que a Amazônia brasileira é coberta por  $0,4 \times 10^9$  ha de florestas (INPE, 2000), ou seja, 10% da área coberta por florestas no planeta, justifica-se a importância de se estudar os processos de transferência do Hg nesse ecossistema. Esta necessidade aumenta se for considerado que a maioria dos dados disponíveis são relativos a florestas

temperadas e boreais (Lindberg et al., 1998; Xu et al., 1999) e que em relação a florestas tropicais úmidas ainda existe uma pequena quantidade de dados.

Vários estudos já foram realizados com o objetivo de quantificar *in situ* as taxas de emissão ou de deposição do mercúrio gasoso total (MGT) na interface solo/atmosfera (Carpi e Lindberg, 1998; Gustin et al., 1999; Fitzgerald et al., 1998; Zhang et al., 2001). Estes estudos utilizam câmaras dinâmicas de fluxos (CDF) (Carpi e Lindberg, 1998; Gao e Yates, 1998; Gillis e Miller, 2000; Zhang et al., 2002; Wang et al., 2003) ou a Técnica Micrometeorológica da razão de Bowen (“Modified Bowen Ratio, MBR”)(Fowler e Duyzer, 1989; Lindberg et al., 1995; Meyers *et al.*, 1996). A técnica micrometeorológica apresenta a vantagem de não perturbar o meio e de conseqüentemente levar a resultados de quantificação mais representativos. No entanto, ela necessita da seleção e da estimativa de vários parâmetros de modelagem e somente pode ser utilizada em condições meteorológicas específicas. A utilização de câmaras dinâmicas apresenta-se mais flexível, além de necessitar de equipamentos mais simples e de custo mais reduzido (Zhang et al., 2002). Apesar das vantagens que apresentam as CDF, programas de intercomparação metodológicos evidenciaram também as limitações das CDF para medidas de fluxo de mercúrio na interface solo/atmosfera, mostrando que a exatidão dos resultados é altamente dependente das condições operacionais (desenho e material da câmara, vazão de bombeamento do ar, equipamentos de amostragem, controle de umidade, etc.) (Carpi e Lindberg, 1998; Gustin et al., 1999; Scholtz et al., 2003).

Além da importância de se quantificar os fluxos de  $Hg^0$  na interface solo/atmosfera para o estudo do ciclo biogeoquímico do Hg, o entendimento dos mecanismos que controlam as emissões de Hg pelo solo constitui ponto chave, porém são pouco conhecidos. Influências trazidas pelas propriedades físicas e químicas do solo, pela cobertura vegetal e pelas condições meteorológicas são consideradas relevantes. Em estudos recentes, a intensidade e a natureza das radiações solares, assim como a temperatura do solo, foram indicadas como fatores determinantes no aumento das emissões de mercúrio dos solos para a atmosfera (Poissant e Casimir, 1998; Gillis e Miller, 2000; Zhang et al., 2001; Scholtz et al., 2003). A variação da

umidade do solo, por sua vez, parece apresentar tanto uma influência positiva quanto negativa sobre as emissões de Hg, dependendo do grau de saturação do solo (Schroeder e Markes, 1994).

Desta forma foram objetivos deste trabalho de tese:

- Implementação e otimização de métodos de quantificação de fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera, por meio de procedimentos experimentais utilizando câmaras dinâmicas de fluxo.
- Identificação e quantificação dos fluxos de emissão e deposição de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera de florestas tropicais úmidas da Bacia do rio Negro (Amazônia).
- Estudo da influência da cobertura vegetal e dos parâmetros físico-químicos e meteorológicos sobre o fluxo de Hg na interface solo/atmosfera, considerando a variação nictemeral (relativa a um dia e uma noite) desses fatores.



## **CAPÍTULO 2**

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Rio Negro- foto tirada a caminho de Carvoeiro.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O mercúrio: aspectos gerais

Comparativamente a outros metais, o mercúrio é considerado um elemento bastante peculiar que apresenta características únicas: é o único metal líquido a temperatura ambiente; único que possui temperatura de ebulição abaixo de 650°C; é quase inerte quimicamente; possui potencial de ionização mais alto do que qualquer outro elemento eletropositivo com exceção do Hidrogênio; existe em três formas de oxidação: como  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  e possui a capacidade de formar amálgamas com vários metais (WHO, 2000).

O mercúrio é considerado um elemento raro, situado em 16º lugar no conjunto dos elementos conforme sua abundância na Terra, sendo o cinábrio ( $\text{HgS}$ ), o minério de mercúrio mais difundido na natureza. Suas reservas naturais são avaliadas em cerca de 30 bilhões de toneladas. Sua utilização pelo homem é bem vasta, cerca de 80 indústrias diferentes utilizam o mercúrio, no mínimo, de 3000 maneiras diversas (Azevedo, 2003). Dentre a demanda total, 33% da utilização do mercúrio destina-se à obtenção eletrolítica de cloro e soda cáustica, onde o mercúrio metálico apresenta-se como o cátodo. Tal utilização constitui historicamente numa das mais largas fontes de poluição por mercúrio (Schroeder & Munthe, 1998). Neste século, com o rápido aumento da produção e do uso do mercúrio, este deixou de representar um risco apenas para o trabalhador das minas de onde é obtido e das indústrias onde é empregado e passou a se constituir um risco generalizado. Muito do mercúrio descartado no ambiente pelas atividades antrópicas certamente está se incorporando aos ciclos geoquímicos e às cadeias tróficas, aumentando suas concentrações nos ecossistemas. Desta forma, além de se conhecer os riscos, é necessário conhecer as atividades emissoras de mercúrio no ambiente. Importantes fontes de poluição por mercúrio incluem além das fábricas de cloro-álcali, a exploração mineral e refino do metal, indústrias de polpa e papel, indústrias de plástico e eletrônica, práticas agrícolas, hospitais e indústrias de medicamentos de mercúrio. Estima-se que as

emissões antrópicas podem contabilizar 2000-4000 toneladas/ano (Munthe, *et al.*, 2001; Pirrone *et al.*, 1996; Lacerda, 1997), no entanto sabe-se que ainda existem muitas incertezas acerca destas estimativas por falta de dados referentes às contribuições de fontes como combustíveis fósseis, resíduos sólidos, queima de biomassa, etc, principalmente por parte dos países do hemisfério sul. Muito do mercúrio que circula atualmente no meio ambiente foi liberado intensamente anos atrás e as superfícies aquáticas e terrestres são responsáveis por reemitir o mercúrio para a atmosfera após sua evasão inicial pelas superfícies.

As fontes naturais mais significativas de mercúrio são a desgaseificação natural da crosta terrestre, as emissões de vulcões e a evaporação de corpos aquáticos. A emissão natural global de mercúrio é estimada em 2000 - 3000 toneladas/ano (Lindquist *et al.*, 1991; Mason *et al.*, 1994). Estima-se que das emissões totais de mercúrio, a Ásia seja responsável por 53% das emissões, África 18%, Europa 11%, América do Norte 9%, Austrália 6%, América do Sul 4% (EPA, 2006). O mercúrio emitido, tanto por fontes naturais quanto antrópicas, está predominantemente na sua forma elementar, como  $Hg^0$ , sendo desta forma, a atmosfera o principal meio de transporte do mercúrio na natureza (Schroeder e Munthe, 1998). Devido à sua baixa reatividade e baixa solubilidade em água pura, o  $Hg^0$  tem um longo tempo de residência na atmosfera da ordem de um ano, podendo ser transportado por grandes distâncias (Schroeder e Munthe, 1998) e depositado numa escala local, regional e global. Segundo dados da literatura há evidências da ligação entre as emissões antrópicas de mercúrio e concentrações elevadas de mercúrio em áreas remotas (Fitzgerald *et al.*, 1998), o que mostra que o mercúrio torna-se um problema global que afeta não só áreas, por exemplo, altamente industrializadas, mas também áreas distantes das fontes de emissão.

O mercúrio e seus derivados são extremamente tóxicos podendo causar ao homem danos adversos nos sistemas nervoso, reprodutivo, digestivo, renal, cardíaco, imunológico, respiratório, entre outros. A rota de contaminação humana por mercúrio pode ser tanto ocupacional (mineração, indústrias, lâmpadas fluorescentes) como ambiental (consumo de peixe contaminado) (UNEP, 2002). Devido à sua alta

toxicidade, a inserção do mercúrio em programas de vigilância ambiental tem o respaldo da Organização Mundial de Saúde (WHO) ao avaliar além da gravidade e da frequência dos efeitos à saúde, número de pessoas expostas, sua ubiquidade e abundância no ambiente, persistência ambiental e capacidade de bioacumulação e biomagnificação. O mercúrio encontra-se entre os mais biomagnificados metais da cadeia alimentar e está sendo apontado por várias agências nacionais, internacionais e comissões para possível controle de emissões. Níveis limites de concentração de Hg inorgânico na água para consumo humano, ar ambiente externo e peixes, preconizados pela WHO, são:  $6\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $1\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0,5\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

O mercúrio está incluído na classificação das Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) e está sob monitoramento do Fundo Mundial para o Meio Ambiente (GEF) e do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP). A UNEP e também a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) enfatizam por meio de publicações específicas e relatórios a necessidade de se melhorar a qualidade das informações existentes e aprimorar políticas voltadas para a redução dos riscos derivados da exposição por mercúrio. No Brasil o controle ambiental ficou sob responsabilidade dos órgãos ambientais dos governos estaduais, cujas ações não demonstram objetividade nem articulação com as instituições federais. Um dos programas de monitoramento de mercúrio existentes no Brasil refere-se ao PROMER (Programa Mercúrio), coordenado pelo IBAMA e com apoio do CNPq. O PROMER constitui um programa nacional de controle e monitoramento de mercúrio na Amazônia e no Pantanal, com a assessoria de 90% dos especialistas brasileiros em mercúrio, cujo objetivo é a elaboração de um banco de dados para criar subsídios para ações de gestão governamental.

## 2.2 Comportamento do Hg na atmosfera

Na atmosfera o mercúrio existe principalmente nas três seguintes formas: Hg gasoso elementar ( $\text{Hg}^0$ ), o mercúrio gasoso reativo ( $\text{Hg}^{+2}$ ) (MGR) e o mercúrio particulado ( $\text{Hg(p)}$ ) (Lin e Pehkonen, 1999; Schroeder e Munthe, 1998). O mercúrio

gasoso total (MGT) é principalmente composto por  $\text{Hg}^0$  (~ 97 %) (Munthe e McElroy, 1992) com pequenas frações de outras espécies voláteis, tais como,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  ou  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Mercúrio particulado total (MPT) consiste no mercúrio ( $\text{Hg}^0$  ou MGR) ligado ou adsorvido ao material particulado (Munthe *et al.*, 2001). Em áreas remotas, sem fontes antrópicas locais de mercúrio, as concentrações de MPT são geralmente baixas e o mercúrio gasoso total (MGT) contribui com a maior parte (> 99 %) da concentração de mercúrio no ar (Munthe *et al.*, 2001). Em regiões industrializadas a concentração de MPT pode chegar a aproximadamente 40% do total do mercúrio presente na atmosfera (Lin e Pehkonen, 1999).

Devido a sua baixa solubilidade em água ( $2 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$  em  $25^\circ\text{C}$ ; Azevedo, 2003) o mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ) é removido da atmosfera lentamente por deposição úmida e pela transformação em espécies mais solúveis. As formas divalentes de mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e mercúrio particulado ( $\text{Hg(p)}$ ) são no mínimo  $10^5$  vezes mais solúveis que o  $\text{Hg}^0$  (Lindberg e Stratton, 1998) e são prontamente removidas após emissão em escala local ou regional via processos de deposição seca ou úmida (Schroeder e Munthe, 1998). Estas duas formas de mercúrio têm tempos de residência na atmosfera que vão de algumas horas a vários meses. O mercúrio divalente, conceituado como mercúrio gasoso reativo (RGM), pode reagir com um número considerável de ligantes diferentes ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  e  $\text{CN}^-$ ) para formar complexos inorgânicos relativamente estáveis como  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg(OH)}_2$  e  $\text{Hg(SO}_3)_2^{2-}$ . O mercúrio particulado é formado quando o mercúrio divalente na forma de  $\text{Hg(OH)}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgSO}_3$  e  $\text{Hg(NO}_3)_2$  é adsorvido em partículas atmosféricas principalmente em fase aquosa (chuva, nuvens). Na atmosfera, tanto em meio aquoso quanto gasoso podem ocorrer a oxidação de mercúrio elementar e a redução de mercúrio divalente. Importantes oxidantes atmosféricos são: ozônio, radicais hidroxila e cloro. Agentes redutores importantes são complexos de enxofre (sulfito) e radicais hidroperóxidos. Fotorredução também pode ocorrer, porém em menor escala (Schroeder e Munthe, 1998).

Desta forma, para o melhor entendimento do ciclo global do mercúrio, o estudo dos processos de transformação e transferência das espécies de mercúrio no ambiente torna-se bastante importante. A deposição úmida de  $\text{Hg}^{+2}$  (dissolvido) e a deposição

seca de Hg particulado são considerados processos de transferência do Hg da atmosfera para os compartimentos terrestres. Entretanto, a transferência do  $\text{Hg}^0$  pode ocorrer de maneira bidirecional entre atmosfera e superfícies terrestres (água/atmosfera, solo/atmosfera, vegetação/atmosfera) causando emissão ou deposição do metal na sua forma elementar. Os registros históricos de deposição de mercúrio nos ecossistemas aquáticos indicam um aumento de 2 a 5 vezes no nível de contaminação desde os tempos pré-industriais em latitudes médias do Hemisfério Norte (Slerm e Langer, 1992; Mason *et al.*, 1994). Não obstante, os registros existentes de alterações históricas podem ser afetados por “inputs” regionais e as evidências do impacto global das emissões antrópicas são ainda escassas.

### 2.3 O ciclo do mercúrio

O ciclo global do mercúrio é determinado pelas emissões antrópicas e naturais de formas gasosas de mercúrio para a atmosfera, as quais são sujeitas a um transporte atmosférico de longa distância. O mercúrio gasoso ( $\text{Hg}^0$ ) proveniente de fontes naturais ou antrópicas pode sofrer reações de oxidação e gerar o mercúrio divalente ( $\text{Hg}^{+2}$ ), que por sua vez, devido a sua alta solubilidade em relação ao  $\text{Hg}^0$ , pode facilmente ser depositado nas superfícies terrestres (água, solo, vegetação) por via úmida ou via seca. O  $\text{Hg}^{+2}$  ou mesmo o  $\text{Hg}^0$  ainda podem ser incorporados às partículas de aerossol e serem prontamente depositados. Uma vez incorporado nas superfícies, o mercúrio pode ser remobilizado quando as espécies oxidadas forem reduzidas a  $\text{Hg}^0$ , por processos químicos, fotoquímicos e/ou biológicos (Schroeder e Munthe, 1998)

Nas superfícies das águas, solo, sedimento, a espécie  $\text{Hg}^{+2}$  é a espécie dominante, que pode ser metilada principalmente por processos bióticos e formar o metilmercúrio ou dimetilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ );  $((\text{CH}_3)_2\text{Hg})$ . Em qualquer ambiente aquático, somente pequena porção do mercúrio total existe como  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , geralmente até 10%. A metilação ocorre, principalmente, nos dois centímetros superiores dos sedimentos, pois é nessa camada que se encontra a maioria da população microbiana

responsável pela sua síntese (Bisinoti e Jardim, 2004). O metilmercúrio é a espécie mais tóxica do mercúrio, cerca de 50 a 100 vezes mais tóxico que o mercúrio inorgânico, e constitui uma das maiores preocupações no estudo da ecotoxicologia do mercúrio devido à sua capacidade de se bioacumular nos organismos ao longo da cadeia alimentar, magnificando-se. Muitos fatores no ambiente aquático influenciam a metilação do mercúrio como temperatura, concentração de bactérias no meio, pH, tipo de sedimento, condições de oxi-redução do meio e de variações sazonais (Villas Boas, 1997, Bisinoti e Jardim, 2004). Além de  $\text{Hg}^{+2}$  e espécies orgânicas de mercúrio, encontra-se também em ambiente aquático o mercúrio dissolvido gasoso – MDG, constituído principalmente de  $\text{Hg}^0$ , que pode ser mobilizado para a atmosfera. Em escala global, Mason *et al.* (1994) estimaram que a quantidade de Hg emitido na superfície dos oceanos ( $10 \text{ Mmol ano}^{-1}$ ) é equivalente à quantidade nele depositada. A disponibilidade do  $\text{Hg}^0$  em ambiente aquático é limitada pela sua taxa de oxidação a  $\text{Hg}^{+2}$  por agentes como oxigênio, nitrato, nitrito, íons férrico, sulfato, enxofre, etc, além do equilíbrio entre a metilação/desmetilação/volatilização (Xiao *et al.*, 1991; Fitzgerald e Mason, 1998; Da Silva, 2004 ).

O solo apresenta bastante relevância para o ciclo do mercúrio. Ele é considerado um geoquímico isolador, ou seja, está entre a litosfera e a atmosfera e assim o mercúrio é frequentemente acumulado neste compartimento. É no solo que se encontra o mercúrio antrópico (90-95%) liberado para a atmosfera desde os tempos remotos (Fitzgerald *et al.*, 1998). A maior quantidade do mercúrio presente nos solos está como compostos orgânicos de mercúrio não voláteis, isto é espécies de  $\text{Hg}^{+2}$  adsorvidos a compostos orgânicos presentes no solo, como os ácidos húmicos e fúlvicos. O mercúrio pode ser distribuído nas fases líquida, sólida e gasosa do solo e sua mobilidade é condicionada por parâmetros como potencial de oxiredução, pH, drenagem e tipo de solo, além de outros fatores. Assim, sua mobilidade para as camadas mais profundas do solo é pequena e pode ser limitada pelas reações de redução do  $\text{Hg}^{+2}$  a espécies mais voláteis que poderão ser emitidas para a atmosfera (Mark e Williamson, 2004). A lixiviação e a erosão transferem o mercúrio de solos para a água e o sedimento, tanto de ambientes marinhos como de água doce. Este fluxo

envolve o mercúrio inorgânico, mas grande parte está associada com matéria orgânica particulada e dissolvida. O mercúrio do sedimento é, em parte, transformado em formas alquiladas, principalmente metilmercúrio (Mark e Williamson, 2004; Bisinoti e Jardim, 2004; Roulet *et al.*, 1999).

O mercúrio, gasoso e particulado, pode também ser depositado na superfície das plantas e pode ser assimilado pelos tecidos, principalmente foliares (Schroeder e Munthe, 1998). Parte do mercúrio acumulado na superfície foliar é lavada pela água de chuva com conseqüente enriquecimento da água de transprecipitação (Rea *et al.*, 1996, Fostier *et al.*, 2000). O mercúrio presente na água de transprecipitação pode ser responsável pelo enriquecimento deste elemento na serapilheira e no solo de florestas. O enriquecimento da vegetação por via de absorção radicular, embora possível em solos altamente contaminados parece ser desprezível quando comparada ao enriquecimento por via de deposição úmida e seca (Gustin *et al.*, 2004). Os processos que envolvem a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  na superfície das folhas e emissão de  $\text{Hg}^0$  da vegetação para a atmosfera ainda são amplamente desconhecidos.

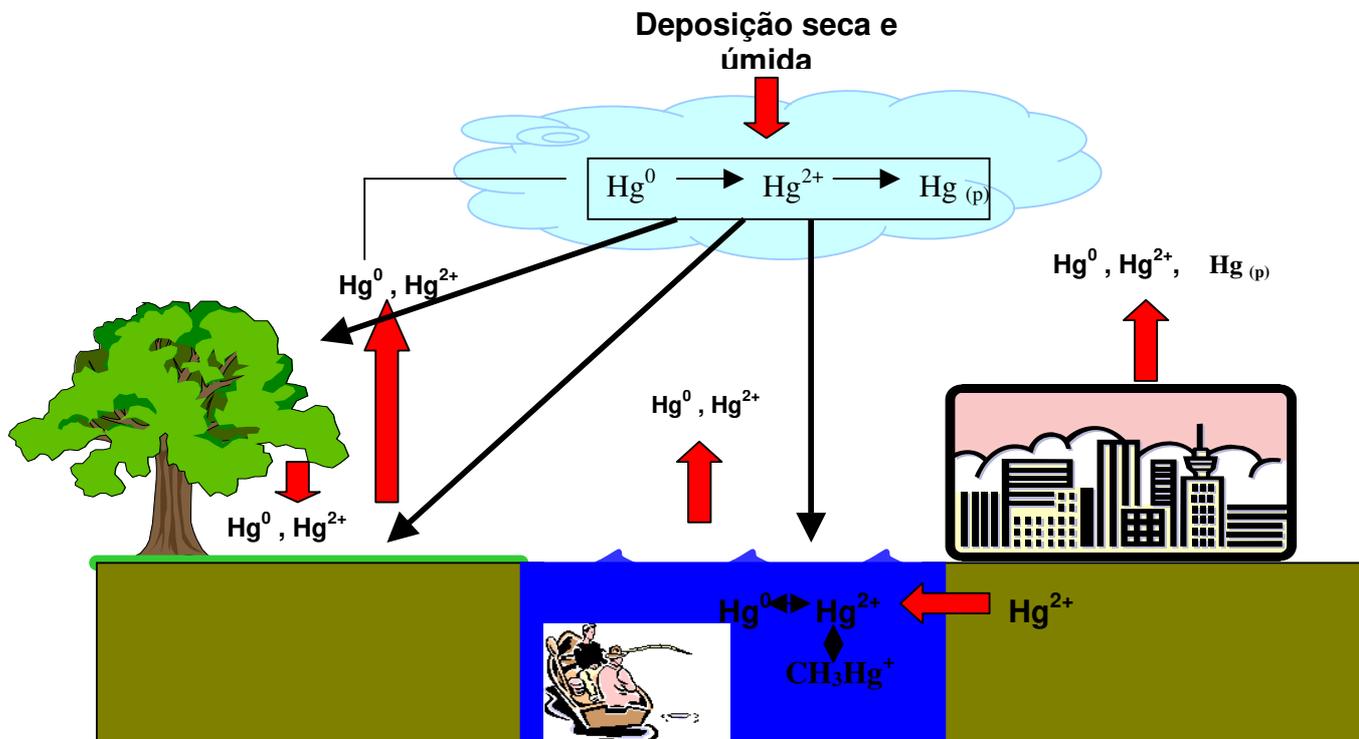


Figura 2.1: Esquema simplificado do ciclo do mercúrio no meio ambiente.

## 2.4 Quantificação de fluxo de Hg<sup>0</sup> na interface solo/atmosfera

Para o entendimento da dinâmica biogeoquímica do Hg no meio ambiente, o conhecimento das taxas de deposição e evasão, isto é, dos fluxos na interface ar/solo sempre foi apontado como de extrema importância. Em um trabalho de Carpi e Lindberg (1998) houve a constatação de que o total das emissões terrestres de Hg<sup>0</sup> poderia ser igual ou superior ao total de emissões marinhas (2000 Mg ano<sup>-1</sup>; Mason *et al.*, 1994), que até então já eram mais bem quantificadas e compreendidas. A escassez de dados a respeito dos fluxos na interface solo/atmosfera foi proveniente da carência de metodologias e do entendimento dos processos envolvidos com o Hg nesta interface. Até o final da década de 80, como os fluxos de deposição úmida eram facilmente quantificados, avaliava-se a contribuição das águas e dos solos no ciclo do mercúrio determinando-se a entrada de mercúrio nestes ambientes por via úmida e via seca e comparando estes fluxos com o mercúrio transferido para os corpos de água.

As quantificações de fato dos fluxos nas interfaces ar/água, ar/solo só foram realizadas posteriormente (Schroeder *et al.*, 1989). Na década de 90 os estudos de campo sobre os fluxos de Hg na interface solo/atmosfera se intensificaram, revelando a participação efetiva dos solos contaminados naturalmente, contaminados antropicamente e também em solos considerados não impactados sobre o ciclo regional e global do mercúrio (Kim *et al.*, 1997; Carpi e Lindberg, 1998; Zhang e Lindberg, 1999). As contribuições de solos naturalmente enriquecidos com Hg foram consideradas importantes fontes de Hg para a atmosfera, indicando inclusive que as fontes naturais de mercúrio poderiam ser comparáveis às fontes antrópicas em relação à distribuição regional e global do mercúrio atmosférico (Gustin *et al.*, 1999).

A quantificação dos fluxos em áreas não impactadas, como as florestas, tornou-se de grande interesse principalmente devido a grande extensão destas áreas propícias a evasão de Hg<sup>0</sup> e devido a constatação do aumento das concentrações de Hg<sup>0</sup> na atmosfera. Em razão do número limitado de dados de fluxos já obtidos em florestas, Lindberg *et al.*, (1998) assim como outros autores (Schroeder e Munthe,

1998) sugeriram a necessidade de se fazer novas medidas das emissões “naturais” de  $\text{Hg}^0$ , para que melhor se contabilizasse as emissões antrópicas.

Os dois métodos mais utilizados para a quantificação dos fluxos de  $\text{Hg}^0$  na interface solo-atmosfera são: os métodos micrometeorológicos e os métodos que utilizam as câmaras de fluxo (câmaras fechadas e câmaras abertas ou dinâmicas). Em qualquer uma destas técnicas de quantificação, a obtenção dos fluxos de  $\text{Hg}^0$  nunca ocorre diretamente e, sim, através da medida de concentrações de  $\text{Hg}^0$  atmosférico em diferentes pontos e/ou alturas. Desta forma, o termo “medir fluxo”, embora freqüentemente utilizado, inclusive neste texto, pode ser considerado como um abuso de linguagem.

### 2.4.1. Métodos micrometeorológicos

Entre os métodos micrometeorológicos, o método mais utilizado até agora para a quantificação de fluxos de  $\text{Hg}^0$  na interface solo-atmosfera é o método da razão de Bowen (MBR), (Meyers *et al.*, 1996). Neste método, os fluxos de um gás traço ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) são utilizados para calcular o coeficiente de mistura turbulenta ( $K_w$ ) (*turbulent transfer coefficient*) do  $\text{Hg}^0$ . O fluxo de mercúrio é calculado pelas equações:

$$F_{\text{Hg}} = K_w \Delta\text{Hg} \quad \text{e} \quad K_w = F_{\text{H}_2\text{O}} / \Delta\text{H}_2\text{O} ,$$

Onde,  $F_{\text{Hg}}$  é o fluxo de  $\text{Hg}^0$ ,  $K_w$  é o coeficiente de mistura turbulenta,  $\Delta\text{Hg}$  é o gradiente de concentração de mercúrio entre duas alturas de medida ( $z_1$  e  $z_2$ ),  $F_{\text{H}_2\text{O}}$  é o fluxo de vapor de água, e  $\Delta\text{H}_2\text{O}$  é o gradiente de concentração de vapor de água entre  $z_1$  e  $z_2$ . A relação entre o fluxo de mercúrio e o fluxo de vapor de água foi determinada por Poissant e Casimir (1998), onde obtiveram um coeficiente de correlação de 0,90.

O método apresenta a principal vantagem de não perturbar o meio, pois as medidas são feitas somente no ar sobre o solo. O fluxo calculado vem de uma média de fluxos sobre uma área bem maior do que aquela possível com câmaras de fluxo.

Desta forma, pode-se dizer que conseqüentemente pode levar a resultados de quantificação com boa exatidão. Apesar disto, este método foi pouco utilizado até agora (Kim et al., 1995; Lindberg *et al.*, 1995; Meyers *et al.*, 1996) em razão das suas limitações. O MBR é um método baseado em cálculos de fluxos em condições ideais, de uma superfície uniforme horizontal com um fluxo homogêneo, o que não é comum, pois no campo, há mudanças na velocidade do vento. Além disto, o método necessita das medidas de concentrações de um outro gás, geralmente H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> utilizando espectrômetro de infravermelho.

### 2.4.2 Câmaras de fluxo

As câmaras de fluxo são basicamente caixas com formatos variáveis (retangular, cilíndrica) construídas a partir de materiais como teflon ou acrílico, abertas no fundo para o contato com o solo. Nas câmaras dinâmicas, o ar é bombeado através da caixa com vazão constante, e a concentração de mercúrio é medida na entrada e na saída da câmara empregando-se um analisador de mercúrio. Nas câmaras estáticas não há renovação do ar através da câmara e a concentração de mercúrio é medida diretamente na entrada e dentro da câmara. A utilização das câmaras estáticas foi limitada, pois apresentavam a desvantagem de ocasionar a saturação de Hg<sup>0</sup> na camada limite entre o solo e a atmosfera, o que prejudicava os fluxos de Hg<sup>0</sup> nesta interface. A utilização das câmaras dinâmicas foi bem mais difundida e constitui atualmente o método mais utilizado para medidas de fluxos de Hg<sup>0</sup>.

Carpi e Lindberg, (1998) utilizaram para suas medidas de fluxo uma câmara de fluxo de teflon com formato retangular (60x20x20cm). O ar era introduzido através de quatro orifícios de área 2,1 cm<sup>2</sup> a uma vazão constante de 5 L min<sup>-1</sup>. Gillis e Miller, 2000 construíram uma câmara de fluxo semelhante à utilizada por Carpi e Lindberg para estudar as possíveis fontes de erro encontradas na utilização das câmaras. Segundo os autores, a influência dos ventos e a incerteza sobre a vazão do ar podem ser fontes de erro nas medidas do Hg<sup>0</sup>. Isto foi verificado ao se observar um aumento linear do fluxo de mercúrio com o aumento da taxa de renovação de ar dentro da

câmara, e uma diminuição dos fluxos de mercúrio com a exposição da câmara em ambientes com ventos.

Utilizando-se as câmaras dinâmicas de fluxo (CDF), o fluxo de mercúrio na interface solo/atmosfera é calculado pela equação:

$$F = Q (C_s - C_e)/A \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $F$  é o fluxo total em  $\text{ng Hg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ;  $C_s$  e  $C_e$  são as concentrações de  $\text{Hg}^0$  medidas na saída e na entrada da câmara ( $\text{ng Hg m}^{-3}$ ), respectivamente;  $A$  é a área coberta pela câmara ( $\text{m}^2$ ) e  $Q$  é a vazão do ar que atravessa a câmara ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). A metodologia mais comumente utilizada para determinar a concentração do  $\text{Hg}^0$  no ar consiste na amalgamação do mercúrio sobre ouro (areia de quartzo recoberta com ouro) e na detecção por Espectrometria de Fluorescência Atômica – AFS, após dessorção térmica do mercúrio amalgamado sobre a coluna (Ebinghaus et al., 1999; Fadini e Jardim, 2001). Além do  $\text{Hg}^0$ , outros compostos tais como  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$  também podem ser encontrados no ar e amalgamados, no entanto a técnica de AFS só permite detectar  $\text{Hg}^0$ . Como mais de 90% do Hg presente no ar está na forma de  $\text{Hg}^0$ , assume-se que a metodologia usada permite a quantificação de mercúrio gasoso total (MGT) (Wallschlager *et al.*, 1999).

Em razão da sua simplicidade, praticidade e do seu baixo custo, a CDF é até o momento o sistema que mais foi utilizado para quantificar os fluxos de mercúrio na interface solo-atmosfera. Entretanto, a principal desvantagem das CDF consiste no fato de poder influenciar o meio, pois por ser uma caixa praticamente fechada poderá influenciar sobre os parâmetros ambientais como a temperatura (do solo/ar), a incidência de radiação solar, a velocidade do vento e a turbulência. Além disto, o fluxo medido representa somente a área do solo delimitada pela câmara. Por outro lado, as câmaras podem ser modificadas quanto ao tipo de material, tamanho, número de entradas, etc, para melhor representatividade.

Em 1999, foi realizada a primeira intercomparação internacional entre os métodos CDF e MBR e os resultados obtidos com as CDF foram sistematicamente de três a quatro vezes inferiores aos resultados obtidos com o MBR (Gustin *et al.*, 1999).

Neste estudo, cientistas de 10 diferentes instituições de pesquisas situadas na Suécia, Canadá e Estados Unidos realizaram simultaneamente medidas de fluxos de mercúrio na região de Nevada, EUA, em uma área naturalmente enriquecida por mercúrio. Além da comparação entre os métodos que utilizam CDF e MBR, os cientistas puderam verificar a eficiência e precisão das medidas com as câmaras ao compararem as medidas de fluxos realizadas com sete câmaras diferentes (diferenças em relação ao formato, material, vazão de bombeamento, métodos de análise). As características de cada câmara e os resultados obtidos podem ser visualizadas na tabela 2.1. Os resultados demonstraram que as câmaras responderam similarmente aos fatores ambientais que produziam fluxos máximos e mínimos. Testes estatísticos mostraram uma significativa diferença entre os fluxos medidos com as diferentes câmaras, com exceção dos pares de câmaras denominadas GU e GKSS; UM e ORNL. Em geral, os fluxos diurnos medidos com as diferentes câmaras tiveram entre si coeficientes de variação de 40-80%. As diferenças entre os resultados foram atribuídas principalmente à heterogeneidade espacial e/ou às diferenças operacionais entre as câmaras. Dentre as câmaras que possuíam configurações semelhantes e estavam muito próximas uma da outra, a diferença entre os resultados foi atribuída principalmente à vazão de bombeamento (representada na tabela pelo tempo de residência do ar na câmara) adotada para cada câmara e, ainda, que a baixa vazão poderia sub-estimar os fluxos quantificados por CDF. Como resultado desta intercomparação concluiu-se que uma das grandes vantagens da utilização de câmaras para medidas de fluxo residia na possibilidade de se investigar os parâmetros envolvidos nas emissões de mercúrio, por exemplo, a temperatura, a luz, a precipitação, a concentração de mercúrio no solo, uma vez que todas as câmaras responderam similarmente a estes parâmetros.

**Tabela 2.1:** Descrição das câmaras utilizadas e resultados dos fluxos obtidos no projeto de intercomparação metodológica (Gustin *et al.*, 1999).

Câmara	Características	Fluxo (ng m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
ORNL	Em Teflon, retangular (60x20x20cm <sup>3</sup> ), TR: 4,8 min.	141 ± 150
GKSS	Em Teflon, retangular (60x20x20cm <sup>3</sup> ), TR: 16 min.	59 ± 122
GU	Em Teflon, retangular (60x20x20cm <sup>3</sup> ), TR: 13-24 min.	51 ± 40
FG	Acrílico (59,5 x 39 cm parte superior; 62 x 43 cm base, cm altura); TR: 1,1 min.	103 ± 125
*GSC	Acrílico (74,5 x 40 x 14,5 cm <sup>3</sup> ); TR: 4,3 min.	-
EC	Aço inoxidável, área: 0,13m <sup>2</sup> ; TR: 6,6 min	391 ± 165
UM	Em Teflon, retangular (84 x 28 x 25cm <sup>3</sup> ), TR: 5,9 min.	192 ± 320

TR: Tempo de residência do ar na câmara

\* Não foi apresentado no artigo o resultado do fluxo

Para simular as medidas de emissão de Hg feitas com as CDF e entender as discrepâncias entre CDF e MBR um grupo de pesquisadores coordenado por Lindberg desenvolveu o Modelo da Dupla Camada de Troca (“Two-Resistance Exchange Interface Model”) (Zhang *et al.*, 2002).

O Modelo da Dupla Camada de Troca é baseado sobre o princípio do balanço de massa e sobre a teoria da dupla resistência de troca na interface solo-atmosfera. As duas principais equações que regem o modelo são as seguintes:

$$F_{\text{steady}} = \frac{F_{\text{max}}}{1 + \beta(S_h s + A_h s)/Q} \quad C_o = C_i + \frac{h_i (C_s - C_i)}{(Q/A) + h_i}$$

Onde:

$F_{\text{steady}}$  : fluxo de Hg no equilíbrio entre emissão e remoção (*steady state*)

$F_{\text{max}}$ :  $F_{\text{steady}}$  para Q suficientemente alta

$\beta$  : constante (igual a 31 , 25 °C); S : Superfície vertical da câmara

$h_s$ : Coeficiente de transferência de massa na camada de solo superficial

$h_i$ : coeficiente global de transferência de massa na interface solo/atmosfera

Q : vazão de bombeamento

$C_o$ : concentração de mercúrio na saída da câmara

$C_i$ : concentração de mercúrio na entrada da câmara

$C_s$ : concentração de mercúrio dentro da câmara

A partir das duas equações do modelo físico, observa-se que para uma câmara de tamanho definido, a única variável que pode influenciar o valor de fluxo e da concentração  $C_o$  é a vazão de bombeamento (Q) e que quando:

$$Q \rightarrow \infty, F_{\text{steady}} \text{ aumenta e } Q \rightarrow \infty, C_o \text{ diminui.}$$

O modelo foi testado com câmaras de vários tipos (material, formato, dimensões) e para vários solos (não contaminados, contaminados, naturalmente enriquecidos) e em todos os casos os valores de fluxos aumentaram quando a vazão de bombeamento aumentou (Lindberg *et al.*, 2002). Para o estabelecimento do modelo, os autores consideraram que:

- O aumento da vazão não gera um déficit de pressão dentro da câmara, eliminando o risco de bombeamento do  $Hg^0$  do solo;
- O equilíbrio entre pressão externa e interna é assegurado pelo número e pelo tamanho das aberturas na entrada da câmara.

Foi evidenciado, desta forma, que entre as perturbações provenientes da presença da câmara, uma baixa vazão de bombeamento possibilitaria a acumulação de mercúrio gasoso dentro da câmara. A sob-pressão resultante levaria a uma diminuição da emissão de mercúrio antes que o *steady state* entre emissão e remoção fosse atingido e a um aumento da resistência de troca na interface solo-atmosfera.

Dependendo das dimensões da câmara, o modelo prevê uma vazão ótima ( $Q_{ot}$ ) de bombeamento variando de 20 a 50 L min<sup>-1</sup>. Sabe-se, entretanto, que a utilização de bombas de tal capacidade no campo é muitas vezes impossibilitada pela alta demanda de energia.

## 2.5 Influência dos parâmetros ambientais sobre a evasão de $\text{Hg}^0$ dos solos para a atmosfera

No solo, dependendo das condições redox, o Hg pode ocorrer em três diferentes estados de oxidação  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  e as espécies  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$  são mais freqüentemente encontradas. O potencial redox, carbono orgânico dissolvido (DOC), pH e a concentração de  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  são parâmetros importantes na especiação de Hg na solução do solo e nas transformações químicas existentes. As espécies que mais afetam a especiação do mercúrio nos ambientes terrestres são:  $\text{Cl}^-$ , DOC, e  $\text{S}^{2-}$  devido a sua abundância e sua estabilidade com o mercúrio inorgânico (Mark e Williamson, 2004). Devido à forte tendência em formar complexos em condições naturais, dificilmente a espécie  $\text{Hg}^{2+}$  é encontrada na forma livre. Em condições redutoras, as quais são mais comuns em solos alagados e horizontes mais profundos, as formas de mercúrio mais encontradas são  $\text{HgSH}$ ,  $\text{HgOHSH}$  e  $\text{HgCISH}$ . Estas formas de mercúrio estão geralmente ligadas a moléculas/íons orgânicos e inorgânicos. Nas superfícies do solo sob condições oxidantes, as formas mais comuns de mercúrio inorgânico são  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^+$ ,  $\text{HgS}$  e  $\text{Hg}^0$ . A maioria destas formas de mercúrio encontram-se também ligadas a íons orgânicos e inorgânicos.

Os processos que envolvem a adsorção do mercúrio em partículas minerais e orgânicas no solo correlacionam-se com a área superficial das partículas, seu conteúdo orgânico e capacidade de troca catiônica. Como resultado, solos argilosos e com alto teor orgânico possuem uma alta capacidade de adsorver e reter o mercúrio que é depositado atmosféricamente. Se os solos são neutros a alcalinos, o mercúrio mostra forte adsorção em componentes minerais. Os componentes orgânicos do solo são melhores adsorventes em ambientes ácidos. A concentração mais elevada de íons  $\text{Cl}^-$  e um decréscimo no pH podem juntos ou separadamente diminuir a adsorção do mercúrio (Mark e Williamson, 2004; Miretzky *et al.*, 2005).

O conhecimento desses processos de especiação e também das reações de transformações é importante para explicar a retenção/mobilidade desse elemento no solo, o equilíbrio entre o solo/atmosfera e a disponibilidade para acúmulo em plantas. A

afinidade de mercúrio por matéria orgânica natural tem sido discutida a cerca de 30 anos (Lindberg & Harris, 1974). Schluster (1991) têm sugerido que os colóides minerais contribuem mais para a adsorção de espécies organomercuriais, enquanto Hg inorgânico geralmente é mais fortemente adsorvido pelas substâncias húmicas de solos (Yin *et al.*, 1997). Nestas, o  $\text{Hg}^{2+}$  pode ser fortemente e/ou fracamente adsorvido/complexado por grupos sulfídricos (Xia *et al.*, 1999; Skyllberg *et al.*, 2000) e oxigenados doadores de elétrons (Zhang & Lindberg, 1999) presentes em suas estruturas.

Em recentes investigações, Fadini & Jardim (2001) sugeriram que o solo da região da Bacia do Rio Negro (Amazônia) possui elevada concentração de mercúrio natural. Devido aos processos de lixiviação durante a maior parte do ano, provavelmente os íons mercúrio seriam conduzidos do solo para o sistema aquático da Bacia Amazônica. Desta forma, as substâncias húmicas do solo funcionariam como um tampão natural reduzindo a disponibilidade e a toxicidade do mercúrio para os sistemas aquáticos.

Nos solos, o  $\text{Hg}^0$  tem também uma grande afinidade por compostos orgânicos e inorgânicos. Geralmente a matéria orgânica adsorve melhor o  $\text{Hg}^0$  do que os compostos inorgânicos como os óxidos dos metais. A estrutura física dos solos também causa influência sobre a adsorção do mercúrio no solo. Por exemplo, a baixa permeabilidade dos solos argilosos restringe a migração do  $\text{Hg}^0$ . Quando adsorvido, o  $\text{Hg}^0$  pode ser oxidado bioticamente e abioticamente. Os processos de sorção e dessorção de  $\text{Hg}^0$  controla diretamente a distribuição do  $\text{Hg}^0$  e sua disponibilidade para emissão (Mark e Williamson, 2004).

Em relação às reações químicas que ocorrem no solo podem ser citadas as reações de metilação do  $\text{Hg}^{2+}$ , desmetilação do  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , e oxidação do  $\text{Hg}^0$  (Carpi e Lindberg, 1998). Além destas, umas das reações mais importantes refere-se à redução do  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$ . O mercúrio que é evaporado dos solos, tanto de regiões basais quanto não basais, está na forma de vapor  $\text{Hg}^0$  e vapor de  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  e outras contribuições muito diminutas de outras espécies menos voláteis  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $\text{HgCl}_2$ . A formação do  $\text{Hg}^0$  e sua posterior volatilização correspondem a

dois importantes processos que ocorrem na superfície terrestre, pois podem inclusive regular a porção de mercúrio que chega à superfície das águas. A redução do  $\text{Hg}^{2+}$  pode ocorrer tanto bioticamente quanto abioticamente e geralmente ocorrem em solos potencialmente redutores (Schluter, 2000).

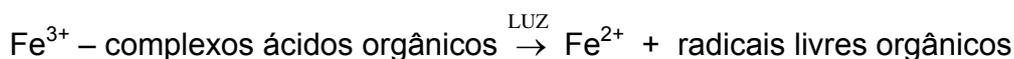
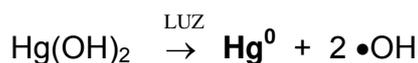
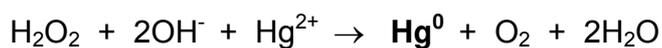
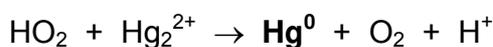
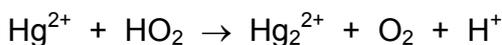
A redução biótica ocorre devido à toxicidade do mercúrio aos microorganismos, desta forma com o objetivo de desintoxicar o ambiente, os microorganismos promovem a transformação de espécies mais tóxicas de mercúrio como  $\text{Hg}^{2+}$  e compostos alquilados de mercúrio em menos tóxicas como  $\text{Hg}^0$ . Sabe-se que bactérias do tipo *Escherichia coli* e *saccharomyces* podem mediar a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  com a enzima mercúrio redutase (Schluter, 2000). Grandes quantidades de matéria orgânica no solo podem inibir bem mais a redução biótica do que a abiótica devido a menor disponibilidade do  $\text{Hg}^{2+}$ . O nível de concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  necessário para induzir a redução microbiana em solos de baixa adsorção, tais como os solos arenosos, provavelmente está na concentração de centenas de  $\text{mg Hg kg}^{-1}$  (Schluter, 2000).

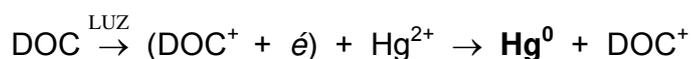
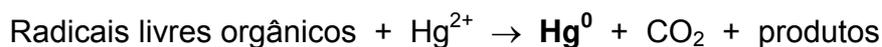
Nos solos, a redução abiótica normalmente ocorre com o auxílio de redutores tais como  $\text{Fe}^{2+}$  e ácidos fúlvicos e húmicos (Schluter, 2000; Zhang e Lindberg, 1999). A redução do mercúrio nos solos é altamente influenciada pela adsorção. Geralmente, uma forma inorgânica de mercúrio livre em solução tem um potencial maior de ser reduzido do que uma forma que está adsorvida em um componente do solo (Schluter, 2000; Mark e Williamson, 2004). Desta forma, a redução em solos arenosos é maior do que em solos argilosos ou solos com alto teor orgânico. A redução abiótica do  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  pode ser intensificada na presença da luz solar (Zhang e Lindberg, 1999; Schluter, 2000; Gustin *et al.*, 2002; Wallschlager *et al.*, 1999). Estas reações geralmente ocorrem na região da luz visível, mas são mais eficientes em comprimentos de onda menores  $\text{UV}_B$  280-320 nm (Amyot *et al.*, 1994). Segundo Carpi e Lindberg (1997), as reações fotoquímicas devem ocorrer somente nos primeiros milímetros do solo onde a luz pode penetrar. As possíveis reações de redução podem ser visualizadas no quadro abaixo (Zhang e Lindberg, 1999). A luz pode induzir a produção de uma variedade de radicais livres altamente reativos na presença de compostos como os ácidos orgânicos, íons

peróxido, íons hidroxila, complexos de ácidos orgânicos com  $\text{Fe}^{3+}$ , que promoverão a redução do  $\text{Hg}^{2+}$ .

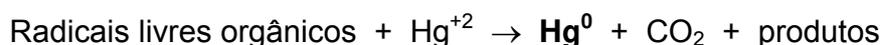
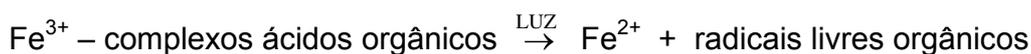
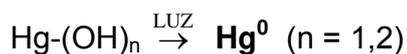
Uma vez formado, a migração do  $\text{Hg}^0$  para a atmosfera é largamente dependente da estrutura do solo, da capacidade de sorção do solo e temperatura do solo/ar. O movimento do vapor de mercúrio no solo depende da porosidade do solo bem como do conteúdo de água do solo. Experimentos mostraram que um teor maior de mercúrio foi sorvido na camada superficial de um solo umidificado do que na superfície de um solo seco, no entanto a difusão do  $\text{Hg}^0$  foi maior com a diminuição do teor de água do solo, pois o preenchimento dos poros do solo com água inibe a migração do  $\text{Hg}^0$  através do solo (Schluter, 2000). Em contrapartida, em trabalhos de Zhang e Lindberg, (1999), foi observado um aumento da evasão de mercúrio com a ocorrência de chuva após um período de estiagem. Segundo os autores, o fenômeno ocorrido poderia ser explicado pela troca do  $\text{Hg}^0$  presente no ar do solo pelas moléculas de água. A temperatura do solo também é um parâmetro de extrema importância na volatilização do mercúrio, pois com o aumento da temperatura do solo há o aumento da pressão de vapor das espécies mais voláteis de mercúrio, diminuição da capacidade de sorção do solo, expansão do ar do solo, e aumento da atividade microbológica do solo. A radiação solar age sobre dois aspectos importantes, pois, além de ocasionar o aumento da temperatura do solo pode também influenciar diretamente a produção do  $\text{Hg}^0$  através de uma série de reações fotoquímicas. Algumas hipóteses destas reações são citadas na literatura (Zhang *et al.*, 2001):

### **Redução em solução aquosa**





**Redução na superfície da partícula**



Enquanto a temperatura do solo e do ar e a radiação solar são considerados parâmetros de grande influência sobre a volatilização do  $\text{Hg}^0$ , outros parâmetros como umidade do ar e a velocidade do vento, influenciam o grau de impacto destes fatores principais sobre o processo de volatilização. Kim *et al.*, (1995) e Lindberg *et al.*, (1995) demonstraram que a evaporação do mercúrio é também dependente da concentração de mercúrio no ar próximo do solo, o qual era influenciado pela velocidade do vento e cobertura vegetal. Segundo alguns estudos, a evasão de  $\text{Hg}^0$  em solos nus é maior do que em áreas abertas com cobertura vegetal superficial do solo, pois a cobertura ocasiona uma diminuição da temperatura do solo e dificulta a ação do vento na dispersão do  $\text{Hg}^0$  próximo à superfície do solo (Lindberg *et al.*, 1979 apud Schluter *et al.*, 2000).

### 2.5.1. Energia de ativação ( $E_a$ )

As trocas de  $\text{Hg}^0$  na interface solo/atmosfera podem ser consideradas processos físico-químicos que envolvem a adsorção, dessorção de  $\text{Hg}^0$  da superfície das partículas do solo e subsequente difusão através dos poros do solo:

$$F_{\text{Hg}} = r_{\text{Hg}} = d[\text{Hg}]_s / dt = k[\text{Hg}]_s^n$$

$$k' = k[\text{Hg}]_s^n, \text{ se } [\text{Hg}]_s = \text{constante}$$

onde  $F_{\text{Hg}}$  representa o fluxo de emissão de Hg;  $r_{\text{Hg}}$  representa a velocidade de troca de Hg na interface solo/ar ( $\text{pmol Hg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ );  $[\text{Hg}]_s$  é a concentração de Hg na superfície do solo;  $t$  é o tempo;  $k$  representa a constante de velocidade de todo o processo de troca de  $\text{Hg}^0$  na interface solo/ar e  $n$  representa a ordem da reação (Zhang *et al.*, 2001).

A equação de Arrhenius pode ser aplicada para se obter um *link* entre a constante de velocidade do processo de difusão do  $\text{Hg}^0$  na interface solo/ar e a temperatura do solo. A equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre temperatura, energia de ativação e constante de velocidade (Zhang *et al.*, 2001; Gustin *et al.*, 2002):

$$\ln k = - E_a / RT_s + \text{constante (Equação 2), onde:}$$

$E_a$  representa a energia de ativação aparente necessária para a o processo;

$T_s$ : temperatura do solo em Kelvin (K);

R: constante dos gases ( $1,9872 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

Se  $n = 0$ , então  $F_{\text{Hg}} = k$ . Alternativamente,  $F_{\text{Hg}} = k'$  se  $[\text{Hg}]_s$ , permanece constante, o que é uma suposição válida no caso de emissão contínua de Hg. Em qualquer caso, a substituição de  $F_{\text{Hg}}$  pela constante de velocidade, equação 2, resulta em:

$$\ln (\text{Fluxo de Hg}) = - E_a / RT + \text{constante (equação 3)}$$

Nos estudos de fluxos de  $\text{Hg}^0$ , o valor de  $E_a$  pode ser calculado através do coeficiente angular da reta obtida da relação entre  $\ln$  Fluxo e  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ).

A unidade adotada para  $E_a$  neste trabalho e, também, a que é encontrada na literatura referente a este assunto é  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Segundo a IUPAC (2006) a unidade convencional para  $E_a$  é  $\text{J mol}^{-1}$ .

Encontra-se na literatura uma variedade grande de valores de  $E_a$ , que variam de acordo com o tipo de solo, concentração de Hg no solo e espécies de mercúrio. Para um solo rico em mercúrio, em uma área geotérmica, supostamente com uma grande fração de  $\text{Hg}^0$ , encontrou-se um valor de  $E_a$  de  $12,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Schlüter, 2000). Em um

solo contaminado com predominância de HgS e uma fração mínima de Hg<sup>0</sup>, encontrou-se um valor de  $E_a$  de 25,8 kcal mol<sup>-1</sup> (Lindberg *et al.*, 1995). Em um solo de *background*, com possível predominância de Hg<sup>+2</sup> ligado ao solo, foi encontrado um valor de 17,3 kcal mol<sup>-1</sup> (Kim *et al.*, 1995). Estes dados indicam que a evaporação do mercúrio ocorre mais facilmente em solos ricos em Hg<sup>0</sup>, seguidos de solos com predominância de Hg<sup>+2</sup> inorgânico, o qual se encontra ligado aos componentes do solo e provavelmente está mais facilmente disponível para a redução a espécies voláteis de mercúrio. Os mais altos valores de energia de ativação de evaporação do mercúrio geralmente são encontrados em solos, cujo teor de mercúrio é dominado pela espécie HgS, bastante insolúvel. Estudos mostram que a evaporação de mercúrio dos solos aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de Hg<sup>+2</sup> no solo, no entanto estes estudos envolvem condições experimentais diferentes das encontradas *in situ*, pois geralmente os solos são dopados com quantidades mais altas de mercúrio do que as encontradas em solos naturais (Schlüter *et al.*, 2000).

## 2.6 O caso do Hg na Amazônia

Desde o final da década de 80, a questão do comportamento do mercúrio no ambiente amazônico e de sua toxicidade vem sendo discutidos por pesquisadores brasileiros e estrangeiros na tentativa de se determinar o verdadeiro risco que este elemento representa para o meio ambiente. A contaminação de Hg na região amazônica brasileira foi associada, a princípio, às atividades de mineração de ouro na região. Neste tipo de atividade o mercúrio é utilizado para amalgamar o ouro encontrado nos sedimentos. A liga Hg-Au é aquecida posteriormente, ocasionando a volatilização do mercúrio diretamente para o meio atmosférico.

Estima-se que a quantidade de mercúrio lançada na Amazônia desde o início da década de 70 tenha alcançado 2000 toneladas a 3000 toneladas (Malm, 1988). A partir da década de 80, vários trabalhos científicos foram realizados na região divulgando os altos teores de mercúrio em sedimento, peixes e cabelos humanos, os quais foram atribuídos às atividades de garimpos de ouro (Martinelli *et al.*, 1988; Pfeiffer *et al.*,

1993; Barbosa *et al.*, 1995; Malm *et al.*, 1995). Segundo Lacerda *et al.*, 2004, durante os últimos 30 anos, as taxas de deposição de mercúrio atmosférico aumentaram de 10 para 16  $\mu\text{g m}^{-2}\text{ano}^{-1}$  como conseqüência da corrida pelo ouro. Entretanto, resultados mais recentes mostraram que altas concentrações de Hg em solos, peixes e cabelos humanos também foram encontradas em regiões sem fontes antrópicas conhecidas (Lechler *et al.*, 2000; Roulet *et al.*, 1998, 1999; Guimarães *et al.*, 1999; Fadini e Jardim, 2001; Fostier *et al.*, 2000). Em peixes e cabelos humanos, os maiores teores de Hg foram encontrados na região do Rio Negro (AM), embora nesse local as atividades de garimpo sejam raras e inibidas pela polícia federal (Forsberg *et al.*, 1994).

Segundo alguns autores, a explicação para os altos teores de mercúrio em peixes de rios amazônicos não impactados por garimpos estaria no tipo de solo da região. De acordo com estes pesquisadores, o mercúrio dos solos amazônicos, geralmente associado com a deposição atmosférica, acumula-se na camada superficial do solo, rica em matéria orgânica, ou encontra-se associado no horizonte mineral do solo com óxidos de Fe e Al (Roulet *et al.*, 1995, 1998, 1999.; Lacerda *et al.*, 2004). Experimentos de Miretzky *et al.*, (2005) mostraram que os solos ácidos da Bacia do rio Negro (região de Carvoeiro pH = 3,6 e Lago Iara pH = 3,4) possuem uma alta capacidade de sorver  $\text{Hg}^{+2}$  principalmente em pH 3,0 – 5,0. Apesar de fortemente complexado, o mercúrio nestes solos é capaz de ser mobilizado para os corpos d'água, sofrendo assim metilação e acumulando-se na biota aquática. O processo de mobilização do Hg para os rios pode ser facilitado pelos processos de desflorestamento e erosão dos solos (Fostier *et al.*, 2000).

Considerando a imensa área da região Amazônica (quase  $10^6 \text{ km}^2$ ), ainda há poucos estudos, e geralmente locais, que relatam dados da biogeoquímica do mercúrio nos solos amazônicos. Estudos foram realizados na Guiana Francesa (Roulet e Lucotte, 1995), no reservatório de Tucuruí, estado do Pará (Aula *et al.*, 1995), ao longo da Bacia do Tapajós (Roulet *et al.*, 2000), ao longo da Bacia do rio Negro (Silva-Forsberg *et al.*, 1999; Fadini e Jardim, 2001), na Serra do Navio, Amapá (Gonçalves *et al.*, 1998; Fostier *et al.*, 2000) e ao longo do rio Madeira (Lechler *et al.*, 2000). A concentração de mercúrio no solo destas regiões apresentou uma grande

variabilidade: 40 – 400  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com concentrações mais elevadas nas regiões diretamente impactadas pelos garimpos. Em florestas distantes das regiões garimpeiras, as concentrações de mercúrio encontradas no solo foram menos elevadas, mas apresentaram uma alta variabilidade (14 – 320  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Desta forma, a relação entre a atividade de mineração de ouro e as concentrações de mercúrio encontradas na biota da Amazônia ainda não é bem compreendida. Há uma séria necessidade de se realizar estudos em áreas distantes das atividades de garimpo para a elucidação das possíveis contribuições naturais e antrópicas de Hg na Amazônia. A Bacia do rio Negro é uma destas regiões.

### 2.6.1 A Bacia do Rio Negro

O rio Negro nasce na região pré-andina da Colômbia e corre ao encontro do Solimões, logo abaixo de Manaus, para formar o Amazonas. Em seu curso, percorre 1700 quilômetros. É um dos três maiores rios do mundo; o fluxo de água que passa por seu leito é maior do que o fluxo de todos os rios europeus reunidos e, no Brasil, perde apenas para o rio Amazonas, que representa um dos seus principais formadores. Ocupa uma área de 690.000  $\text{km}^2$ , de um total de 5.217.423 de  $\text{km}^2$  da Amazônia Legal (Fadini e Jardim, 2001). Tem 1 a 3 quilômetros de largura onde não há ilhas, aumentando dezenas de vezes próximo à foz. Possui mais de mil ilhas que se agrupam em dois arquipélagos: Anavilhanas, próximo de Manaus, e Mariuá, no médio rio Negro, na região de Barcelos. São os maiores arquipélagos fluviais do mundo.

O nível das águas depende da estação do ano e refletem principalmente as variações ocorridas no Solimões-Amazonas. Entre o ponto mais baixo da seca e o mais alto da cheia, a variação é de 9 a 12 metros, que varia de acordo com a estação, distribuição espacial e temporal das chuvas. Os níveis superiores ocorrem em geral em junho e julho. O clima da Bacia do Rio Negro é o mais chuvoso da Bacia Amazônica, com valores anuais médios de chuva entre 2000 e 2200 mm alcançando 3500 mm na região do alto rio Negro. Outra característica é a pequena variação nas temperaturas médias mensais. Durante o ano a temperatura varia entre 1,2 a 2,1 $^{\circ}\text{C}$ . Maior

temperatura em setembro ( $28^{\circ}\text{C}$ ) e menor em fevereiro e abril ( $26^{\circ}\text{C}$ ) na cidade de Manaus (De Oliveira e Daly, 2001).

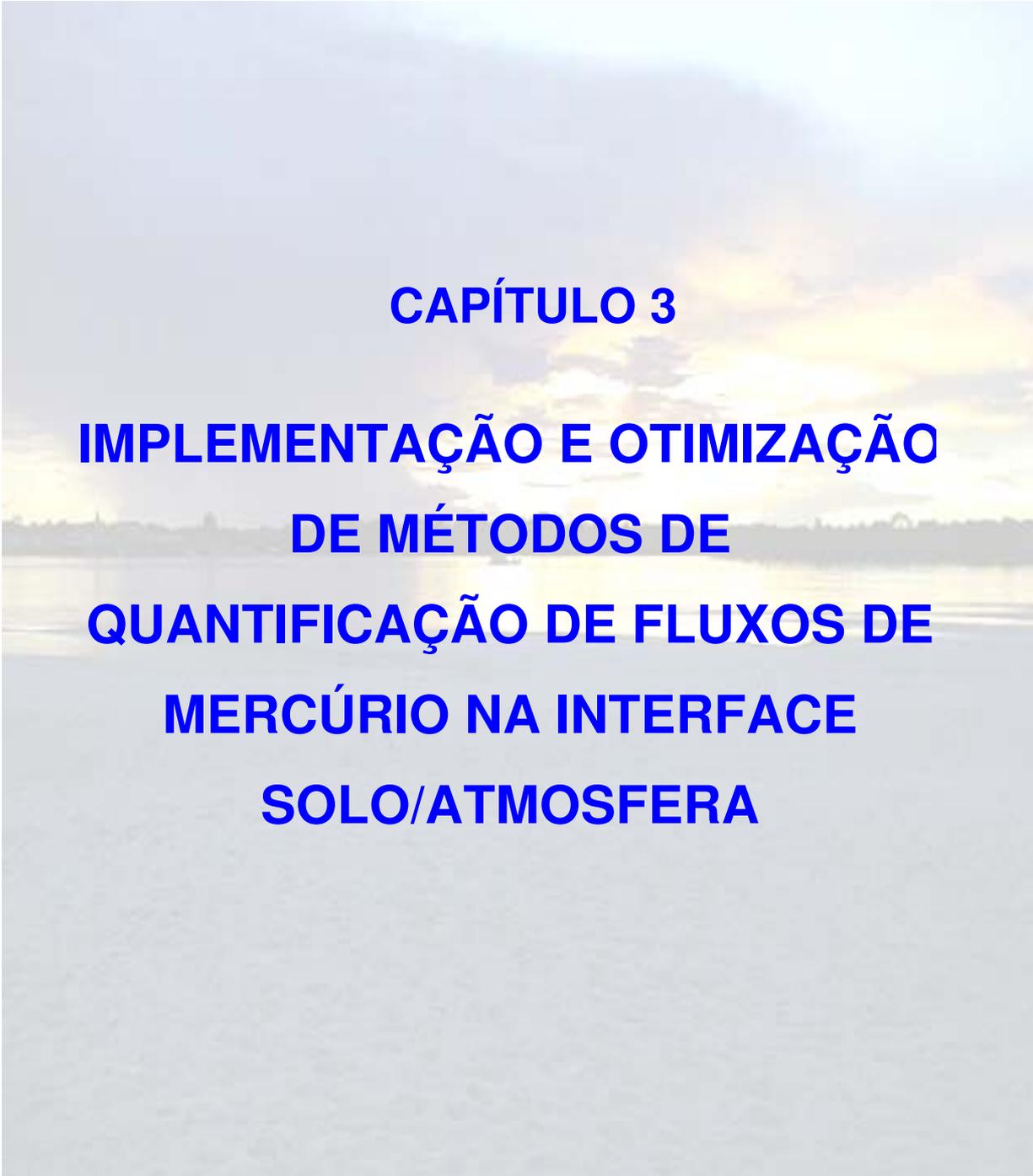
Essa bacia tem ainda a característica ímpar da predominância de águas pretas, com alto teor de carbono orgânico dissolvido (até  $20\text{ mg C L}^{-1}$ ) e baixos valores de pH, com média em torno de 4,5, mas podendo chegar até 3,8. Do ponto de vista do entendimento dos processos envolvidos nas diferentes etapas do ciclo biogeoquímico do mercúrio, esta região apresenta também outros compartimentos ambientais representativos da maior parte da Amazônia, tais como alguns rios e lagos de águas brancas, com valores de pH em torno de 7,0 e solos de diferentes tipos, com variados tipos de vegetação, bem como áreas desmatadas. As florestas da bacia do rio Negro são as mais preservadas e despovoadas da Amazônia (Da Silva, 2004). Na região, estão localizadas as maiores Unidades de Conservação do país: Parque Nacional do Pico da Neblina, Parque Nacional do Jaú e Reserva Sustentável de Amnã. No que tange à conservação, porém, muitas áreas só existem nos decretos que as criaram, não havendo ações concretas ou planejamento para sua preservação de fato (De Oliveira e Daly, 2001).

No médio e alto rio Negro, o relevo é plano e as chuvas constantes removem as partículas minerais mais finas (argilas) juntamente com o material orgânico e formam solos arenosos (podzóis). A gênese das águas pretas resulta de um processo de escoamento lateral de água, que carrega grande quantidade de ácidos orgânicos provenientes da decomposição de restos vegetais nos solos arenosos nestas alturas do rio (Leenheer, 1980). Esse processo é chamado de podzolização. As substâncias húmicas representam aproximadamente metade da matéria orgânica solúvel das águas do Negro. A outra metade é constituída de ácidos orgânicos sem cor (De Oliveira e Daly, 2001).

A Bacia do rio Negro é formada por um solo pobre em nutrientes e uma floresta exuberante. A hipótese seria o fato da floresta utilizar o solo somente para sustentá-la, sem de fato depender de nutrientes deste para crescer. As florestas, desta forma utilizam a máxima quantidade limitada de nutrientes em circulação através da cadeia de organismos que contém este ecossistema florestal. Além disto, ocorre a

remineralização da serapilheira e a recondução dos nutrientes aí contidos para as raízes das árvores (Sioli, 1985 apud Bisinoti, 2005). Possui formações florestais de terra firme, igapós (florestas inundadas) e campinarana, esta última também conhecida como caatinga do rio Negro, um tipo de vegetação peculiar à região. A caatinga do rio Negro cobre a maior parte das Terras Indígenas demarcadas na região e seus solos são extremamente ácidos, arenosos e lixiviados (spodosolos). Apesar de uma diversidade de espécies relativamente baixa, a caatinga do Rio Negro apresenta, no entanto, altíssimo grau de endemismo. Suas espécies são consideradas um recurso genético de alto valor por constituírem exemplos de adaptação biológica em condições extremas (Dias *et al.*, 1980).

Pelas características geomorfológicas e climática da região, os solos da região podem ser classificados, genericamente, em solos de várzeas e de terra firme. Os solos de várzeas, localizados nas margens dos rios, são adubados e drenados naturalmente pelas enchentes periódicas. São ricos em húmus devido aos aluviões que se depositam nas suas margens. São originários, portanto, de terrenos sedimentares (terciários e quaternários), hidromorfos e geralmente argilo-arenosos. Os solos de terra firme possuem predominância dos latossolos, amarelos ou vermelhos. O grupo dos latossolos amarelos tem sua origem relacionada a sedimentos areno-argiloso dos períodos quaternário e terciário. O latossolo vermelho-amarelo apresenta características semelhantes ao latossolo amarelo, inclusive quanto à origem, mas com teor mais elevado de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (óxido de ferro). O podzólico vermelho-amarelo, tem baixa fertilidade natural, ocorrendo em relevos planos e nos terrenos com ondulações. O podzol hidromórfico apresenta baixa fertilidade natural, textura arenosa e pouca permeabilidade. A sua origem está relacionada aos sedimentos areno-argilosos dos períodos quaternário e terciário. Os lençóis freáticos influenciam diretamente o tipo gleissolo, originado de sedimentos do período holoceno. Subdivide-se em glei húmido e glei pouco húmido, conforme os efeitos da oscilação do lençol freático (Dias *et al.*, 1980).



**CAPÍTULO 3**

**IMPLEMENTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO  
DE MÉTODOS DE  
QUANTIFICAÇÃO DE FLUXOS DE  
MERCÚRIO NA INTERFACE  
SOLO/ATMOSFERA**

Rio Negro, foto do pôr do sol.

### 3. IMPLEMENTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE FLUXOS DE MERCÚRIO NA INTERFACE SOLO/ATMOSFERA.

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O mercúrio gasoso ( $\text{Hg}^0$ ) é encontrado na atmosfera em concentrações extremamente baixas, da ordem de  $1 - 10 \text{ ng m}^{-3}$  (Lacerda & Marins, 1997; Ebinghaus *et al.*, 1999; Munthe *et al.*, 2001). Por esta razão, a maioria dos métodos analíticos utiliza para a sua determinação etapas de pré-concentração. A amostragem de  $\text{Hg}^0$  é geralmente realizada por bombeamento do ar através de colunas contendo materiais adsorventes como Au, Ag, ou carvão ativado. O  $\text{Hg}^0$  adsorvido é termicamente dessorvido e detectado por Espectrometria de Absorção Atômica do Vapor Frio (CVAAS) ou por Espectrometria de Fluorescência Atômica do vapor frio (CVAFS) (Horvat, 1996).

A espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) baseia-se, como no método de absorção atômica convencional, na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,7 nm. A diferença é que este método não utiliza chama, devido à volatilidade do mercúrio elementar à temperatura ambiente. Neste caso, os íons deste metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás inerte até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Os limites de detecção obtidos com esta técnica estão na faixa de  $0,01 - 1 \text{ ng g}^{-1}$ . Uma das desvantagens deste método é a possível ocorrência de interferências espectrais devido à presença de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ou  $\text{O}_3$  (Horvat, 1996; Micaroni *et al.*, 2000).

A espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio. Os átomos de mercúrio são excitados do estado fundamental,  $^1\text{S}_0$  (singleto) para o estado excitado  $^1\text{P}_1$  (singleto), por uma radiação de comprimento de onda 253,7 nm. Esta técnica é considerada como uma das mais sensíveis para detecção de Hg, apresentando limites de detecção da

ordem de 0,001 – 0,01 ng g<sup>-1</sup>. Substâncias gasosas como CO/CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> causam interferência neste método (Horvat, 1996; Miraconi *et al.*, 2000; Skoog *et al.*, 1996).

Assim como a CVAAS, a CVAFS só detecta mercúrio na forma elementar (Hg<sup>0</sup>), tornando necessário para alguns tipos de amostras, uma etapa de redução do mercúrio antes da detecção (Horvat, 1996; Micaroni *et al.*, 2000).

Na maioria dos trabalhos, a amostragem de Hg<sup>0</sup> é realizada por amalgamação em colunas de quartzo preenchida com areia recoberta de ouro e detecção por CVAFS (Fitzgerald & Gill, 1979; Dumarey *et al.*, 1985; Bloom & Fitzgerald, 1988; Liang & Bloom, 1993). Este método se mostra bastante sensível e muito conveniente para medidas em áreas não contaminadas, no entanto alguns parâmetros que poderiam influenciar a eficiência de retenção das colunas de ouro ainda não são bem esclarecidos. Dentre os possíveis interferentes já conhecidos estão os compostos orgânicos, tais como os terpenos, os halogênios, sais de sulfeto e vapor d'água, que podem causar a eluição do Hg nas colunas (Bloom & Fitzgerald, 1988; Horvat M, 1996). Outros fatores como a influência da vazão de bombeamento e mesmo, a influência da umidade sobre a capacidade de retenção das colunas de ouro não são expostos na literatura por meio de estudos sistemáticos.

Em relação aos métodos de quantificação dos fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera, vários estudos já foram realizados com o objetivo de medir *in situ* as taxas de emissão e deposição de Hg na interface ar/solo. Estes estudos utilizam principalmente as câmaras dinâmicas de fluxo (CDF). Apesar das vantagens que apresentam as CDF, como simplicidade e baixo custo, há evidências de que a exatidão dos resultados é altamente dependente das condições operacionais, tais como dimensões da câmara e vazão de bombeamento do ar (Wallchlager *et al.*, 1999).

Desta forma, este capítulo tem como principais objetivos apresentar alguns estudos envolvidos na otimização de alguns dos parâmetros que podem influir sobre a capacidade de retenção da coluna de ouro como vazão de bombeamento do ar amostrado e umidade da coluna. Além disto, em relação aos estudos envolvendo as câmaras dinâmicas de fluxos foram avaliados alguns parâmetros que podem

influenciar as medidas de fluxos de Hg na interface solo-atmosfera como a vazão de bombeamento do ar que atravessa a câmara e as dimensões da câmara.

## 3.2 PARTE EXPERIMENTAL

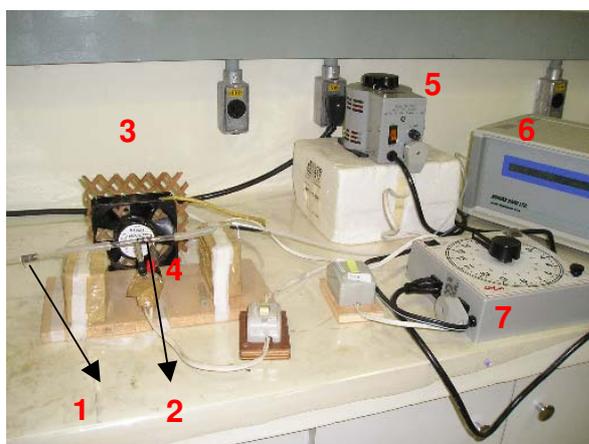
### 3.2.1 Quantificação do $\text{Hg}^0$ utilizando Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS)

**3.2.1.1 Analisador de mercúrio:** Para a detecção do  $\text{Hg}^0$ , foi utilizado um espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio da marca Brooks Rand modelo I (utilizado na parte inicial do trabalho) e Brooks Rand modelo III.

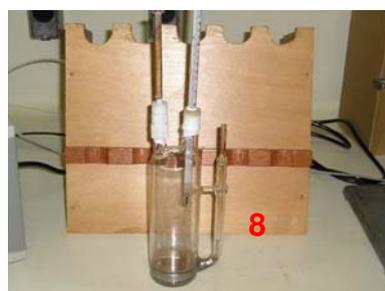
**3.2.1.2 Colunas de ouro:** As colunas de ouro foram montadas manualmente utilizando-se tubos de quartzo de 10 cm de comprimento e 6 mm de diâmetro preenchidos com 0,36 g de areia de quartzo recoberta com ouro (marca Brooks Rand). Como suporte da areia de ouro foi utilizada lã de vidro (ISOFAR) (Figura 3.1).

**3.2.1.3 Descrição do método:** O procedimento analítico para a detecção do  $\text{Hg}^0$  usando CVAFS incluiu uma etapa de dupla amalgamação que consistiu na dessorção térmica a aproximadamente  $450^\circ\text{C}$ , do Hg amalgamado na coluna de ouro de amostragem para amalgamação/dessorção em uma segunda coluna de ouro (analítica). O aquecimento era realizado aplicando-se, com auxílio de um varivolt, uma tensão de 10V por 45 segundos sobre um fio de níquel-cromo ( $R = 1,2 \Omega$ ) enrolado na coluna de ouro. O aquecimento libera o  $\text{Hg}^0$  amalgamado, que é carregado sob fluxo de argônio ( $45 \text{ mL min}^{-1}$ ) diretamente para a cela de excitação e detecção do CVAFS. Para eliminar possíveis traços de  $\text{Hg}^0$  provenientes do gás de arraste, este era previamente purificado por meio de sua passagem por uma coluna de ouro. Antes de iniciar qualquer análise, as colunas de limpeza eram devidamente aquecidas para eliminação do  $\text{Hg}^0$ . As colunas aquecidas eram posteriormente resfriadas durante 2

minutos utilizando-se uma ventoinha. Os tempos de aquecimento e resfriamento eram controlados utilizando-se um temporizador (GraLab modelo 172). As curvas analíticas para determinação de  $\text{Hg}^0$  por CVAFS foram obtidas através de injeções de volumes conhecidos de ar saturado de vapor de mercúrio, com seringa própria para gás, diretamente na coluna analítica. Um período de espera de 30 segundos era adotado para a retirada da seringa após a injeção do vapor de mercúrio. Este ar saturado era obtido através de um frasco gerador de vapor de mercúrio (Dumarey *et al.*, 1985) (Figura 3.1).



- 1: Coluna de amostragem
- 2: Coluna analítica
- 3: Ventoinha
- 4: Conectores elétricos
- 5: Varivolt
- 6: Espectrômetro de Fluorescência Atômica
- 7: Temporizador



- 8: Frasco Gerador de vapor de Hg
- 9: Coluna de ouro

Figura 3.1 Montagem do sistema para detecção de  $\text{Hg}^0$  usando CVAFS

### 3.2.2 Otimização do sistema de amostragem de $\text{Hg}^0$ com colunas de ouro

#### 3.2.2.1 Precisão das colunas

As curvas de calibração obtidas com as colunas de ouro sempre mostraram boa precisão. Na tabela 3.1 estão apresentados os resultados referentes aos coeficientes

angulares (A), lineares (B) e valores de correlação (R) de curvas obtidas com colunas analíticas distintas. Posteriormente na mesma tabela estão os resultados dos coeficientes referentes a três retas obtidas com uma mesma coluna analítica (coluna denominada 4). As características das curvas analíticas obtidas com esta coluna foram:  $Y = (0,41 \pm 0,05)X + (12 \pm 14)$ ;  $r = 0,995$ . (Tabela 3.1). A precisão e sensibilidade da curva obtida com a mesma coluna durante vários ciclos de análises podem variar, pois depende de alguns fatores como a eficiência da coluna, que diminui à medida que ela vai sendo utilizada, da compactação da coluna analítica, além do tempo de espera para equilíbrio entre o ar do frasco e o ar interno da seringa.

**Tabela 3.1:** Valores dos coeficientes das retas obtidas com as colunas analíticas.

Colunas	A	B	R	Faixa linear
1*	0,5575	12,57	0,9836	21 – 179 pg
2*	0,6257	15,217	0,9920	21 – 185 pg
3*	0,5266	9,069	0,9985	19 – 177 pg
Média	$0,57 \pm 0,05$	$12 \pm 3$		

Coluna	A	B	R	Faixa linear
4**	0,4141	28,15	0,9478	65 – 529 pg
4**	0,4657	0,2745	0,9999	56 – 459 pg
4**	0,3623	10,39	0,9712	58 - 466 pg
Média	$0,41 \pm 0,05$	$12 \pm 14$		

\* medidas realizadas em CVAFS marca Brooks Rand Modelo I

\*\* medidas realizadas em CVAFS marca Brooks Rand Modelo III

### 3.2.2.2 Limite de detecção

Segundo a definição da IUPAC (1997), o limite de detecção, expresso em concentração ( $C_L$ ) ou quantidade de massa ( $q_L$ ), é definido como a menor medida de sinal ( $Y_L$ ) que pode ser detectado com razoável certeza em um dado procedimento analítico e que seja diferente do sinal do branco. Segundo esta definição, o limite de

detecção pode ser obtido pela equação:

$$Y_L = Y_B + kS_B$$

em que:

$Y_L$  é o menor sinal detectável

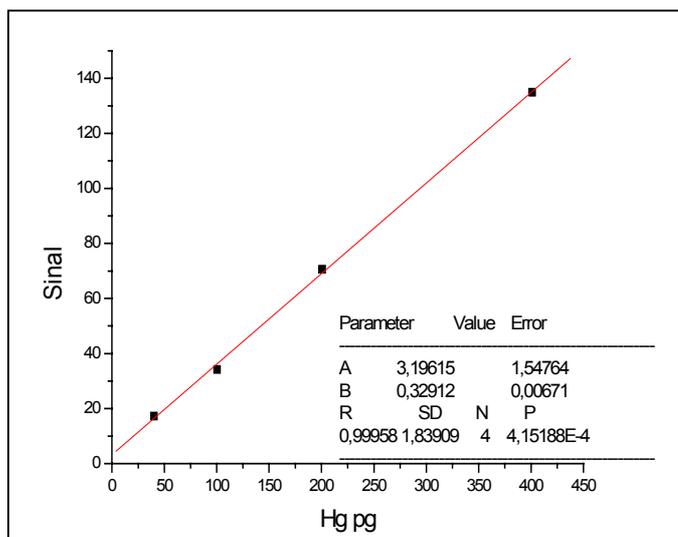
$Y_B$  é a média das leituras do branco

$S_B$  é o desvio padrão das medidas do branco

$k$  é o fator estatístico escolhido de acordo com o intervalo de confiança. Os valores mais comuns para  $k$  são 1, 2 e 3, que correspondem aos níveis de confiança 84,1 %, 97,7% e 99,6 %, respectivamente.

Na prática pode-se obter o limite de detecção construindo uma curva analítica. Através da equação da reta obtida por regressão linear ( $y = bx + a$ ) obtém-se o valor de  $b$  (intersecção da reta com a ordenada) que pode ser estimado como o valor do sinal do branco  $Y_B$ . O desvio padrão  $S_B$  das medidas do branco pode ser estimado pelo valor calculado do desvio padrão do coeficiente angular  $S_{y/x}$  (ou SD). Este representa a variação do sinal medido em função da concentração do analito ao longo da curva analítica (Miller & Miller, 2000).

A Figura 3.2 apresenta uma curva analítica obtida, cuja equação da reta é  $y = 0,33x + 3,20$ . Para a realização desta curva, injetou-se volumes de vapor de Hg que variaram de  $1\mu\text{L}$  a  $10\mu\text{L}$ , que corresponde a faixa de 40 – 401 pg de  $\text{Hg}^0$  (média temperatura ambiente:  $30^\circ\text{C}$ ). O limite de detecção obtido foi  $q_L = 17$  pg.



**Figura 3.2:** Curva analítica para  $\text{Hg}^0$

### 3.2.2.3 Estudo da influência da umidade

Um dos problemas que podem ser encontrados na amostragem do  $\text{Hg}^0$ , principalmente quando câmaras de fluxo são utilizadas para as medidas de fluxos de  $\text{Hg}^0$  nas interfaces água/atmosfera e solo/atmosfera, é a forte condensação de vapor de água dentro da câmara e nas colunas de amostragem, particularmente durante a noite. Por esta razão procurou-se verificar a influência de condições extremas de umidade sobre a capacidade de retenção da coluna de ouro. Quantidades conhecidas de vapor de mercúrio foram injetadas na corrente de ar amostrada sobre uma coluna de ouro umidificada com cerca de 100  $\mu\text{L}$  de água milli-Q. A seguir a quantidade de  $\text{Hg}^0$  amalgamado foi determinada, após uma segunda etapa de amalgamação sobre a coluna analítica, conforme descrito acima. Estudou-se também a possibilidade de se empregar coluna de cal-sodada para reter a umidade do ar amostrado. Deste modo, um estudo foi realizado para verificar a possibilidade da cal sodada adsorver o  $\text{Hg}^0$  impropriamente. Para isto, testes foram realizados injetando-se quantidades conhecidas de vapor de mercúrio na corrente de ar, antes de uma coluna contendo 40 g de cal-sodada (Vetec), purificada em estufa a 200 °C durante 48 h. Nesta etapa, após a injeção do vapor de  $\text{Hg}^0$ , foi adotado um tempo adicional de 3 minutos antes de se efetuar a etapa de dessorção térmica da coluna para garantir a total pré-concentração do  $\text{Hg}^0$  na coluna de ouro.

### 3.2.2.4 Estudo da influência da vazão

A principal vantagem da utilização de uma câmara de fluxo dinâmica, em vez de uma câmara estática, reside na renovação permanente do ar dentro da CDF. Na ausência de renovação, o acúmulo do  $\text{Hg}^0$  dentro da câmara limitaria a emissão na interface solo/atmosfera (Gillis & Miller, 2000). Por esta razão, recomenda-se que vazões suficientemente altas sejam utilizadas para a renovação do ar (Gustin *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2002). Desta maneira, no desenho operacional da amostragem, a totalidade do ar bombeado para assegurar a renovação poderia, teoricamente, ser amostrado sobre a coluna de ouro, utilizando desta maneira uma só bomba.

Considerou-se, entretanto, a hipótese que uma alta vazão de bombeamento poderia afetar a capacidade de retenção do  $\text{Hg}^0$  sobre a coluna de ouro. Para verificar esta hipótese testes de recuperação foram realizados, injetando-se quantidades conhecidas de vapor de mercúrio na corrente de ar amostrada com vazões de bombeamento de 242, 522, 1000 e 1500  $\text{mL min}^{-1}$ .

### 3.2.3 Estudos com as câmaras de fluxo: influência da vazão de bombeamento e das dimensões da câmara

#### 3.2.3.1 Descrição das câmaras de fluxo

Foi utilizada uma CDF, construída em acrílico, com dimensões 20 cm de altura, 20 cm de largura e 60 cm de comprimento, aberta na entrada com nove furos de 25 mm de diâmetro e na saída com um furo único para permitir o bombeamento do ar. Utilizou-se também uma câmara, construída em acrílico, com dimensões menores: 10cm de altura, 10 cm de largura e 30 cm de comprimento, aberta na entrada com três furos de 25 mm de diâmetro e na saída com um furo único. Na saída das câmaras conectou-se um T de teflon onde, em uma linha, era realizada a renovação do ar ("flushing") dentro da câmara e em outra linha, realizava-se a amostragem do  $\text{Hg}^0$ . Desta forma a vazão total (Q) era obtida somando-se a vazão de *flushing* e a vazão de amostragem (Figura 3.3). As câmaras foram inicialmente descontaminada após terem sido lavadas com detergente neutro e cuidadosamente enxaguadas com água purificada em sistema Milli-Q. Posteriormente as câmaras foram armazenadas, durante um mês, em sala limpa até serem utilizadas.

#### 3.2.3.2 Estudo com as câmaras: Procedimento experimental

Estudou-se a influência da vazão de bombeamento sobre as emissões de Hg pelos solos. Para isto, colocou-se cerca de 3 kg de solo ( $[\text{Hg}] = 116 \pm 23 \text{ ng g}^{-1}$ ), numa bandeja de plástico. Sobre a bandeja foi colocada a câmara de fluxo de 60x20x20 cm que foi submetida a diferentes vazões de *flushing* (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2  $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ).

Para o bombeamento de ar foi utilizada uma bomba de 30 L min<sup>-1</sup> (Guest, modelo DOA-V1911-AA), cuja vazão era variada utilizando-se uma válvula. A amostragem do Hg atmosférico (entrada da câmara) foi realizada separadamente, com um sistema colocado próximo e adjacente à câmara, constituído de uma bomba de aquário (Shiruba K-202) e uma coluna de ouro, adotando-se uma vazão de 0,4 L min<sup>-1</sup>. A vazão era medida antes e depois do período de amostragem de 2 horas, utilizando-se rotâmetros AllBorgg. O estudo foi realizado em laboratório sob condições ambientais controladas, isto é, a câmara foi colocada dentro de uma capela de fluxo laminar, com velocidade de fluxo constante de 0,48 m s<sup>-1</sup> e temperatura ambiente de 25-30 °C . As medidas foram feitas em triplicata.

O mesmo estudo foi realizado com uma câmara de fluxo de acrílico de dimensões reduzidas (30x30x10 cm). Neste caso, foram utilizadas quantidades menores de solo, cerca de 700 g. Isto permitiu avaliar a influência da dimensão da câmara sobre os fluxos medidos (Figura 3.3).

Para a realização do branco, as câmaras eram colocadas sobre as bandejas sem o solo e o mesmo procedimento adotado no estudo com os solos era seguido. As bandejas foram lavadas com detergente neutro, enxaguadas com bastante água Milli-Q, secas na capela de fluxo e colocadas na sala limpa por cerca de 1 mês.



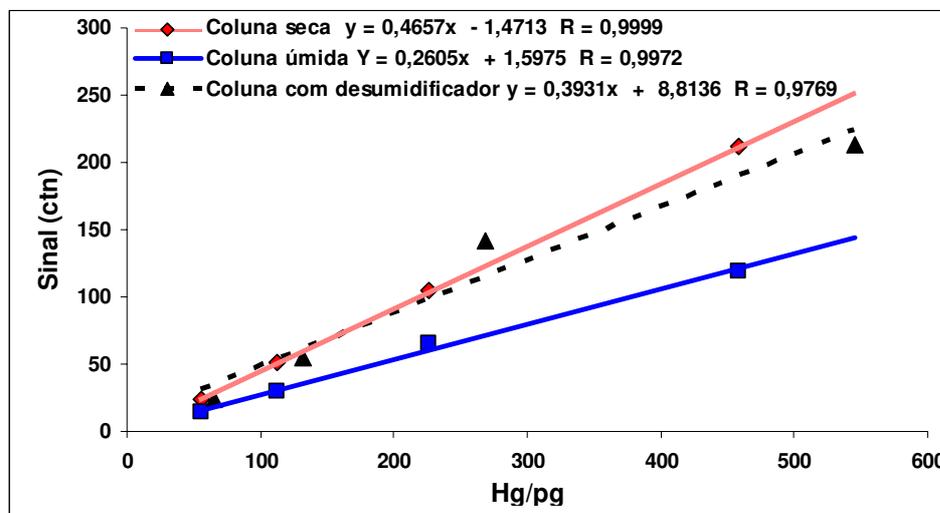
**Figura 3.3:** Montagem da câmara de fluxo de 30x10x10 cm, conectada às bombas de sucção e ao rotâmetro, dentro da capela de fluxo. Estudo da influência da vazão sobre a emissão de Hg<sup>0</sup> pelos solos.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.3.1 Otimização do sistema de amostragem de $\text{Hg}^0$ com colunas de ouro

A técnica de dupla amalgamação em colunas de ouro e detecção espectrométrica do vapor frio de  $\text{Hg}^0$  constitui uma técnica sensível, precisa na determinação do Hg atmosférico. As vantagens da dupla amalgamação consistem na eliminação de interferentes provindos do vapor de mercúrio antes de ser liberado para o detector, na prevenção de flutuações na vazão do gás de arraste causadas por diferenças no empacotamento das colunas e na praticidade, pois somente uma coluna deve ser calibrada (Fitzgerald & Gill, 1979; Dumarey *et al*, 1985).

Com o objetivo de responder até que ponto a umidade poderia influenciar na capacidade de retenção da coluna de ouro e/ou nas emissões de mercúrio dentro da câmara, foram realizadas curvas de calibração com colunas secas, úmidas e com a presença de um desumidificador de cal sodada (Figura 3.4).

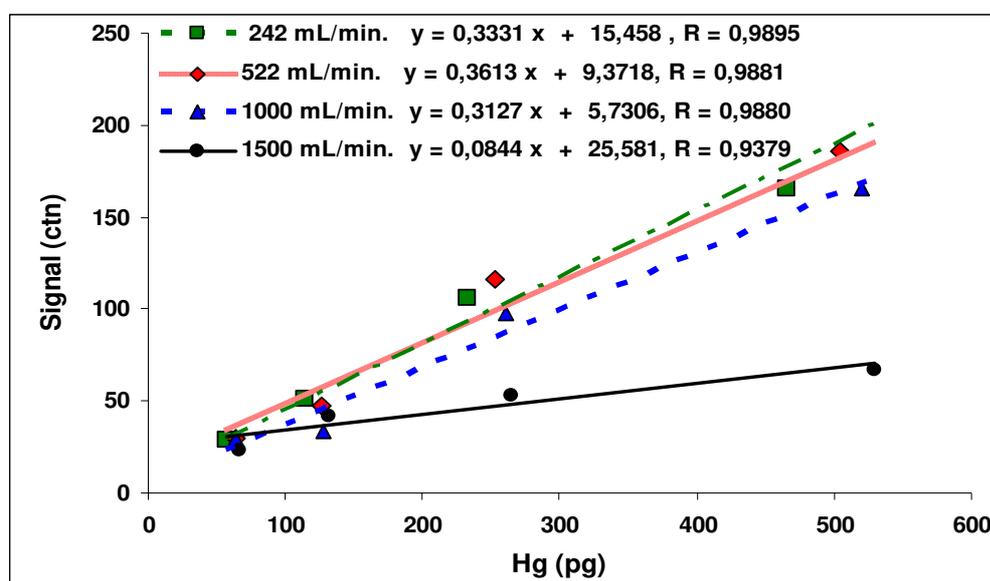


**Figura 3.4:** Curvas analíticas obtidas com colunas de ouro seca, úmida e com um desumidificador (cal sodada).

Como pode ser observado na figura 3.4, a curva obtida com a coluna úmida demonstra uma boa linearidade, no entanto, após umidificação da coluna de amostragem, observou-se uma drástica diminuição da sensibilidade da curva analítica

e a recuperação do Hg injetado foi da ordem de 57%. Estes resultados demonstram claramente a influência da umidade sobre a capacidade de retenção da coluna de ouro, a qual pode ser explicada pela baixa solubilidade do  $\text{Hg}^0$  em água ( $2 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) (Azevedo, 2003). Na presença de um filme de água em volta dos grãos que preenchem a coluna, o  $\text{Hg}^0$  presente na corrente de ar encontra-se praticamente isolado da camada de ouro e conseqüentemente não pode ser amalgamado. Na presença do desumidificador de ar, constituído de cal sodada, houve uma perda de cerca de 15% no valor de inclinação da reta. Comparando estatisticamente (teste F para paralelismo,  $p < 0,05$ ) os coeficientes angulares das retas (coluna seca e coluna com desumidificador), verificou-se que esta diferença não foi significativa (Venables & Ripley, 2002). Desta forma, considera-se que a presença de cal sodada não interfere de maneira significativa sobre a amostragem do  $\text{Hg}^0$ .

Sobre a influência da vazão de bombeamento sobre a capacidade de retenção da coluna de amostragem, os resultados mostraram uma diminuição significativa da eficiência de amostragem para vazões de bombeamento acima de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$ . Para as vazões de bombeamento de  $242 \text{ mL min}^{-1}$  e  $522 \text{ mL min}^{-1}$  não houve uma diferença significativa (Figura 3.5).



**Figura 3.5:** Curvas analíticas de vapor de  $\text{Hg}^0$  obtidas a diferentes vazões de bombeamento.

A influência da vazão de bombeamento sobre a capacidade de retenção das colunas de ouro já foi verificada em alguns estudos anteriores. Dumarey *et al.* (1985) observaram a total recuperação de compostos voláteis de Hg em vazões de 1 - 5 L min<sup>-1</sup>, utilizando colunas de ouro com 1,0 g de material adsorvente contendo ouro. Em contrapartida, Brosset & Iverfeldt (1989) observaram uma subestimação das concentrações de Hg<sup>0</sup> quando a vazão de bombeamento superava 3,3 L min<sup>-1</sup>. Os métodos automáticos de análise de Hg<sup>0</sup> que possuem acoplados ao sistema de amostragem utilizam vazões de bombeamento de 1,0 – 1,5 mL min<sup>-1</sup> (Ebinghaus *et al.*, 1999; Munthe *et al.*, 2001). Deve-se considerar que, no caso dos métodos automáticos, as amostragens são realizadas com colunas com uma área superficial maior e com uma quantidade maior de ouro. Os métodos manuais de análise de Hg<sup>0</sup> na atmosfera descritos na literatura, que utilizam colunas semelhantes às colunas utilizadas neste trabalho, normalmente utilizam vazões de bombeamento de 0,35 – 0,75 mL min<sup>-1</sup> (Ebinghaus *et al.*, 1999; Munthe *et al.*, 2001).

### **3.3.2 Estudos com as câmaras de fluxo: influência da vazão de bombeamento e das dimensões da câmara**

As medidas em laboratório com o uso da capela de fluxo laminar foram ideais, pois tal sistema propiciou condições favoráveis para as medidas, isto é, não permitiu o acúmulo de Hg pela câmara e promoveu um controle adequado de outros parâmetros (temperatura do ar, radiação luminosa, velocidade do vento), que poderiam juntamente com a vazão de bombeamento influenciar os fluxos de Hg<sup>0</sup>.

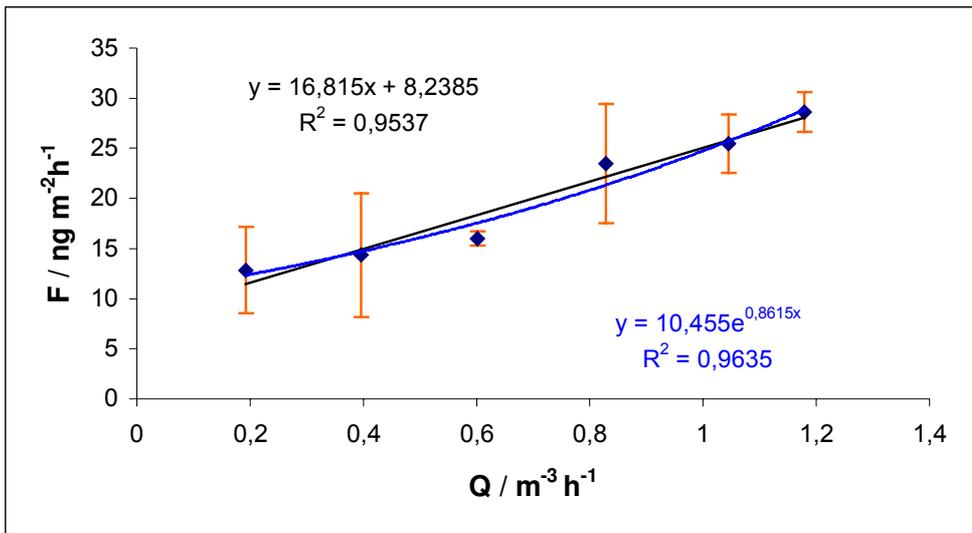
Não foi observada emissão de Hg<sup>0</sup> pelo solo *in natura*, cuja umidade era de 16,7%, nem pelo solo seco, à temperatura ambiente (média de 20 °C). A emissão de Hg pelo solo só foi verificada após ocorrência de umidificação do solo seco. Duas horas após as medidas dos fluxos de Hg<sup>0</sup> foi observada uma considerável redução da emissão de Hg e até mesmo a ocorrência de fluxo de deposição (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3:** Fluxos de Hg<sup>0</sup> – influência da umidade do solo.

Vazão (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Temp ar (°C)	Umidade solo(%)	Fluxo (ng m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
0,396	24	10,0	10,0
0,396	23	5,0	- 20
1,18	17	10,0	26
1,18	17	4,0	1

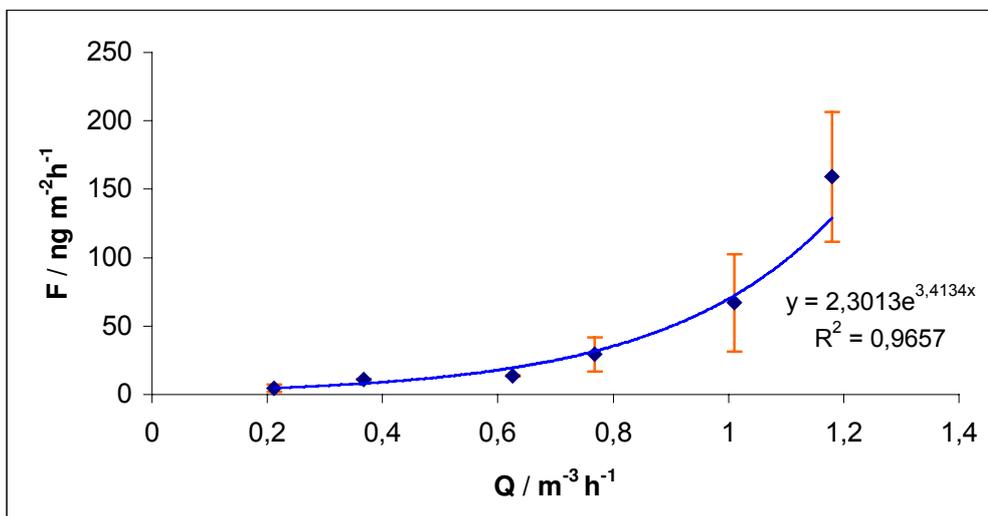
Segundo a literatura, há evidências de fluxos de Hg<sup>0</sup> bastante evasivos na interface solo/atmosfera logo após a ocorrência de episódio de primeira chuva em solo seco. Segundo a discussão de Lindberg *et al*, 1999, a hipótese poderia ser a substituição dos sítios preenchidos pelo Hg<sup>0</sup>, contido no ar do solo ou adsorvido em partículas do solo, pelas moléculas de água. Depois naturalmente há uma saturação do solo superficial pelas moléculas de água, diminuindo ou cessando assim as emissões por determinado tempo.

Os resultados referentes aos fluxos de Hg<sup>0</sup> dos solos envolvidos no estudo, obtidos com as câmaras sob diferentes vazões de bombeamento podem ser vistos nas figuras 3.6 e 3.7. Foi observada uma correlação acentuada entre a vazão de bombeamento através da câmara de 60x20x20 cm e os valores dos fluxos de Hg<sup>0</sup> (Figura 3.6). No entanto, considerando as estimativas do desvio padrão, as diferenças entre os valores dos fluxos não foram tão significativas, principalmente entre as vazões 0,192 - 0,602 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> e 0,828 – 1,18 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Entretanto, comparando-se as vazões de 0,2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> e de 1,2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> observa-se um aumento dos valores dos fluxos de mais de 100% (Figura 3.6). Isto corrobora com dados de Zhang *et al.*, (2002), que verificaram um aumento considerável dos fluxos com o aumento da vazão de bombeamento, o que confirmou o modelo da dupla camada de troca proposta pelos autores. A taxa de renovação contínua e eficiente do ar dentro da câmara evita a saturação de Hg<sup>0</sup> na superfície do solo, que comprometeria a emissão do Hg<sup>0</sup>. Sabe-se que modelos são formulados em condições ideais, desta forma, deve-se questionar até que ponto vazões de bombeamento acima de 20 L min<sup>-1</sup> não geram déficits de pressão dentro da câmara, ocasionando assim, o bombeamento de Hg<sup>0</sup> do solo.



**Figura 3.6:** Fluxos de  $Hg^0$  (F) em função da vazão de bombeamento (Q) utilizando a câmara de  $60 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$ .

Com câmara de dimensões mais reduzidas ( $30 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ ), os fluxos de  $Hg^0$  encontrados para os mesmos solos e as mesmas vazões foram mais elevados para as vazões acima de  $1,01 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . O perfil da curva de fluxos de  $Hg^0$  versus Q mostrou um comportamento mais exponencial do que linear como pode ser visto na figura 3.7.



**Figura 3.7:** Fluxos de  $Hg^0$  (F) em função da vazão de bombeamento (Q) utilizando a câmara de  $30 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ .

Comparando-se as médias dos fluxos de  $\text{Hg}^0$  dos solos medidos com a câmara maior e a menor, verificou-se através de teste t, que para a vazão de bombeamento de  $1,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , as médias dos fluxos foram estatisticamente diferentes para  $\alpha = 0,05$ . Para as outras vazões não foram observadas diferenças significativas.

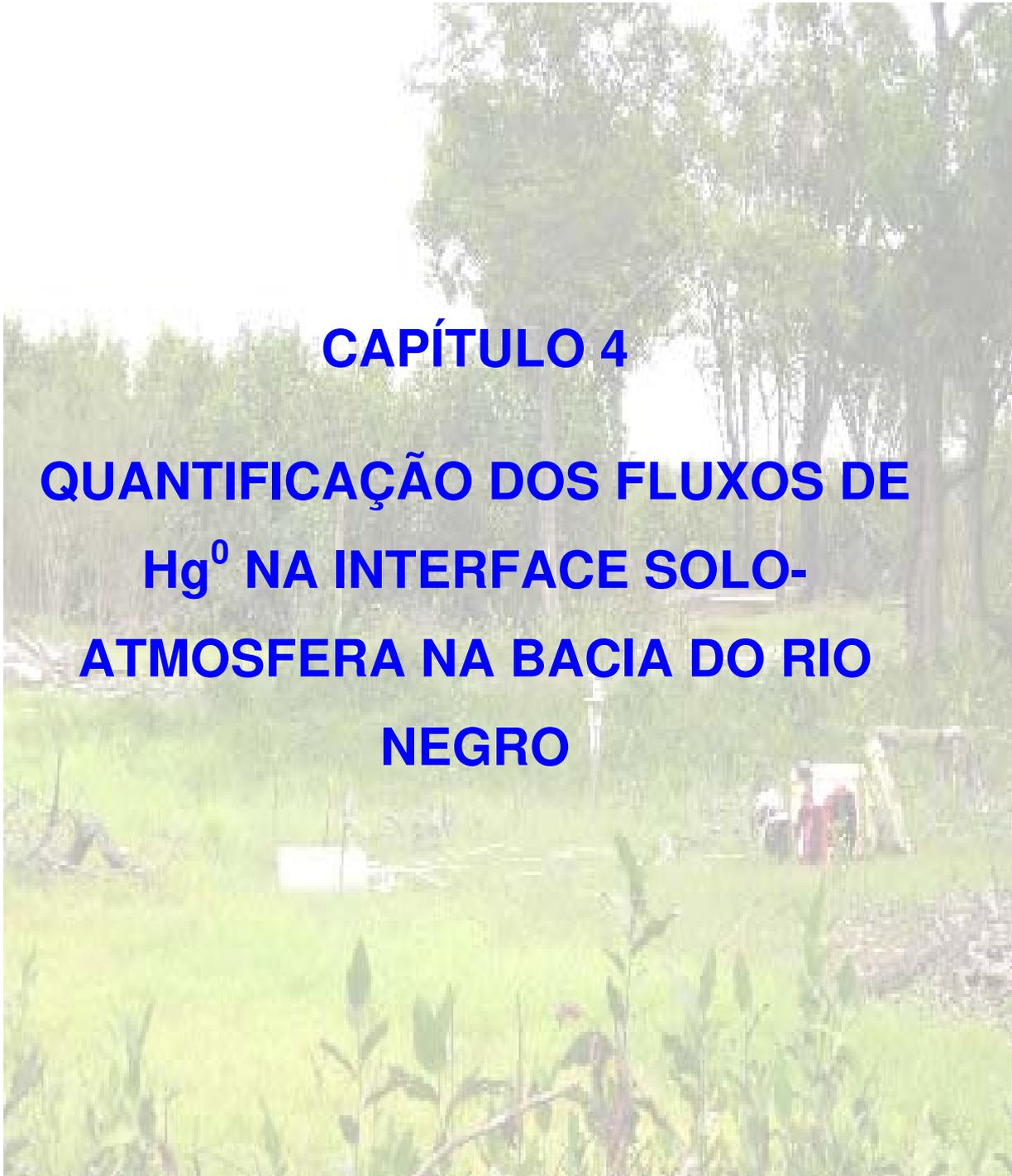
Segundo o modelo da dupla camada de troca proposta por Zhang *et al.* (2002), o aumento do tamanho da câmara e, conseqüentemente, da área de emissão coberta pela câmara não deveria causar influência significativa sobre os fluxos de  $\text{Hg}^0$ . Apesar disso, considera-se que câmaras com dimensões menores proporcionam uma taxa de renovação de ar maior dentro da câmara. Este fato, aliado às altas vazões de bombeamento, poderia supostamente ocasionar um bombeamento artificial de  $\text{Hg}^0$  do solo. Lindberg *et al.*, (2002), encontraram resultados diferentes de fluxos de  $\text{Hg}^0$  para um mesmo solo utilizando câmaras com áreas, formatos e materiais diferentes: uma câmara retangular de teflon ( $A = 300 \text{ cm}^2$ ), uma cilíndrica de policarbonato ( $A = 473 \text{ cm}^2$ ) e uma de acrílico cilíndrica ( $A = 452 \text{ cm}^2$ ). O fator predominante que explicaria esta diferenciação dos fluxos não foi esclarecido pelos autores. A câmara com maior área de cobertura foi a que apresentou os maiores fluxos, o que realmente não leva a nenhuma conclusão, uma vez que os outros fatores como formato e material da câmara poderiam estar ou não influenciando os resultados. Como parte deste trabalho, em experimentos preliminares realizados na Bacia do rio Negro, foram medidos fluxos de  $\text{Hg}^0$  num mesmo sítio de amostragem (Carvoeiro 2/2004) utilizando-se simultaneamente as câmaras descritas neste capítulo ( $60 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$  e a de  $30 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ ). Adotando-se a mesma vazão de bombeamento ( $3,5 \text{ L min}^{-1}$ ), foram obtidos com a câmara de menor dimensão, fluxos diurnos de  $\text{Hg}^0$  duas vezes maiores ( $67 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  contra  $30,3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  - câmara maior). Isto demonstra que os modelos teóricos envolvendo as câmaras dinâmicas de fluxo ainda não foram eficazes em traduzir o que ocorre experimentalmente. Atualmente, somente um estudo de intercomparação envolvendo medidas com câmaras de fluxo foi realizada, apresentando uma grande variabilidade entre os resultados (Gustin *et al.*, 1999). Isto demonstra que estudos ainda devem ser realizados para o melhor entendimento dos parâmetros que influenciam as medidas dos fluxos de  $\text{Hg}^0$  utilizando as câmaras de fluxo.

### 3.4 CONCLUSÃO

A amostragem de  $\text{Hg}^0$  atmosférico sem dúvida constitui uma etapa bastante importante da análise e que se não bem assistida pode levar à subestimação das concentrações de  $\text{Hg}^0$ . O método que utiliza colunas de quartzo com areia recoberta com ouro para a pré-concentração do Hg e detecção por CVAFS já está bem difundido na literatura, mostrando-se bastante sensível. Neste trabalho, alguns estudos foram sistematizados a fim de otimizar as condições de amostragem do  $\text{Hg}^0$  atmosférico. Foi observado que a umidade na coluna de ouro diminui sua capacidade de retenção de Hg, no entanto a utilização de uma pré-coluna de cal-sodada pode ser um artefato viável para a eliminação deste problema sem riscos de contaminação. Para vazões de bombeamento acima de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$  observou-se uma perda na capacidade de retenção de  $\text{Hg}^0$  pela coluna de ouro, provavelmente devido a menor interação entre o  $\text{Hg}^0$  e o ouro contido na coluna.

Em relação aos estudos com as câmaras de fluxo, os resultados mostraram um aumento considerável dos fluxos de Hg solo/ar com o aumento da vazão de bombeamento. Estes resultados concordam com as previsões do modelo proposto por Zhang *et al.* (2002), que afirma que a única variável que pode influenciar significativamente o valor do fluxo e da concentração de  $\text{Hg}^0$  dentro da câmara é Q. O tamanho da câmara e, conseqüentemente da área de emissão coberta pela câmara mostrou causar influência significativa sobre os fluxos de Hg, principalmente em vazões acima de  $1,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Estudos realizados em laboratório e em campo, mostraram fluxos de  $\text{Hg}^0$  maiores quando se utilizou a câmara de dimensões mais reduzidas, o que não era previsto pelo modelo da dupla camada de troca proposto na literatura.

Parte dos resultados deste capítulo foi publicado no artigo “Quantificação dos fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando câmara dinâmica de fluxo: Aplicação na Bacia do Rio Negro” Química Nova, 2005, 26, 968.



**CAPÍTULO 4**  
**QUANTIFICAÇÃO DOS FLUXOS DE**  
**Hg<sup>0</sup> NA INTERFACE SOLO-**  
**ATMOSFERA NA BACIA DO RIO**  
**NEGRO**

Região de Carvoeiro- área que sazonalmente é inundada pelas águas do Rio Negro.

## 4. QUANTIFICAÇÃO DOS FLUXOS DE Hg<sup>0</sup> NA INTERFACE SOLO-ATMOSFERA NA BACIA DO RIO NEGRO

### 4.1 INTRODUÇÃO

Com o avanço de metodologias envolvendo as câmaras dinâmicas de fluxo e os métodos micrometeorológicos, foi possível quantificar as contribuições das interfaces água/atmosfera e solo/atmosfera no ciclo global do mercúrio. A partir daí foi considerado um objetivo desenvolver um banco de dados das emissões de Hg provenientes de fontes consideradas pontuais, como indústrias e vulcões, e não pontuais, como áreas naturalmente enriquecidas, resíduos da mineração e áreas consideradas *background* como as florestas. A contribuição das fontes não pontuais são consideradas mais difíceis de serem quantificadas por cobrirem grandes áreas, possuírem uma distribuição muito heterogênea do mercúrio e de se localizarem em áreas remotas. No entanto, a partir da década de 90, as quantificações dos fluxos de Hg<sup>0</sup> na interface solo/atmosfera nas áreas não pontuais como as florestas se intensificaram, revelando que os valores quantificados das emissões de mercúrio em áreas não pontuais eram cerca de 5 vezes mais elevadas que os valores aplicados em modelos globais (Gustin & Lindberg, 1999 b). Os fluxos de Hg<sup>0</sup> quantificados em áreas de floresta se restringiam basicamente às florestas temperadas do hemisfério norte, revelando valores de fluxos da ordem de 1,4 – 7,6 ng m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> em florestas dos Estados Unidos (Carpi & Lindberg, 1998; Zhang *et al.*, 2001) e de -0,017 - 1,4 ng m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> em florestas da Suécia (Lindberg *et al.*, 1998; Shroeder *et al.*, 1989; Xiao *et al.*, 1991).

Medidas foram realizadas também em áreas de pasto e, os fluxos obtidos, geralmente mais elevados, apresentaram valores da ordem de 7,7 - 12,5 ng m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> em áreas dos Estados Unidos e 3,0 ng m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> no Canadá (Carpi e Lindberg, 1998; Lindberg e Price, 1998; Poissant e Casimir, 1998). A escassez de dados referentes à quantificação de fluxos em florestas tropicais do Hemisfério Sul revelou-se nítida e a necessidade de se obter dados referentes a estas florestas tornou-se um objetivo real.

Trabalhos recentes reportam fluxos de  $Hg^0$  na interface solo/atmosfera em florestas da região amazônica (Almeida *et al.*, 2005; Magarelli e Fostier, 2005 a, b). Almeida *et al.*, (2005) mediram fluxos de  $Hg^0$  na região de Alta Floresta-MT, nordeste amazônico, em áreas de pasto. Em Magarelli e Fostier, (2005) encontram-se dados referentes aos fluxos de  $Hg^0$  na interface solo/atmosfera na Bacia do Rio Negro, Amazônia, resultados estes que tomam parte nesta tese e que serão expostos nas páginas seguintes.

Na Bacia do rio Negro, trabalhos mostraram que a ocorrência natural do mercúrio e os processos de lixiviação do mercúrio dos solos eram as principais causas do enriquecimento deste elemento na bacia (Forsberg *et al.*, 1995; Fadini & Jardim 2000). A extensiva lixiviação dos solos da Bacia durante os períodos de inundação diminuem a concentração do mercúrio dos solos e aumentam a concentração do mercúrio nas águas do rio Negro, contaminando assim os peixes. No solo, o mercúrio, que é constantemente repostado pela deposição atmosférica e pela serapilheira, reage rapidamente com o material orgânico, formando complexos que ficam ali retidos. Os solos argilosos, que predominam na Amazônia Central são muito antigos e profundos, e poderiam ter acumulado mercúrio da atmosfera durante milhares de anos (Roulet *et al.*, 1998). Além do intenso processo de podzolização na região, os processos de desmatamento e as práticas agrícolas contribuíram para o aumento da lixiviação e a erosão dos solos (Miretzky *et al.*, 2005). A hipótese da deposição atmosférica também não é totalmente entendida, uma vez que, segundo cálculos de Fadini & Jardim (2000), considerando a deposição úmida de mercúrio na bacia ( $20,3 \mu g m^{-2} ano^{-1}$ ), seriam necessários aproximadamente 90 séculos para que fosse estabelecido o estoque atual de mercúrio encontrado experimentalmente no primeiro metro de solo.

Neste contexto, qualquer que seja o processo que justifique a ocorrência de altas concentrações de mercúrio nos solos da bacia do rio Negro, é importante que se conheça como este elemento se comporta no ambiente terrestre até sua liberação para a atmosfera. Uma estimativa das taxas de emissão de mercúrio dos solos da bacia para a atmosfera e qual a influência do uso do solo sobre as emissões são questões que serão respondidas neste capítulo.

Outro ponto que será abordado neste capítulo refere-se à deposição de mercúrio no solo via serapilheira. A deposição de mercúrio no solo via serapilheira constitui uma fonte importante de mercúrio nos solos das florestas. A serapilheira é o material de origem predominantemente vegetal (folhas, ramos, flores, frutos e sementes) que recobrem o chão das florestas. Sua produção constitui a principal via de transferência de elementos essenciais e não-essenciais (como o Hg) à superfície do solo. Nas florestas tropicais, a produção de serapilheira é, em geral, alta e ocorre ao longo do ano. Ela se acumula sobre o solo da floresta formando um estoque de matéria orgânica e elementos minerais, cuja liberação é controlada por fatores bióticos e abióticos. A dinâmica da água e o regime térmico aos quais a serapilheira está submetida controlam a taxa de decomposição da matéria orgânica e de liberação dos elementos que a constituem (De Moraes, 2002). A origem do mercúrio nas folhas das árvores ainda não é muito conhecida, podendo ser resultado de um processo de absorção via solo (processo radicular) ou via deposição atmosférica. Apesar das incertezas, estudos apontam para a deposição atmosférica como principal via de entrada de mercúrio para as folhas (Ericksen *et al.*, 2003). O mercúrio pode ser depositado na parte superior das árvores (canopéia) na forma de mercúrio gasoso ou mercúrio particulado. O mercúrio gasoso inclui  $Hg^0$  e o mercúrio gasoso reativo (RGM, e.g.  $HgCl_2$ ). Uma vez depositado na superfície foliar, o mercúrio pode reagir com outros compostos ali existentes e ser lavado através da água de transprecipitação, que corresponde à deposição de mercúrio no solo por meio da água de chuva que atravessa o dossel lavando as folhas. O  $Hg^0$  e o RGM podem também ser absorvidos pelas folhas através dos estômatos (Rea *et al.*, 2001). Estudos mostraram que elevados níveis de mercúrio na água de transprecipitação eram resultados da deposição seca de Hg (Rea *et al.*, 1996; 2001).

## 4.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Área de estudo

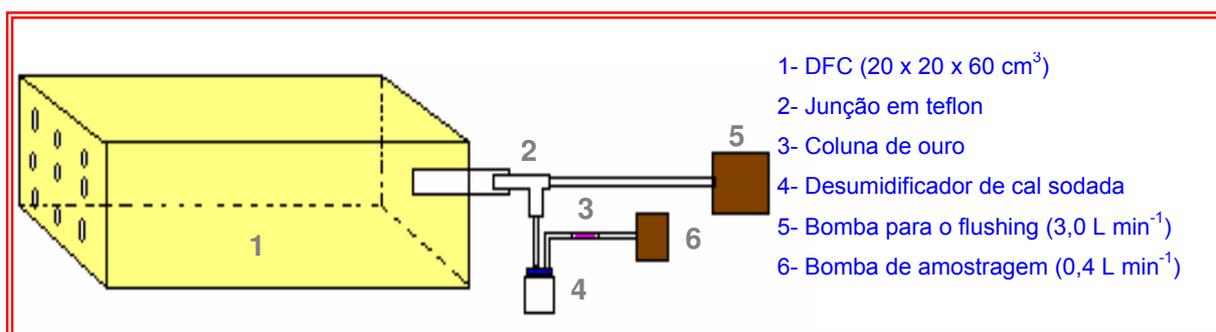
Os trabalhos de campo envolvendo as medidas de fluxo de mercúrio na interface solo/atmosfera foram conduzidos ao longo do médio Rio Negro na Amazônia. No entorno deste rio e também às margens do rio Branco, principal afluente do Negro, foram escolhidas áreas de terra firme cobertas e desmatadas bem como áreas cobertas e desmatadas inundáveis (Tabela 4.1). Amostras de solos de todos os pontos e de serapilheira da floresta de terra firme (Carvoeiro 1) foram coletadas e trazidas para o estado de São-Paulo (UNICAMP) para ensaios de laboratório.

**Tabela 4.1:** Classificação e características das áreas de coleta.

Local de estudo	Tipo de solo	Data da amostragem	Tempo de amostragem (h)	Características da região
Araçá	Gley pouco húmico	20-22/01/2003	6	Floresta alagável (margem do rio Branco)
Carvoeiro 1	Podzólico (vermelho-amarelo)	23-25/01/2003	12	Floresta de terra firme (município de Carvoeiro, margem do rio Negro, 30 km sul de Araçá)
Carvoeiro 2	Podzólico (vermelho-amarelo)	23-25/01/2003 17-18/04/2004	12	Área desmatada (roça – 100m de Carvoeiro 1)
Carvoeiro 3	Hidromórfico aluvial	18-19/01/2004	12	Igarapé desmatado (500m de Carvoeiro 1)
Barcelos	Hidromórfico Plíntico	21-23/01/2004	12	Área desmatada (roça – margem do rio Negro, 130km de Carvoeiro)



atmosférico (entrada da câmara) foi realizada separadamente a 1 m acima do solo, com dois sistemas colocados próximos e adjacentes às câmaras, adotando-se uma vazão de  $0,4 \text{ L min}^{-1}$ . As bombas utilizadas foram bombas de aquário alimentadas por baterias de 12 V (bombas de maior vazão – marca Master Luxo ) e pilhas de 1,5 V (bombas de menor vazão – marca Shiruba). As bombas de aquário foram anteriormente invertidas para que houvesse a devida sucção do ar. A vazão era medida antes e depois do período de amostragem utilizando-se rotâmetros AllBorg. Uma coluna de cal-sodada foi colocada antes da coluna de ouro com a finalidade de reter a umidade do ar. O tempo de amostragem variou de 6 h a 12 h. A câmara foi inicialmente descontaminada deixando-a durante mais de um mês em sala limpa após ter sido lavada com detergente neutro e cuidadosamente enxaguada com água purificada em sistema Milli-Q. Para o transporte até o campo, a câmara foi empacotada em três sacos plásticos. No campo as câmaras eram expostas ao sol sob bombeamento por 4 horas para eliminar eventual Hg adsorvido nas paredes da câmara. O branco da câmara (Hg emitido pela câmara) foi medido utilizando-se o mesmo procedimento operacional adotado para a quantificação dos fluxos na interface solo/atmosfera, com adição de uma placa de acrílico abaixo da câmara, eliminando assim, o contato direto com o solo (Gillis & Miller, 2000). A precisão das medidas de fluxo foi avaliada, operando-se com duas câmaras idênticas em paralelo. Somente em Carvoeiro 1 e Carvoeiro 2/2003 uma câmara foi colocada em cada sítio durante o mesmo período de amostragem a fim de se obter medidas simultâneas de ambos sítios. Os fluxos de  $\text{Hg}^0$  na interface solo/atmosfera foram calculados conforme a equação (1) (tópico 2.4.2).



**Figura 4.2:** Esquema da câmara de fluxo utilizada em campo para as medidas dos fluxos de Hg<sup>0</sup> na interface solo/atmosfera.



**Figura 4.3:** Medida de fluxos de Hg<sup>0</sup> no campo utilizando as câmaras dinâmicas de fluxo.

#### 4.2.3 Determinação da concentração de Hg<sup>0</sup>

O procedimento analítico para a detecção do Hg<sup>0</sup> incluiu uma etapa de dupla amalgamação, que consiste no aquecimento a aproximadamente 450 °C da coluna de amostragem para a liberação do mercúrio amalgamado para uma segunda coluna (analítica). Esta coluna analítica é então aquecida (450 °C), e o Hg<sup>0</sup> liberado é

carreado até o detector do espectrômetro de Fluorescência Atômica (Brooks Rand, modelo III) por uma corrente de argônio previamente purificado ao passar por uma coluna preenchida com areia de ouro. A calibração foi realizada através da injeção de quantidades conhecidas de ar saturado de vapor de  $\text{Hg}^0$  a uma temperatura definida (Dumarey *et al.*, 1985). Outros detalhes operacionais foram expostos no capítulo 3, item 3.2.1. O limite de detecção (LOD) do sistema foi calculado através dos parâmetros gerados pela curva analítica (Miller & Miller, 2000) e variou de 17 a 20 pg de Hg. Para os períodos de amostragem adotados no campo, isto corresponde a concentrações de  $\text{Hg}^0$  no ar de 0,098 – 0,14  $\text{ng m}^{-3}$  (período de amostragem de 6 h) e 0,061 – 0,083  $\text{ng m}^{-3}$  (período de 12 h).

#### 4.2.4 Determinação de Hg total na serapilheira

A coleta da serapilheira em Carvoeiro 1 foi realizada mensalmente para a possível estimativa da massa anual de serapilheira e também da massa anual de Hg depositada nos solos de floresta via serapilheira. As folhas foram coletadas utilizando-se 4 redes de nylon de 1  $\text{m}^2$  e guardadas em sacos plásticos até serem analisadas.

A determinação do Hg foi realizada sobre as amostras secas a 60°C e moídas em câmara de Teflon. As amostras foram digeridas seguindo um método adaptado de Rodushkin *et al.*, (1999). Adicionou-se a 1 g de amostra vegetal, pesada diretamente em um vaso digestor de Teflon, 10 mL de ácido Nítrico (Mallinckrodt) concentrado e 1 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v) (Merck). Após 30 minutos o vaso digestor foi tampado com vidro de relógio e colocado no bloco digestor (Tecnal) a 75°C por 2 horas. Depois de resfriado o material foi transferido para um balão de 50 ml e o volume completado com água deionizada (Milli-Q). O mercúrio foi quantificado por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor a Frio (CVAAS - Buck Scientific-Mercury Analyser Vapor 400-A), utilizando cloreto estano (10% m/v) como redutor. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e a exatidão do método foi avaliada pela análise do material certificado de referência certificado NIST – SRM 1515 (Apple Leaves). Para a análise de vegetação o valor obtido foi de  $0,038 \pm 0,009 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $n = 4$ ) (valor certificado =  $0,044 \pm 0,004 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

### 4.3. RESULTADOS

#### 4.3.1 Concentração de Hg atmosférico

As médias de concentração de Hg atmosférico (ar ambiente) obtidos nos sítios de amostragem podem ser vistos na tabela 4.2:

**Tabela 4.2:** Concentrações de Hg atmosférico obtidos nos sítios de amostragem.

Local de amostragem	X ± SD (ng m <sup>-3</sup> )	Faixa de valores (ng m <sup>-3</sup> )	N
Araçá	1,7 ± 0,9	(0,6 – 2,9)	14
Carvoeiro 1	0,9 ± 0,5	(0,5 – 1,6)	4
Carvoeiro 2/2003	0,9 ± 0,1	(0,3 – 2,7)	5
Carvoeiro 2/2004	0,3 ± 0,1	(0,2 – 0,5)	4
Carvoeiro 3	0,7 ± 0,4	(0,4 – 0,9)	3
Barcelos	0,3 ± 0,1	(0,2 – 0,3)	7

**X:** média

**SD:** estimativa do desvio padrão

**N:** número de medidas

Medidas em duplicata foram realizadas para cada período de amostragem e os coeficientes de variação foram da ordem de 11 - 50%. Coeficientes maiores que 16% foram encontrados somente para concentrações de Hg abaixo de 0,6 ng m<sup>-3</sup>. A média de Hg atmosférico para as áreas de floresta foi de 1,4 ± 0,9 ng m<sup>-3</sup> (n = 18), sendo significativamente diferente (teste t, p = 0,003) da média de 0,4 ± 0,2 ng m<sup>-3</sup> encontrada para as áreas abertas (n = 18). As médias de Hg atmosférico encontradas para Carvoeiro 2 em 2003 e 2004 não foram significativamente diferentes.

As concentrações de Hg atmosférico encontradas são consideradas baixas em comparação àquelas reportadas em regiões de *background*. Por exemplo, Sterm & Langer (1992) observaram concentrações de 2,25 ng m<sup>-3</sup> no Atlântico Norte e de 1,50 ng m<sup>-3</sup> no Atlântico Sul. Em regiões de florestas foram reportadas concentrações de Hg atmosférico de 2,1 ng m<sup>-3</sup> (floresta de coníferas, sul da Suécia); 5,8 ng m<sup>-3</sup> (floresta decíduifolia, Tennessee) (Lindberg *et al.*, 1992); 1,46 ± 0,40 (0,76 – 2,45) ng m<sup>-3</sup> (floresta tropical, México) (De La Rosa *et al.*, 2004). Em áreas rurais do hemisfério norte foram reportadas concentrações de 1,76 ± 0,31 (0,00 – 6,98) ng m<sup>-3</sup> (Mace Head – Irlanda) (Apud Kim *et al.*, 2005); 1,58 ± 0,23 (0,47 – 4,38) ng m<sup>-3</sup> (Burnt Island, Canadá) (Apud Kim *et al.*, 2005). As mais baixas concentrações foram encontradas em regiões do ártico canadense: 1,20 ± 0,55 (0,03 – 4,79 ng m<sup>-3</sup>) (Apud Kim *et al.*, 2005).

Enquanto o banco de dados referente às concentrações de Hg atmosférico é abundante no hemisfério norte, nota-se uma escassez de dados do hemisfério sul e em regiões equatoriais, o que limita a comparação direta com os nossos resultados. Dados referentes a Hg atmosférico na Amazônia limitam-se a somente duas publicações. Fadini e Jardim (2001) reportaram um valor mediano de Hg atmosférico de 1,3 ng m<sup>-3</sup> na bacia do rio Negro no período de 1995 – 1998. Artaxo *et al.* (2000), em sobre-vôo de florestas primárias da Amazônia, reportaram concentrações de Hg atmosférico na faixa de 0,5 – 2 ng m<sup>-3</sup>. Ainda segundo estes autores, na região amazônica fatores meteorológicos tais como o alto índice pluviométrico, intensa convecção e terreno plano tornam o transporte regional de Hg muito eficiente, podendo explicar as baixas concentrações encontradas nesta região.

### 4.3.2 Avaliação das câmaras dinâmicas de fluxo

Os valores de branco das câmaras foram medidos no campo em áreas de floresta e em área desmatada assim como em período diurno e noturno. Em 2003, em ambas as áreas, apenas uma medida de branco foi realizada. Na floresta o valor foi de 0,4 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> durante o dia e de -0,5 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> durante a noite. Em área desmatada os brancos foram de 4,1 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> durante o dia e de 3,2 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>

durante a noite. Em 2004, três medidas foram realizadas na área aberta durante o dia, apresentando uma média de  $6,5 \pm 4,0 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante o dia. Para a noite somente um valor foi medido ( $0,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Os maiores brancos medidos na área desmatada podem provavelmente ser atribuídos às maiores temperaturas do ar e/ou do solo nesta área quando comparadas com as áreas de floresta (Capítulo 5, figuras 5.2 e 5.3). As temperaturas mais elevadas puderam favorecer a volatilização de traços de Hg adsorvidos nas paredes das câmaras devido a uma descontaminação incompleta. Por outro lado, valores negativos de branco tendem a mostrar que parte do  $\text{Hg}^0$  pode ser adsorvido nas paredes da câmara ou pelo filme de água que se deposita nas paredes durante a noite em razão da condensação. Os valores de branco foram sistematicamente subtraídos dos valores de fluxos obtidos considerando a área e o período de medida.

A precisão das medidas de fluxos foi avaliada realizando-se as medidas no campo com duas câmaras idênticas em paralelo, e variou entre 4 e 250%. Coeficientes de variação maiores que 100% foram observados para fluxos entre  $-0,5$  e  $+0,5 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Como os fluxos são calculados através da diferença entre a concentração de  $\text{Hg}^0$  na saída ( $C_s$ ) e na entrada da câmara ( $C_e$ ), esta incerteza deve ser relacionada com o limite de detecção (LOD) observado para as medidas de  $\text{Hg}^0$ . Para fluxos com valores entre  $-0,5$  e  $+0,5 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a diferença entre a  $C_s$  e  $C_e$  está em torno de  $0,06 \text{ ng m}^{-3}$  (considerando  $Q = 0,21 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ), valor este menor que o LOD, o que explica os altos coeficientes de variação observados para a faixa dos fluxos. Para o maior LOD ( $0,14 \text{ ng m}^{-3}$ ), o menor fluxo confiável seria  $1,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Por outro lado, para concentrações de  $\text{Hg}^0$  menores que  $0,6 \text{ ng m}^{-3}$ , foram observados coeficientes de variação de até 50%. Admitindo que esta incerteza resulta somente de erros aleatórios na fase de amostragem e na fase analítica, a incerteza resultante de um coeficiente de variação de 50% sobre uma concentração de Hg atmosférico de  $0,3 \text{ ng m}^{-3}$  deveria ser de, no mínimo,  $\pm 1,8 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Harris, 2003).

### 4.3.3 Fluxos de $\text{Hg}^0$ na interface solo/atmosfera nas áreas de floresta

Nas duas áreas de floresta estudadas (Carvoeiro 1 e Araçá) foram encontrados baixos fluxos de  $\text{Hg}^0$  com valores positivos durante o dia (máximo de  $3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), indicando evasão de  $\text{Hg}^0$  do solo para a atmosfera e fluxos nulos ou negativos durante a noite (mínimo de  $-2,5 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) (Figura 4.4). Os fluxos negativos indicam, a princípio, um fluxo de  $\text{Hg}^0$  invasivo da atmosfera para o solo. No entanto, deve-se considerar que durante a noite havia uma forte condensação de vapor de água nas paredes das câmaras, o que poderia ocasionar a adsorção do  $\text{Hg}^0$  neste filme de água. Em Araçá, a média do fluxo de  $\text{Hg}^0$  foi de  $2 \pm 2, \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante o dia e de  $-1 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante a noite. A concentração de Hg atmosférico não apresentou diferença significativa ao longo do ciclo. No entanto, nesta área, a concentração de Hg atmosférico apresentou uma boa correlação com os fluxos de  $\text{Hg}^0$  encontrados ( $r = 0,83, p < 0,05$ ) quando o último ponto foi excluído (Figura 4.4). Zhang *et al.* (2001) observaram comportamento semelhante ao verificarem correlação positiva ( $r = 0,72$ ) entre a concentração de Hg no ar e os fluxos de  $\text{Hg}^0$  em diferentes pontos de uma floresta dos EUA (às margens do rio Tahquamenon – Michigan). Na área de floresta de terra firme (Carvoeiro 1) os fluxos de  $\text{Hg}^0$  seguiram o mesmo comportamento que na área de floresta inundável: fluxos positivos durante o dia e fluxos negativos durante a noite. Em Carvoeiro 1, o valor médio foi de  $1 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante o dia e de  $-2 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante a noite (Figura 4.4). Não foi observada correlação entre o Hg atmosférico e os fluxos de  $\text{Hg}^0$ .

Nas duas áreas de floresta (não-inundável e inundável), baixos valores de fluxos foram encontrados, os quais variaram de  $-2$  a  $+3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Como já foi mencionado, há uma grande incerteza associada a estes baixos fluxos, e desta forma os resultados obtidos devem ser considerados como uma faixa de valores e não como valores absolutos de fluxo. Desta forma, a variação nictemeral dos fluxos também deve ser considerada como uma tendência. Apesar disto, os resultados mostraram claramente que em ambas as florestas a emissão de  $\text{Hg}^0$  é muito baixa.

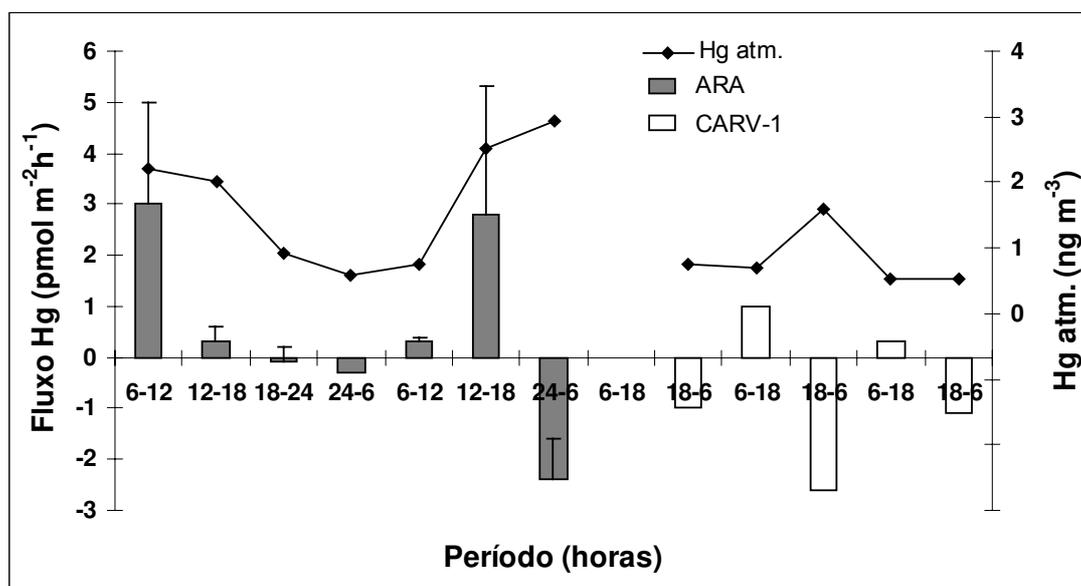


Figura 4.4: Fluxos de Hg<sup>0</sup> e concentração de Hg atmosférico de áreas de floresta.

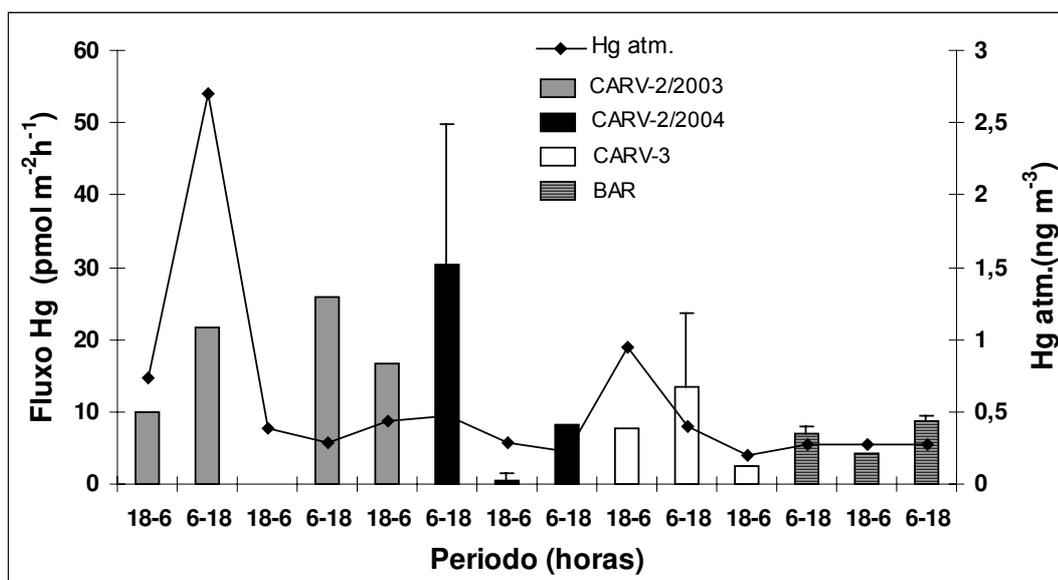
#### 4.3.4 Fluxos de Hg<sup>0</sup> na interface solo/atmosfera nas áreas abertas

Os fluxos de Hg<sup>0</sup> nas áreas abertas (Carvoeiro 2, Carvoeiro 3 e Barcelos) mostraram-se mais elevados que nas áreas de floresta e sempre positivos durante o ciclo diurno, alcançando valores de fluxos de 30 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> durante o dia e de 17 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> durante a noite. Nas áreas abertas, não foi observada correlação entre concentração de Hg atmosférico e fluxos de Hg<sup>0</sup> (Figura 4.5).

Na área desmatada (Carvoeiro 2), em 2003, os fluxos foram sempre positivos com valores médios de 24 ± 3 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> durante o dia e 13 ± 5 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> durante a noite (Figura 4.5). Em 2004, os valores dos fluxos de Hg<sup>0</sup> medidos em Carvoeiro 2 concordaram em alguns pontos com os dados obtidos em 2003 onde, novamente os fluxos de Hg<sup>0</sup> mostraram-se evasivos durante todo o período estudado, e os maiores valores foram observados durante o dia. As médias dos fluxos foram de 19 ± 16 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> – dia e 0,5 ± 0,9 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> – noite. Em relação à expedição anterior (jan 2003), os valores dos fluxos noturnos foram menos elevados, mas isto pode provavelmente ser explicado pela diferença das condições ambientais encontradas em 2004, tais como menores temperaturas de solo e maior umidade do solo, fatores estes

que podem ter influenciado os valores dos fluxos. Em Carvoeiro 3, os valores de fluxos de Hg foram também evasivos em ambos os períodos, e mostraram tendência semelhante à roça: fluxos menos evasivos durante a noite. Para esta área, a média de fluxo durante o dia foi de  $13 \pm 10 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e durante a noite, encontrou-se um valor de fluxo de  $8 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (somente um valor pode ser computado) (Figura 4.5).

Em Barcelos, cidade de mais ou menos 15 mil habitantes às margens do rio Negro, comparativamente à roça de Carvoeiro, as médias dos fluxos de  $\text{Hg}^0$  foram mais baixos. Durante o dia a média de fluxo de  $\text{Hg}^0$  foi de  $8 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e, durante a noite, obteve-se uma média de  $3 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Observou-se que apesar da região de Barcelos ser mais impactada por agentes antrópicos do que os outros sítios de amostragem estudados, as médias dos fluxos de  $\text{Hg}^0$  para a roça de Barcelos foram menores. Isto posteriormente poderá ser avaliado considerando-se as características ambientais da região.



**Figura 4.5:** Fluxos de  $\text{Hg}^0$  e concentração de  $\text{Hg}^0$  atmosférico das áreas desmatadas.

### 4.3.5 Concentração de Hg total na serapilheira

Neste trabalho, as medidas de Hg total na serapilheira da floresta de terra firme (Carvoeiro 1) contribuíram para enriquecer o banco de dados referente ao ciclo global do Hg na Bacia do rio Negro. Os resultados referentes à massa de serapilheira depositada mensalmente e a concentração de Hg na serapilheira da floresta de Carvoeiro podem ser vistos na tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Massa de Hg depositada mensalmente via serapilheira em Carvoeiro 1.

Mês/2003	Massa de serapilheira depositada (g/m <sup>2</sup> mês) *	[Hg] (µg/g)	Massa de Hg depositada (µg/m <sup>2</sup> mês)	Massa de Hg depositada (µg/m <sup>2</sup> ano)
Fevereiro	69,10	0,0354	2,445	29,35
Março	58,30	0,0539	3,144	37,70
Abril	40,67	0,0530	2,154	25,85
Maio	63,25			
Junho	45,75			
Julho	88,55	0,0466	4,129	49,55
Agosto	53,15			
Setembro	75,74			
Outubro	73,57	0,0615	4,528	54,33
Novembro	132,5	0,0392	5,196	62,36
Dezembro	68,88			
<b>Média</b>	<b>69,95</b>	<b>0,0483</b>	<b>3,60</b>	<b>43,19</b>
<b>Desvio</b>	<b>24,93</b>	<b>0,0099</b>	<b>1,21</b>	<b>14,52</b>

\* Matéria seca

Para a determinação da concentração de Hg na serapilheira, foram descartadas algumas amostras que se encontravam bastante úmidas e em fase de apodrecimento. As amostras escolhidas para análise estavam em perfeito estado e já bastante secas. A partir da massa de serapilheira depositada e da concentração de Hg na serapilheira pode-se calcular a massa de Hg ( $\mu\text{g}$ ) depositada nos solos da floresta via serapilheira durante os meses de estudo. A média mensal obtida foi de  $3,60 \pm 1,21 \mu\text{g m}^{-2}$ . Por ano a média de deposição calculada foi de  $43 \pm 14 \mu\text{g m}^{-2}$  (faixa de 26 - 62  $\mu\text{g m}^{-2}$ ).

#### 4.4 DISCUSSÃO

A média dos fluxos de Hg nas áreas de florestas ( $0,1 \pm 1,8 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) foi significativamente menor (test t e Mann-Whitney,  $p < 0,01$ ) do que nas áreas abertas ( $13,7 \pm 10,3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Esta diferença de fluxos entre áreas de floresta e áreas abertas já foi evidenciada em outros estudos (Tabela 4.4). Em trabalho de Almeida *et al.* (2004) realizado na região amazônica (Porto Velho-RO), foram medidos fluxos bem mais elevados em regiões de pasto ( $232 \pm 53,25 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), que em florestas ( $42 \pm 5,8 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Neste experimento os autores utilizaram uma câmara de fluxo dinâmica de vidro, de  $270 \text{ cm}^2$  de área e uma vazão de  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ . Em florestas temperadas, Gustin *et al.* (2004), ao estudar o efeito da cobertura vegetal de ecossistemas altamente enriquecidos por Hg, observaram que a emissão de  $\text{Hg}^0$  era reduzida em solo coberto por vegetação. Carpi & Lindberg (1998) reportaram fluxos de 10 - 35  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  em florestas do Tennessee, EUA e 60 – 225  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  em áreas abertas. Em suas medidas utilizaram uma câmara de teflon de  $60 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$  e adotaram uma vazão de *flushing* de  $5 \text{ L min}^{-1}$ . Nota-se que vários resultados da literatura evidenciaram também fluxos mais baixos e até negativos durante a noite e fluxos mais elevados e positivos durante o dia (Lindberg *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 1995; Xiao *et al.*, 1991; Poissant *et al.*, 2004). Muitos parâmetros ambientais, como a temperatura do ar, temperatura do solo, também exibem comportamento temporal semelhante, de máximos durante o dia e mínimos durante a noite, tornando difícil

estabelecer qual variável causa maior influência sobre os valores dos fluxos. Zhang *et al.* (2001) reportaram nos EUA, fluxos de  $7 \pm 7 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  em floresta e  $38 \pm 8 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  em área aberta (Tabela 4.4). Em seus experimentos utilizaram uma câmara de teflon de  $60 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$  e vazão de *flushing* de  $6 \text{ L min}^{-1}$ . Kim *et al.* (1995) encontraram fluxos invasivos ( $-11 \pm 12 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) durante a noite em uma área de floresta e fluxos evasivos durante o dia ( $37 \pm 35 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) (Gustin, *et al.*, 1999).

Observa-se que nossos resultados são geralmente baixos quando comparados com outros estudos realizados em solos basais (Almeida *et al.*, 2004; Xiao *et al.*, 1991; Lindberg & Price, 1999; Lindberg *et al.*, 1998). Ao comparar nossos resultados com os obtidos por Almeida *et al.* (2004), observa-se que, considerando somente a região de pasto, seus resultados de fluxo são cerca de quinze vezes mais elevados que os obtidos neste trabalho nas regiões desmatadas. Esta média está muito acima da encontrada na literatura sendo considerada pelos próprios autores como medidas preliminares. Vale discutir que os autores não citaram no trabalho os valores dos brancos da câmara. Geralmente as câmaras dinâmicas de fluxo de Hg são fabricadas a partir de materiais como teflon ou acrílico, pois experimentalmente revelam brancos baixos (Gustin *et al.*, 1999). Câmaras de vidro não são comumente utilizadas e na literatura não há discussão a respeito de brancos provenientes de câmaras construídas em vidro.

A influência das condições operacionais de uma CDF sobre a exatidão das medidas de fluxos é um problema que vem sendo amplamente discutido na literatura (Gillis e Miller, 2000; Zhang *et al.*, 2002). Estudos comparativos mostraram, por exemplo, que os valores de fluxos obtidos utilizando CDF são geralmente de duas a três vezes inferiores aos obtidos por métodos micrometeorológicos e que os fluxos medidos num mesmo local com CDF de diferentes modelos podem variar de uma ordem de grandeza (Gustin *et al.*, 1999). Considerando o desenho operacional das CDF, a taxa de renovação do ar da câmara foi apontada como sendo um dos fatores de maior influência sobre o valor dos fluxos medidos. Conforme Zhang *et al.*, (2002), baixas vazões ( $< 6 \text{ L min}^{-1}$ ) levariam a uma acumulação e conseqüentemente a uma

sobre-pressão de Hg dentro da câmara. Nestas condições, a diminuição do gradiente de concentração na interface solo/atmosfera limitaria as emissões de Hg pelo solo. Devido à vazão relativamente baixa utilizada em nossos experimentos ( $< 6 \text{ L min}^{-1}$ ) podemos, portanto, supor que os valores de fluxos medidos no campo podem estar subestimados.

**Tabela 4.4:** Fluxos observados na literatura referentes às áreas de floresta e áreas abertas- Comparação com os fluxos obtidos neste trabalho.

Local	Fluxo Hg <sup>0</sup> ( $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	Referência
Tennessee (floresta e área aberta)	$7 \pm 7 / 38 \pm 8$	Zhang <i>et al.</i> , 2001
Tennessee (floresta e área aberta)	10 – 35 / 60 – 225	Carpi e Lindberg, 1998
Tennessee (floresta)	$37 \pm 35$ (dia) e $-11 \pm 12$ (noite)	Kim <i>et al.</i> , 1995 (MBR)
Flórida (floresta)	$25 \pm 25$	Lindberg e Price, 1998
Suécia (floresta e área aberta)	$4 \pm 4 / 4,5 - 7,0$	Shroeder <i>et al.</i> , 1989
Suécia (coníferas) (floresta)	-27 a 21	Lindberg <i>et al.</i> , 1998 (MBR)
Suécia (coníferas) (floresta)	-10 a 12,5	Xiao <i>et al.</i> , 1991
Quebec (pastagem)	$15 \pm 11$	Poissant e Casimir, 1998
Quebec (área aberta inundável)	- 7,5 – 12,0	Poissant e Casimir, 2004
Pasto e floresta de terra firme – Rondônia, Amazônia	$232 \pm 53,25 / 42 \pm 5,8$	Almeida <i>et al.</i> , 2004
<b>Florestas de terra firme– Rio Negro, Amazônia</b>	<b><math>1 \pm 1</math> (dia); <math>-2 \pm 1</math> (noite)</b>	<b>Este estudo</b>
<b>Floresta inundável – Rio Negro, Amazônia</b>	<b><math>2 \pm 2</math> (dia); <math>-1 \pm 1</math> (noite)</b>	<b>Este estudo</b>
<b>Área aberta (Rio Negro, Amazônia)</b>	<b><math>16 \pm 7</math> (dia); <math>6.1 \pm 5.5</math> (noite)</b>	<b>Este estudo</b>

Apesar da suposição de subestimação, os resultados apresentados neste trabalho mostram originalmente a forte influência do desmatamento sobre o aumento da emissão de Hg<sup>0</sup> dos solos para a atmosfera na região amazônica. Lacerda *et al.*

(2004) reportaram que em Alta Floresta (Mato Grosso, sul-amazônico), a concentração de Hg nos solos superficiais de áreas de floresta (0-10 cm) são 1,5 a 3 vezes mais alta que em áreas abertas de pastagem. Estes autores apontaram que a alta taxa de emissão de Hg<sup>0</sup> em uma área aberta pode ser responsável em parte pelo decréscimo da concentração de Hg quando há modificação do uso do solo (floresta para pasto). Os resultados obtidos neste trabalho corroboram esta hipótese.

Não há dados exatos da área desmatada da Bacia do Rio negro, no entanto, uma estimativa pode ser obtida a partir de dados existentes da área desmatada dos estados do Amazonas e Roraima, que abrangem a bacia. Desta forma, considerando que a área da Bacia corresponde a 38% da área territorial dos dois estados juntos (1.802.119 km<sup>2</sup>) (IBGE, 2006) e que a área desmatada dos dois estados corresponde a 17.584 km<sup>2</sup> (calculada considerando dados de 1988 - 2004; INPE, 2006), obtem-se para a Bacia do Rio Negro uma estimativa de desmatamento de aproximadamente 1% de sua área total (690.000 km<sup>2</sup>). Este valor é considerado baixo, porém em outros pontos da Amazônia esta taxa é bastante significativa. Cerca de 15% da região amazônica brasileira (Amazônia legal, 5.217.423 km<sup>2</sup>), possui sua área original desmatada com uma taxa anual de desmatamento de 0,52% em 1999/2000 (INPE, 2005). Dados atuais apontam para uma estimativa média de área desmatada no período de 08/2003 a 07/ 2004 de 26.130 km<sup>2</sup> (INPE, 2005).

O valor encontrado da massa de serrapilheira depositada por mês ( $70 \pm 25 \text{ g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$  ou  $8,4 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) está de acordo com outros valores encontrados de deposição de serrapilheira em florestas de terra firme da Amazônia. Em Roraima foram reportados valores de deposição de  $6,9 - 9,3 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (Scott *et al.*, 1992, 1994 apud Smith *et al.*, 1998; Villela & Proctor, 1999). Na região de Manaus valores de deposição na faixa de  $7,4 - 8,2 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (Klinge & Rodrigues, 1968; Franken *et al.*, 1979; Luizão, 1989 – todos apud Smith *et al.*, 1998; Rodrigues *et al.*, 2001) foram publicados. No Pará foram reportados valores de deposição de  $8,0 - 9,7 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (Dantas & Phillipson, 1996 - apud Smith *et al.*, 1998; Smith *et al.*, 1998). Cecon (2003), encontrou para as regiões de Cunha e do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga - PEFI (mata atlântica – Rio de Janeiro e São Paulo) valores de deposição anuais de  $8,8$  e  $8,0 \text{ t ha}^{-1}$

respectivamente. Na Austrália, Clarke e Allaway (1996), encontraram valores de deposição de  $8,5 \text{ t ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ . Numa floresta tropical na Guiana Francesa, Mélières *et al.*, (2003) reportaram uma deposição anual estimada de  $6,7 \text{ t ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ . Os valores de concentração de Hg na serapilheira também foram bastante coerentes com os dados da literatura como pode ser visto na tabela abaixo (Tabela 4.5).

**Tabela 4.5:** Massa de serapilheira depositada e massa de Hg depositada via serapilheira em florestas de diferentes localidades.

Local	Hg na serapilheira ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Hg depositado via serapilheira ( $\mu\text{g m}^{-2}\text{ano}^{-1}$ )	Referência
Cunha - RJ	0,070	$60 \pm 36$	Cecon, 2003
PEFI - SP	0,097	$72 \pm 48$	Cecon, 2003
Amazônia	0,099		Roulet <i>et al.</i> , 1999
Lês Nouragues (Guiana Francesa)	0,064	$48 \pm 12$	Mélières <i>et al.</i> , 2003
Tennessee	0,052	36	Lindberg, 1996
Flórida		40	Guentzel <i>et al.</i> , 1998
Amazônia	0,048	$48 \pm 12$	Este estudo

A concentração de Hg na serapilheira de Carvoeiro 1 se assemelha mais às concentrações encontradas na serapilheira de florestas dos Estados Unidos. Sabe-se, entretanto que tais comparações devem ser ponderadas, visto que a concentração de elementos em plantas depende de diversos fatores como espécies de plantas presentes na vegetação, tipo de vegetação, disponibilidade ambiental do elemento em questão, idade da planta, condições climáticas, tipo de solo. Diferenças de concentração de uma mesma região de análise podem ser devido, basicamente, a diferenças quanto à densidade da vegetação, altura de coleta, tipo de espécie

dominante no local (Cecon, 2003). Ao se comparar a taxa mensal de deposição de Hg via serapilheira, verifica-se a tendência de valores mais elevados nas florestas tropicais. Nas florestas temperadas do hemisfério norte a deposição das folhas das árvores ocorre em estações definidas.

#### **4.5. ESTIMATIVA DA MASSA DE Hg<sup>0</sup> EXPORTADA DO SOLO PARA A ATMOSFERA: CONTRIBUIÇÃO PARA O CICLO DO Hg NA BACIA DO RIO NEGRO.**

Como produto final do trabalho de pesquisa da determinação de fluxos de Hg na interface solo-atmosfera da Bacia do Rio Negro, o qual gerou um apreciável número de dados inéditos no Brasil estimou-se a massa de Hg<sup>0</sup> exportada do solo para a atmosfera. Para a realização destes cálculos foi necessária a obtenção de números referentes à área da Bacia do Rio Negro, inundada, não inundada e desmatada (Da Silva, 2004). As informações referentes à área inundada e não-inundada da bacia foram extraídas de um programa de sensoriamento remoto denominado SPRING, o qual foi desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE). Posteriormente foram calculadas as massas de Hg<sup>0</sup> transferida pelas áreas de floresta. O cálculo da massa de Hg<sup>0</sup> exportada pelo solo das áreas desmatadas da Bacia foi realizado considerando-se uma estimativa de 1% de desmatamento, o que representa um valor possível ou subestimado, visto que a Amazônia a cada ano perde por efeito das queimadas, uma área de cerca de 25 000 km<sup>2</sup>. No entanto sabe-se que a Bacia do Rio Negro não é uma região ainda tão impactada pelo desmatamento desenfreado como em outras regiões situadas nos estados do Mato-Grosso e Rondônia, por exemplo.

##### **4.5.1 Massa de Hg<sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas de floresta**

Nas áreas com cobertura vegetal (floresta inundável e floresta de terra firme), os fluxos de Hg são evasivos durante o dia e invasivos durante a noite. Considerando

somente os fluxos evasivos de Hg em áreas de florestas, o fluxo médio evasivo é de  $1,3 \pm 1,3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Considerando somente os fluxos invasivos de Hg, o fluxo médio de Hg em áreas de florestas é  $-1,3 \pm 1,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Como não houve diferenças significativas entre os fluxos de floresta de terra firme e floresta inundável, utilizou-se os valores de fluxos médios calculados a partir dos dados das duas áreas (Tabela 4.6).

**Tabela 4.6:** Massa de Hg transferida na interface solo/atmosfera em áreas de floresta.

Área da bacia do Rio Negro (km <sup>2</sup> )	690 000
Área de terra firme/Área total da bacia	0,9
Área de terra firme total da bacia (km <sup>2</sup> )	621 000
Área de solos com cobertura vegetal (99% da área de terra firme)	614 790
Massa total de Hg transferida dos solos de floresta de terra firme para a atmosfera (considerando 12 horas de fluxo evasivo por dia)	$614\,790 \text{ km}^2 \times 1,3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1} \times 0,876 \times 10^{-6} = 0,7 \text{ t ano}^{-1}$
Massa total de Hg transferida da atmosfera para os solos de floresta de terra firme (considerando 12 horas de fluxo invasivo por dia)	$614\,790 \text{ km}^2 \times -1,3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1} \times 0,876 \times 10^{-6} = -0,7 \text{ t ano}^{-1}$
<b>Massa total de Hg exportado dos solos de terra firme para a atmosfera</b>	<b>0,7 – 0,7 = 0 t ano<sup>-1</sup></b>

$0,876 \times 10^{-6} = (4380 \text{ h} \times 200 \text{ g} / 10^{12} \text{ pmol} \times 1 \text{ t} / 10^6 \text{ g} \times 1 \text{ m}^2 / 10^6 \text{ km}^2)$  : fator de transformação de  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  em  $\text{t ano}^{-1}$ , considerando emissão durante 12 h/dia.

Para a área de floresta inundável, qualquer que seja a área e o período de inundação considerados, o resultado entre emissão e invasão de Hg<sup>0</sup> seria também zero (utilizando os mesmos valores de fluxo que para a floresta de terra firme).

#### 4.5.2 Massa de Hg<sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas de terra firme.

Nas áreas desmatadas os fluxos de Hg<sup>0</sup> foram sempre evasivos (dia e noite). Desta forma, o fluxo médio em áreas desmatadas de terra firme é de  $12,3 \pm 9,9 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Os cálculos foram realizados considerando que na bacia, a área desmatada corresponde a 1% da área de terra firme (Tabela 4.7).

**Tabela 4.7:** Massa de Hg<sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas de terra firme.

Área da bacia do Rio Negro (km <sup>2</sup> )	690 000
Área de terra firme/Área total da bacia	0,9
Área de terra firme total da bacia (km <sup>2</sup> )	621 000
Área de terra firme desmatada na bacia (km <sup>2</sup> ) (considerando 1% de área desmatada)	6 210

**Massa total de Hg exportado dos solos desmatados para a atmosfera**  $6\,210\text{ km}^2 \times 12,3\text{ pmol m}^{-2}\text{ h}^{-1} \times 1,752 \times 10^{-6} = 0,13\text{ t ano}^{-1}$

$1,752 \times 10^{-6} = (8769\text{ h} \times 200\text{ g} / 10^{12}\text{ pmol} \times 1\text{ t} / 10^6\text{ g} \times 1\text{ m}^2 / 10^6\text{ km}^2)$  fator de transformação de pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> em t ano<sup>-1</sup>, considerando emissão durante 24 h/dia.

### 4.5.3 Massa de Hg<sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas inundáveis.

No igarapé desmatado os fluxos foram sempre evasivos. Desta forma, o fluxo médio evasivo nestas áreas é de  $10,6 \pm 4,0\text{ pmol m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  (Tabela 4.8).

**Tabela 4.8:** Massa de Hg<sup>0</sup> transferida na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas inundáveis.

Área da bacia do Rio Negro (km <sup>2</sup> )	690 000
Área de terra inundável/Área total da bacia	0,1
Área de terra inundável (km <sup>2</sup> )	69 000
Área de terra inundável desmatada (km <sup>2</sup> ) (considerando 1% de área desmatada)	690
<b>Massa total de Hg exportado dos solos desmatados inundáveis para a atmosfera (fluxo evasivo durante 24 h/dia e 6 meses/ano)</b>	$690\text{ km}^2 \times 10,6\text{ pmol m}^{-2}\text{ h}^{-1} \times 0,876 \times 10^{-6} = 0,006\text{ t ano}^{-1}$

$0,876 \times 10^{-6} = (4380\text{ h} \times 200\text{ g} / 10^{12}\text{ pmol} \times 1\text{ t} / 10^6\text{ g} \times 1\text{ m}^2 / 10^6\text{ km}^2)$

Apesar das incertezas nos dados considerados nos cálculos da área inundável desmatada, a massa total de Hg exportada pelos solos desta área parece desprezível.

#### 4.5.4 Massa de Hg depositada nos solos das florestas via serapilheira.

A partir da média anual encontrada de deposição de Hg na floresta de terra firme (Carvoeiro 1);  $43 \pm 14 \mu\text{g m}^{-2}$ , via serapilheira e da área total estimada de florestas da Bacia ( $614790 \text{ km}^2$ ), estimou-se a deposição anual de Hg na Bacia do Rio Negro via serapilheira. O valor encontrado foi de  $27 \pm 9 \text{ t ano}^{-1}$  (faixa de  $16 - 38 \text{ t ano}^{-1}$ ).

Pode-se considerar que as principais vias de deposição de Hg nos solos de floresta são: a deposição via serapilheira, que é constituída principalmente de folhas, que podem acumular e absorver principalmente o  $\text{Hg}^0$  provindo da deposição seca através dos estômatos, uma vez que o  $\text{Hg}^{2+}$  e o Hg particulado são lavados pela chuva e tendem a não se acumular no interior das folhas (Rea *et al.*, 1996); a água de transprecipitação, que corresponde à água de chuva que atravessa o dossel e encontra-se enriquecida com espécies mais solúveis do Hg ( $\text{Hg}^{2+}$  e Hg particulado), provenientes da atmosfera e também da lavagem das folhas das árvores. É comum considerar a deposição via água de transprecipitação como sendo a deposição atmosférica total de Hg, pois se soma a contribuição da deposição úmida (espécies de  $\text{Hg}^{2+}$  na água da chuva) e da deposição seca ( $\text{Hg}^0$ , Hg particulado lavado das folhas) (Rea *et al.*, 1998, 2001; Mélières *et al.*, 2003).

Na Bacia do rio Negro não foi realizada a determinação de Hg em água de transprecipitação, no entanto, ao comparar o valor encontrado de deposição de Hg via serapilheira na Bacia ( $27 \text{ t ano}^{-1}$ ) com o valor de deposição úmida de Hg reportada por Fadini e Jardim, (2001) ( $15,8 \text{ t ano}^{-1}$ ), verificou-se que a deposição de Hg nos solos da floresta via serapilheira constituiu num fluxo bastante significativo de deposição de Hg. Isto já foi apontado anteriormente em outros trabalhos quando se observou que somente a deposição por serapilheira poderia contribuir com 50-70% do enriquecimento das florestas por Hg (Rea *et al.*, 2001). Outros dados da literatura afirmam que aproximadamente 80% do conteúdo de mercúrio contido nas folhas provem de deposição seca (Rea *et al.*, 1996). As superfícies foliares funcionam como verdadeiros filtros capazes de fixar e acumular o Hg gasoso da atmosfera, que tem como destino os solos das florestas. Na Amazônia, principalmente na região da Bacia

do rio Negro, o mercúrio acumulado na serapilheira deve estar predominantemente como  $\text{Hg}^0$ , pois representa uma área remota e bastante preservada, livre de atividades industriais e praticamente não impactada por ressuspensão de solo e queima de biomassa, que poderiam contribuir para a produção de Hg particulado.

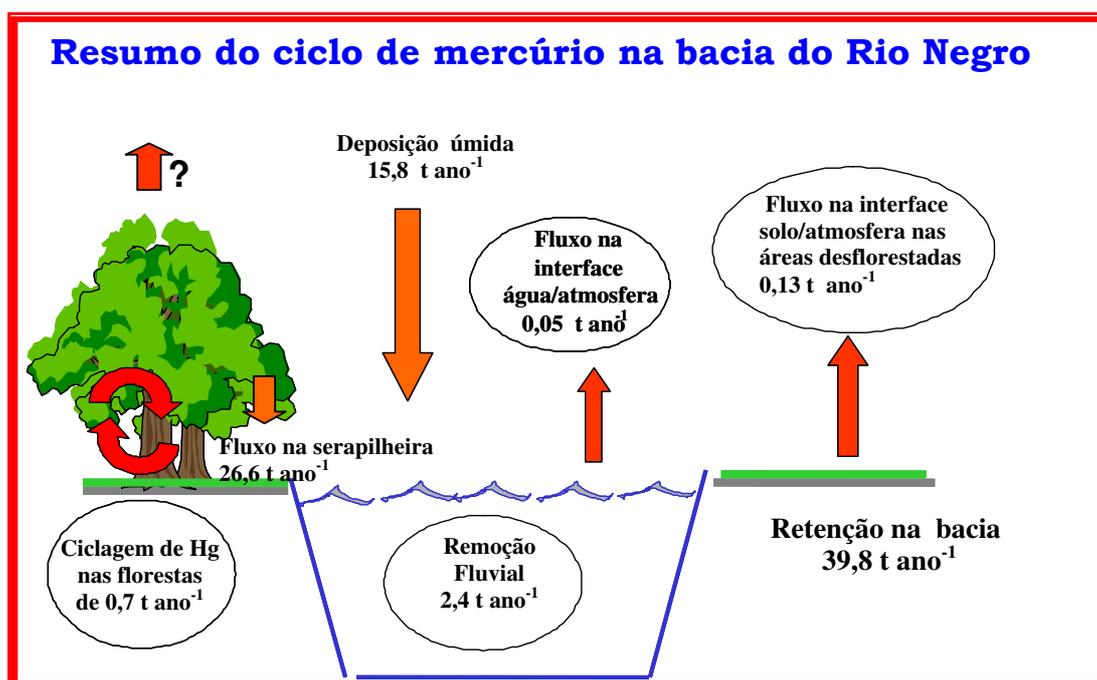
Desconsiderando a absorção de  $\text{Hg}^0$  da água do solo pela vegetação, responsável por até 10% do  $\text{Hg}^0$  na serapilheira (Rea *et al.*, 2002), e o possível fluxo evasivo de  $\text{Hg}^0$  na interface vegetação/ar, pode-se supor que a deposição por serapilheira pode representar a deposição seca de mercúrio. Rea *et al.*, (2002), em seus estudos em uma floresta nos Estados Unidos, calcularam o acúmulo de Hg atmosférico através da concentração de Hg nas folhas e da área coberta pela floresta, obtendo uma faixa de  $8\text{-}34 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Por modelagem e através das medidas da concentração de  $\text{Hg}^0$  no ar, os autores estimaram um fluxo de deposição seca de  $\text{Hg}^0$  de  $39\text{-}107 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Isto indicou que, para explicar as medidas da concentração de Hg nas folhas, apenas 25% em média, do  $\text{Hg}^0$  depositado via seca na canopéia teria sido acumulado pelas folhas. Segundo os autores, o restante do  $\text{Hg}^0$  pode ter sido transformado em outros compostos que posteriormente foram lavados da superfície das folhas, ou mesmo pode ter ocorrido a emissão de  $\text{Hg}^0$  da superfície. Fostier *et al.* (2000), calcularam os fluxos de deposição de Hg via água de chuva e transprecipitação em floresta amazônica (Serra do Navio-AP) e, encontraram valores de  $18,2 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}\text{ano}^{-1}$  (deposição úmida) e  $72 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  (transprecipitação). O enriquecimento da água de transprecipitação por Hg foi atribuído à deposição seca, que por diferença (deposição úmida e transprecipitação), apresentou um valor de  $54 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ . Este valor apresenta-se relativamente próximo ao valor de deposição de Hg via serapilheira encontrado neste trabalho ( $43 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ ).

Desta forma, considerando todas estas informações, especula-se que o fluxo de deposição de Hg nos solos de floresta da bacia do rio Negro poderia ser uma estimativa dada pela soma da deposição úmida ( $15,8 \text{ t ano}^{-1}$  mais a deposição via serapilheira de  $26,6 \text{ t ano}^{-1}$ ) totalizando  $42,4 \text{ t ano}^{-1}$ . No entanto, deve-se notar que não

foi contabilizado neste cálculo a deposição de Hg via água de transprecipitação e, desta forma, o valor de  $42,4 \text{ t ano}^{-1}$  pode ainda estar subestimado.

#### 4.5.5 Modelo para o ciclo global do $\text{Hg}^0$ na Bacia do rio Negro

Na Bacia do rio Negro, a taxa anual de emissão de  $\text{Hg}^0$  dos solos para a atmosfera ( $0,13 \text{ t}$ ), encontrada neste trabalho, é significativamente maior que a taxa de emissão de  $\text{Hg}^0$  das águas para a atmosfera ( $0,05 \text{ t}$ ), medida por Da Silva (2004). Entretanto, as taxas de emissão de  $\text{Hg}^0$  encontradas são consideradas baixas se compararmos com a deposição úmida de Hg na bacia:  $15,8 \text{ t ano}^{-1}$ , a deposição via serapilheira:  $26,6 \text{ t ano}^{-1}$  e a remoção fluvial:  $2,4 \text{ t ano}^{-1}$  (Da Silva, 2004). A combinação destes dados foi importante para a obtenção de um modelo para o ciclo biogeoquímico do Hg na Bacia do Rio Negro (Figura 4.6).



**Figura 4.6** Esquema da dinâmica do ciclo biogeoquímico na Bacia do rio Negro (adaptado de Jardim, 2004 em comunicação pessoal).

Conforme o esquema apresentado na figura 4.6, o balanço de massa entre fluxos de entrada (deposição úmida e serapilheira) e fluxo de saída (exportação fluvial e evasão para a atmosfera) mostra que 39,8 t de Hg estariam retidas anualmente nos solos da bacia. Este resultado é da ordem de três vezes maior que o valor apresentado por Da Silva (2004) ( $13,4 \text{ t ano}^{-1}$ ), o qual somente considerou a deposição úmida como fluxo de entrada de Hg na bacia.

Considerando o resultado do balanço de massas, calculou-se o tempo necessário para que fosse estabelecido o atual estoque de Hg encontrado experimentalmente no primeiro metro do solo. O valor encontrado foi de 30 séculos, três vezes menor que o tempo calculado por Fadini & Jardim (2001) (90 séculos). Para estes cálculos foram consideradas as medidas experimentais da concentração média de Hg no solo ( $164 \mu\text{g g}^{-1}$ ), da densidade do solo ( $1,2 \text{ g m}^{-3}$ ) e a área total da Bacia ( $690\,000 \text{ km}^2$ ) (Fadini & Jardim, 2001).

## 4.6. CONCLUSÃO

O estudo metodológico realizado para otimizar a utilização das câmaras de fluxo e do sistema de amostragem com colunas de ouro tornou possível a determinação dos fluxos de Hg na interface solo-atmosfera. Verificou-se que as câmaras de fluxo foram eficientes para comparar os fluxos dos diferentes sítios, no entanto, sabe-se que podem subestimar os valores de fluxo, principalmente devido à umidade dentro da câmara e da baixa vazão de bombeamento.

Os fluxos encontrados nas áreas de floresta tanto de terra firme quanto inundável foram baixos, mas concordam com dados da literatura que revelam inclusive fluxos negativos durante a noite. Nas áreas de floresta, os fluxos evasivos diurnos foram equivalentes aos fluxos invasivos noturnos e concluiu-se que os solos de floresta da Bacia não exportam Hg para a atmosfera. O que ocorre é uma ciclagem de cerca de  $0,7 \text{ t ano}^{-1}$  de Hg dentro das florestas. Não houve diferença entre floresta de terra firme e floresta inundável. A massa de Hg depositada nos solos via serapilheira foi estimada em  $26,6 \text{ t ano}^{-1}$  e deve ser principalmente originária da deposição seca.

As áreas desmatadas estudadas apresentaram valores de fluxos de Hg na interface solo/atmosfera bem maiores que as áreas de floresta (5 a 20 vezes maiores). Isto levou à importante conclusão que a ausência de vegetação aumenta significativamente os fluxos de emissão, tanto em áreas de terra firme quanto em áreas inundáveis. Na bacia do rio Negro, considerando 1% de desmatamento, a massa de Hg exportada para a atmosfera pelos solos desmatados seria de  $0,13 \text{ t ano}^{-1}$ . Em regiões da Amazônia onde existe um desmatamento intensivo (Rondônia, Para, Mato Grosso, etc.), os solos desmatados poderiam estar contribuindo significativamente nas emissões de Hg para a atmosfera.

Os resultados dos fluxos de entrada e saída de Hg na bacia do rio Negro encontrados neste trabalho (deposição via serapilheira e fluxos de Hg gasoso na interface solo-atmosfera) puderam contribuir para a formulação de um modelo para o ciclo biogeoquímico na bacia. Segundo este modelo, o acúmulo anual de Hg na bacia seria de 39,8 t. A partir deste valor foi calculado um tempo de 30 séculos para que fossem estabelecidos os estoques atuais de Hg no primeiro metro de solo da bacia.



**CAPÍTULO 5**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS  
AMBIENTAIS SOBRE OS FLUXOS  
DE Hg<sup>0</sup>**

Floresta alagável às margens do Rio Branco.

## 5. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS AMBIENTAIS SOBRE OS FLUXOS DE Hg<sup>0</sup>

### 5.1 INTRODUÇÃO

O mercúrio, de fato, é um elemento presente no meio ambiente e pode ser prontamente transportado entre os compartimentos ambientais. Para construir um modelo para o ciclo biogeoquímico do mercúrio, é necessário caracterizar os fluxos de mercúrio de um compartimento para outro e também os processos que controlam estes fluxos. Múltiplos fatores podem influenciar os fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera, tais como a temperatura do solo, temperatura do ar, velocidade e direção do vento, concentração de mercúrio no solo e no ar, radiação solar, processos microbiológicos, umidade do solo, entre outros. Vários estudos têm sido reportados correlacionando os parâmetros ambientais com os fluxos de mercúrio (Lindberg *et al.*, 1995; Poissant & Casimir, 1998; Gustin *et al.*, 1999). Estes estudos geralmente reportam correlações entre fluxos de Hg<sup>0</sup> e a concentração de Hg<sup>0</sup> no ar, temperatura do solo, umidade do solo e radiação solar (Gillis & Miller, 2000).

Os processos envolvidos na emissão de Hg<sup>0</sup> para a atmosfera podem ser separados em três etapas: 1) Formação de espécies voláteis de mercúrio; 2) transporte das espécies através da interface solo/ar e 3) distribuição das espécies na atmosfera seguindo uma difusão turbulenta. Vários parâmetros ambientais afetam uma ou mais destas etapas envolvidas no processo de emissão (Schlüter, 1996). O fator determinante na formação das espécies voláteis de mercúrio está na especiação do mercúrio e na sua concentração no solo. Neste compartimento, a formação das espécies voláteis de mercúrio estará intimamente ligada aos parâmetros bio e geoquímicos do ecossistema terrestre, tais como: população de microorganismos, teor de matéria orgânica, potencial redox e pH e, também, por parâmetros físicos e meteorológicos (Wallschläger *et al.*, 2000). As reações químicas que envolvem a produção dos compostos voláteis do mercúrio (e.g. Hg<sup>0</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg) incluem a redução

da forma iônica do mercúrio por matéria húmica (Rocha *et al.*, 2000), ou bactéria (Mason *et al.*, 1995) e a metilação do mercúrio inorgânico por bactérias, que podem levar a formação do dimetilmercúrio. (Wallschläger *et al.*, 1995). Por outro lado, parâmetros físicos como temperatura do solo, radiação e umidade, podem promover a volatilização de espécies de mercúrio no solo (Zhang & Lindberg, 2001). Por exemplo, a radiação solar pode aumentar a produção de espécies voláteis de mercúrio na superfície do solo e também na água devido a redução fotolítica de complexos dissolvidos de  $\text{Hg}^{+2}$  (Schlüter *et al.*, 2000). Estudos mostraram também que a umidade do solo se correlaciona positivamente com a concentração de mercúrio no ar do solo (Johnson & Lindberg, 1995).

O transporte das espécies voláteis para a camada de interface solo/ar ocorre por difusão das espécies, cujo processo é controlado pelo gradiente gerado ao longo do ar do solo e da camada superior (atmosfera). Este gradiente pode ser dado pela concentração do mercúrio (concentrações na atmosfera e no ar do solo), mas também pode expressar outras propriedades como calor, (temperatura do solo *versus* temperatura do ar), teor de água (umidade do solo *versus* umidade do ar) ou pressão (pressão barométrica do ar). Outros fatores envolvidos nos transporte incluem o tipo de solo, especialmente sua porosidade e permeabilidade, a velocidade do vento e turbulência na superfície, que seriam parâmetros diretamente envolvidos no transporte atmosférico do mercúrio gasoso (Mark e Williamson, 2004).

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos parâmetros ambientais e uma discussão da sua influência sobre os fluxos medidos nas diferentes áreas. Os parâmetros envolvidos foram: temperatura do solo, temperatura do ar, umidade do ar, radiação solar, concentração de mercúrio no solo, teor de Al, Fe e matéria orgânica no solo e granulometria.

## 5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Medida dos parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais (temperatura do solo, temperatura do ar e umidade do ar) foram medidos paralelamente às medidas de fluxos, utilizando uma estação meteorológica compacta “Solus Total Weather System” (Texas Instruments) (Figura 5.1). Os sensores de temperatura do ar e umidade foram colocados próximos do solo e o sensor de radiação solar na superfície do solo. A temperatura do solo foi medida ao lado da câmara a 2-5 cm de profundidade. Os registros de dados de todos os parâmetros foram obtidos a cada 10 min.



**Figura 5.1:** Estação meteorológica compacta em campo.

## 5.2.2 Análise dos solos

### 5.2.2.1 Determinação de Hg total nos solos

O método para determinação da concentração de Hg total dos solos seguiu protocolo adaptado da EPA 3050B. Adicionou-se em cerca de 1,5 g de solo (amostra úmida), 10 mL de água, 5mL de ácido sulfúrico concentrado (Mallinckrodt), 2,5 mL de ácido nítrico concentrado (Mallinckrodt), e 10 mL de permanganato de potássio, 7,5% m/v, (Mallinckrodt). Esperou-se 15 minutos e adicionou-se 5 mL de persulfato de potássio, 8% m/v, (Mallinckrodt). Levou-se a mistura para aquecimento a 85°C em chapa. Após 12 h, adicionou-se 5mL de cloridrato de hidroxilamina, 15%, (Nuclear). Levou-se a solução para balão de 50mL e completou-se o volume com água Milli-Q. A análise das soluções foi feita por Espectroscopia de absorção atômica com geração de vapor frio (Buck Scientific-Mercury Analyser Vapor 400-A) acoplado a um sistema de análise por injeção em fluxo, utilizando-se como redutor cloreto estanoso, 10% m/v, (Nuclear). Uma curva analítica era realizada (1,25 – 20 ppb de Hg) antes de cada análise, utilizando-se solução padrão de Hg 1000 ppm (Tec Lab). Porções de 5 g de solo foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas para determinação da umidade. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e a exatidão do método foi avaliada pela análise de material de referência para solo (NIST SRM 2709 – San Joaquim Soil). O valor obtido para a análise de solo foi  $1,41 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$  (n = 6) (valor certificado =  $1,40 \pm 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

### 5.2.2.2 Análise granulométrica dos solos e determinação do teor de matéria orgânica (MO)

As análises de granulometria dos solos e a determinação do teor de MO foram realizadas pela equipe do Prof. Júlio César Rocha do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Para a determinação do teor de matéria orgânica, uma alíquota de 10,0 g de amostra foi calcinada em mufla a 750 °C por 4 horas em cadinho previamente tarado. O teor de matéria orgânica foi feito pela diferença de massa após

a calcinação considerando a média entre três determinações. Considera-se o resíduo final de calcinação como matéria inorgânica (Rosa *et al.*, 2000).

Para a análise granulométrica utilizou-se o método de pipetagem (Barelli, 1979). Após secagem e quarteamento, pesou-se 50,0 g da amostra, adicionou-se 30,0 mL de água destilada e cerca de 1,0 mL de hidróxido de amônio para defloculação. Transferiu-se o líquido sobrenadante para proveta de 1000 mL, e o sólido resultante para um almofariz, submetendo-o a desagregação com pistilo de borracha. Após a maior desagregação possível, transferiu-se para proveta e completou-se o volume com água desionizada.

Agitou-se a coluna por cerca de 30 segundos e iniciou-se a pipetagem com tempo e a profundidade de acordo com a Tabela 5.1. Separaram-se alíquotas (20,0 mL) e transferiu-se para formas de alumínio, previamente taradas e secou-se em estufa a 60 °C.

**Tabela 5.1:** Granulações, profundidades e tempos de pipetagem.

	Diâmetro (mm)	Profundidade (mm)	Horas	Minutos	Segundos
1/16	0,062	20	0	0	58
1/32	0,031	10	0	3	52
1/64	0,016	10	0	7	44
1/128	0,008	10	0	31	---
1/256	0,004	10	2	3	---
1/512	0,002	10	8	10	---
1/1024	0,001	5	16	21	---
1/2048	0,0005	5	65	25	---

Ao final de cada série de pipetagem, transferiu-se todo o material que sobrou da coluna para funil com entrada de água por baixo e fluxo contínuo. Procedeu-se a lavagem da areia, até que esta se mostrasse completamente livre da argila. Após a lavagem, a areia foi seca em estufa a 60 °C, peneirada por 10 minutos em coluna de peneiras com granulometrias variando entre 1,41 mm a 0,062 mm e pesou-se a areia retida em cada uma das peneiras.

### 5.2.2.3 Determinação de Fe e Al

A determinação de Fe e Al nas amostras de solo foi realizada por Fluorescência de Raios-X utilizando um EDX-700 SHIMADZU. Fonte de rádio (potência de 15 kV, 470  $\mu$ A para análise de alumínio e 50 kV, 65 $\mu$ A para análise de ferro), resolução de 1,3 – 1,6 keV para alumínio e 6,2 – 6,6 keV para ferro, tempo de análise de 100 segundos. As amostras foram analisadas *in natura*, eliminando-se a etapa de formação de pastilhas, onde cerca de 400 mg de amostra foram pesadas diretamente nas celas apropriadas para a análise. Juntamente com as amostras de solo foram analisadas duas amostras certificadas de solos NIST - SRM 2709, San Joaquin Soil (valor certificado de  $7,5 \pm 0,1\%$  para Al e  $3,5 \pm 0,1\%$  para Fe) e SRM 2710, Montana Soil (valor certificado de  $6,5 \pm 0,1\%$  para Al e  $2,9 \pm 0,1\%$  para Fe). Os valores experimentais obtidos para as amostras certificadas foram:  $7,1 \pm 0,1\%$  para Al e  $3,6 \pm 0,1\%$  para Fe (San Joaquin Soil ) e  $6,2 \pm 0,1\%$  para Al e  $2,7 \pm 0,1\%$  para Fe (Montana Soil).

### 5.2.2.4 Tratamento de resíduos contendo Hg

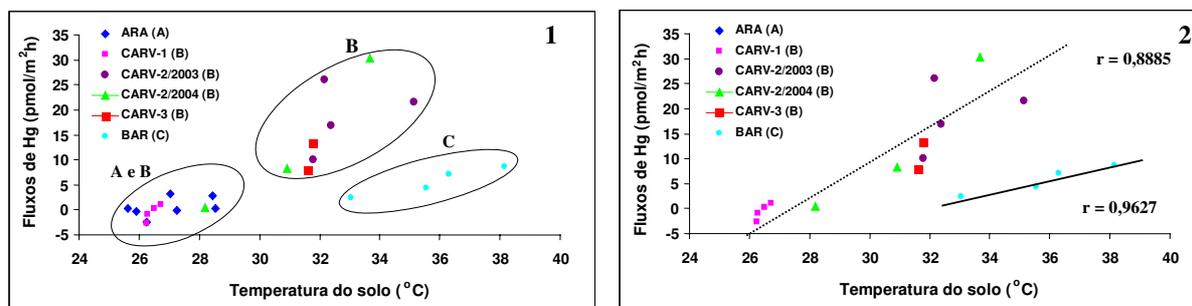
O Tratamento adotado para o tratamento das soluções contendo  $\text{Hg}^{+2}$  seguiu o seguinte procedimento: Ajustou-se o pH do resíduo aquoso a pH 10 com solução de NaOH (10%). Adicionou-se sob agitação solução de  $\text{Na}_2\text{S}$  (20%), até que não se observasse mais a precipitação. Posteriormente o  $\text{HgS}$  insolúvel era filtrado e enviado para a disposição final.

## 5.3 RESULTADOS

### 5.3.1 Influência dos parâmetros meteorológicos sobre os fluxos de $\text{Hg}^0$

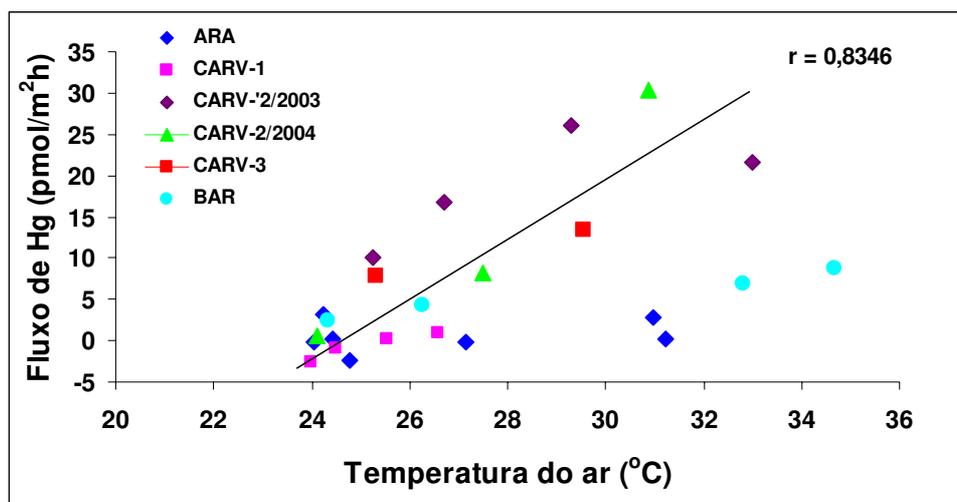
Simultaneamente às determinações dos fluxos de  $\text{Hg}^0$  nas áreas de estudo, foram medidos os seguintes parâmetros meteorológicos: umidade relativa do ar, temperatura do solo, temperatura do ar. As figuras 5.2-5.4 mostram gráficos que

relacionam os fluxos de  $\text{Hg}^0$  com a temperatura do solo, temperatura do ar, umidade do ar. Na relação entre temperatura do solo com fluxos de Hg (Figura 5.2 -1) houve uma separação mais nítida do conjunto de resultados em três blocos: (A) Áreas de floresta: Araçá (ARA) e Carvoeiro 1 (CARV-1); (B) Áreas desmatadas de Carvoeiro: Carvoeiro 2/2003, Carvoeiro 2/2004 (CARV-2/ 2003, CARV-2/ 2004) e Carvoeiro 3 (CARV-3); (C) Área desmatada de Barcelo (BAR) (Figura 5.2). Uma boa correlação foi encontrada entre os fluxos de  $\text{Hg}^0$  nas áreas desmatadas de Carvoeiro 2 e temperatura do solo ( $r = 0,89$ ;  $p < 0,05$ ). Uma correlação ainda maior foi observada para a área desmatada de Barcelos ( $r = 0,96$ ;  $p < 0,05$ ), mas com um coeficiente angular menor do que o observado para o bloco B (Figura 5.2 -2).

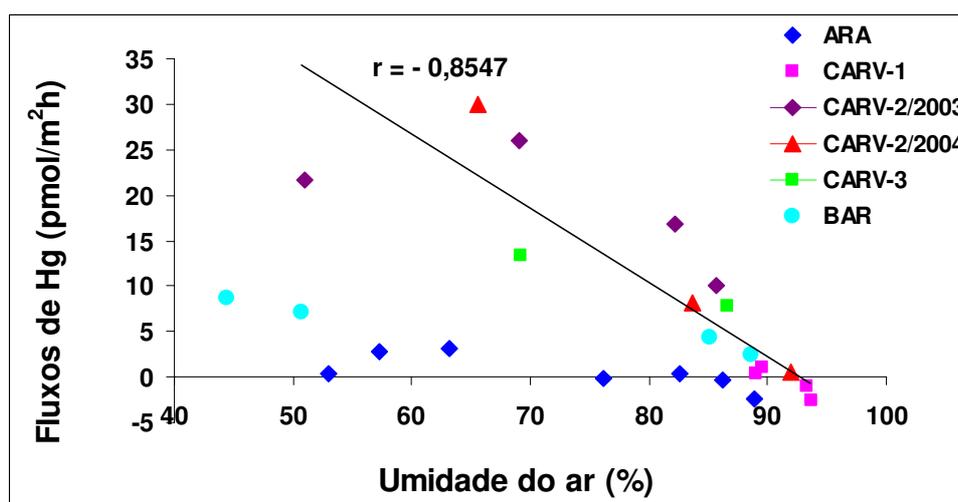


**Figura 5.2:** (1) Fluxos de  $\text{Hg}^0$  em função da temperatura do solo para (A) áreas de floresta/ (B) áreas desmatada de Carvoeiro e (C) área desmatada de Barcelos. (2) Regressão linear calculada apenas para os dados de Carvoeiro (-----) e Barcelos (—).

Como mostrado nas figuras 5.3 e 5.4, considerando os sítios de Carvoeiro (Carvoeiro 1, 2 e 3), os fluxos de  $\text{Hg}^0$  também mostraram significativa correlação positiva com a temperatura do ar ( $r = 0,83$ ;  $p < 0,05$ ) e negativa com a umidade do ar ( $r = - 0,86$ ;  $p < 0,05$ ).



**Figura 5.3:** Fluxos de Hg<sup>0</sup> em função da temperatura do ar. Regressão linear (—) calculada apenas para os dados de Carvoeiro.

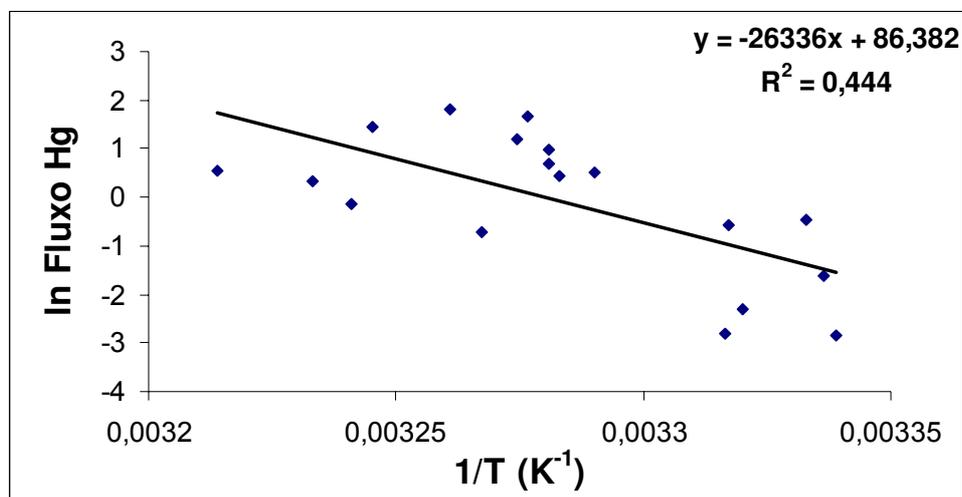


**Figura 5.4:** Fluxos de Hg em função da umidade do ar. Regressão linear (—) calculada apenas para os dados de Carvoeiro.

### 5.3.1.1 Energia de ativação do Hg (Ea)

Utilizando-se a equação de Arrhenius (Zhang *et al.*, 2001; Gustin *et al.*, 2002), calculou-se a energia de vaporização do mercúrio (Ea). Para isto traçou-se o gráfico de

ln F (fluxos evasivos de Hg<sup>0</sup> de todas as áreas de estudo; floresta e área aberta) versus 1/T (°K) (média temperatura do solo) (Figura 5.5).



**Figura 5.5:** Relação entre ln Fluxo versus 1/T (temperatura do solo).

Considerando a equação da reta obtida do gráfico calculou-se Ea:

$$\ln F = -26336 \times 1/T + 86,382$$

Logo,

$$26336 = E_a / R; \text{ onde } R = 1,9872 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

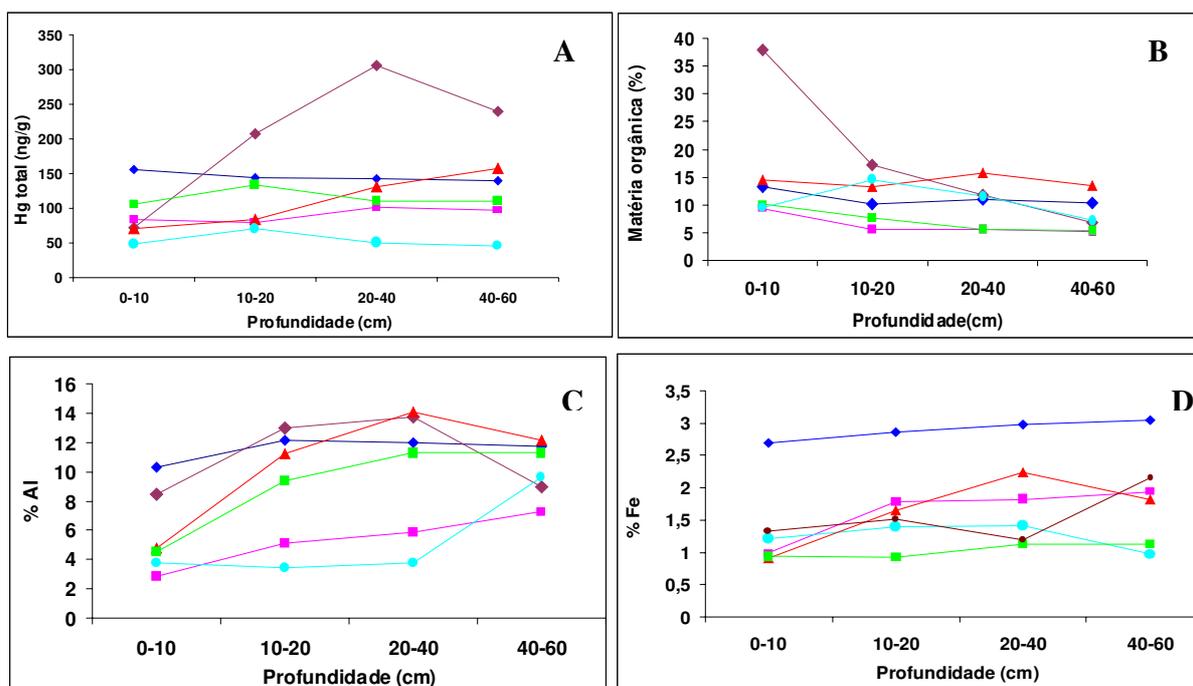
$$E_a = 26336 \times 1,9872$$

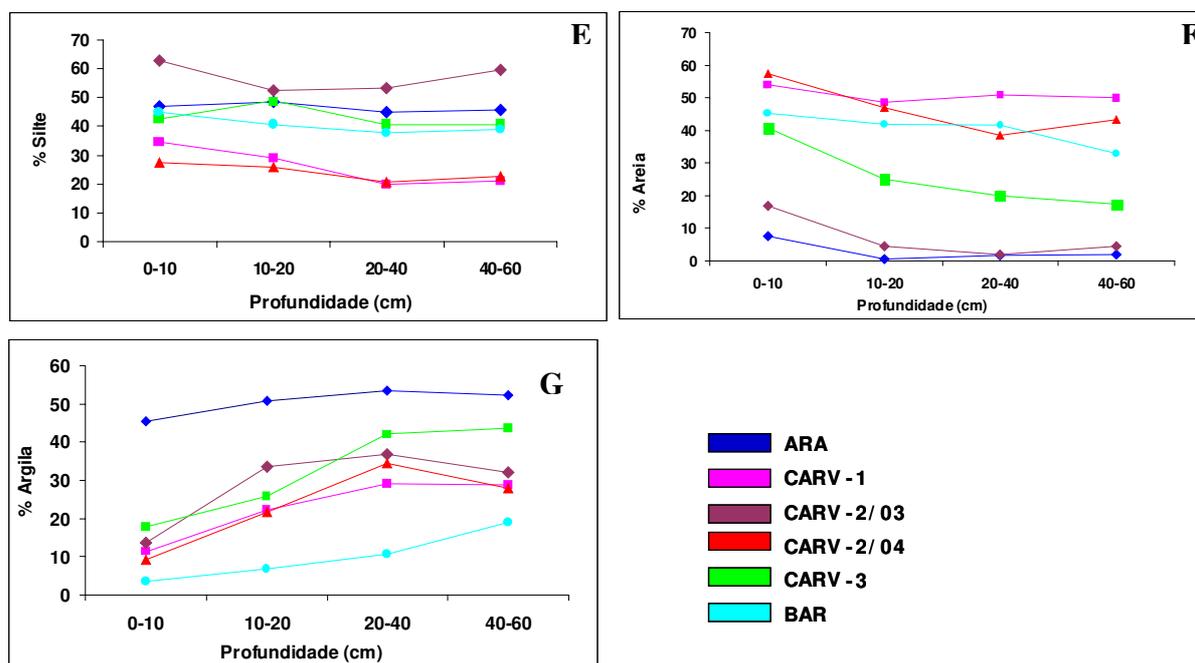
$$E_a = 52,3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

### 5.3.2 Influência dos parâmetros físico-químicos dos solos sobre os fluxos de Hg<sup>0</sup>

Alguns parâmetros físico-químicos dos solos como percentagem de matéria orgânica, granulometria, concentração de mercúrio e teor de Al e Fe foram

determinados para os solos das áreas de estudo (Figuras 5.6A – 5.6G). Foram calculadas as correlações entre estes parâmetros na camada superficial (0-10cm) e os fluxos de Hg<sup>0</sup> evasivos (diurno). Dentre as propriedades do solo analisadas, somente os teores de matéria orgânica e silte exibiram uma maior correlação com os fluxos ( $r = 0,73$  e  $0,31$  respectivamente). Os outros parâmetros exibiram  $r < 0,14$ . As concentrações de Hg total na camada superficial (0-10 cm) foram relativamente baixas, variando de 50 a 156 ng g<sup>-1</sup>. Os teores de MO, Al e Fe (%) na camada superficial (0-10 cm) variaram respectivamente: 9,5-28; 2,9-10; 0,9-2,7. Em relação a granulometria, foram determinados os teores (%) de silte (0,004-0,062 mm), areia (0,062-2,00 mm) e argila (< 0,004 mm) dos solos que apresentaram respectivamente na camada superficial (0-10cm) faixas de concentração de 27,3 - 62,9; 7,5 - 57,5 e 9,1 - 45,5 %.





**Figura 5.6 A-G:** Perfil dos parâmetros físico-químicos dos solos dos diferentes sítios de amostragem.

## 5.4 DISCUSSÃO

Devido à falta de cobertura vegetal, a área desmatada apresentou maiores intensidades de radiação solar, temperatura do ar, temperatura do solo e menor taxa de umidade relativa do ar que a área de floresta. Durante a noite, os valores destes parâmetros, com exceção da temperatura do solo, foram equivalentes nos dois tipos de ambientes. Por outro lado, as temperaturas do solo na área desmatada foram maiores que nas áreas de floresta, tanto durante o dia quanto durante a noite. Desta forma, foi evidenciada para a região de Carvoeiro e Barcelos uma significativa correlação entre a temperatura do solo e os fluxos de  $Hg^0$  (Figura 5.2). Como reportado pela literatura, entre os vários fatores susceptíveis de controlar a emissão de  $Hg^0$ , a temperatura do solo aparece como um dos fatores de maior influência, principalmente em áreas desmatadas. Nossos dados corroboram esta tendência. Segundo dados da literatura, a

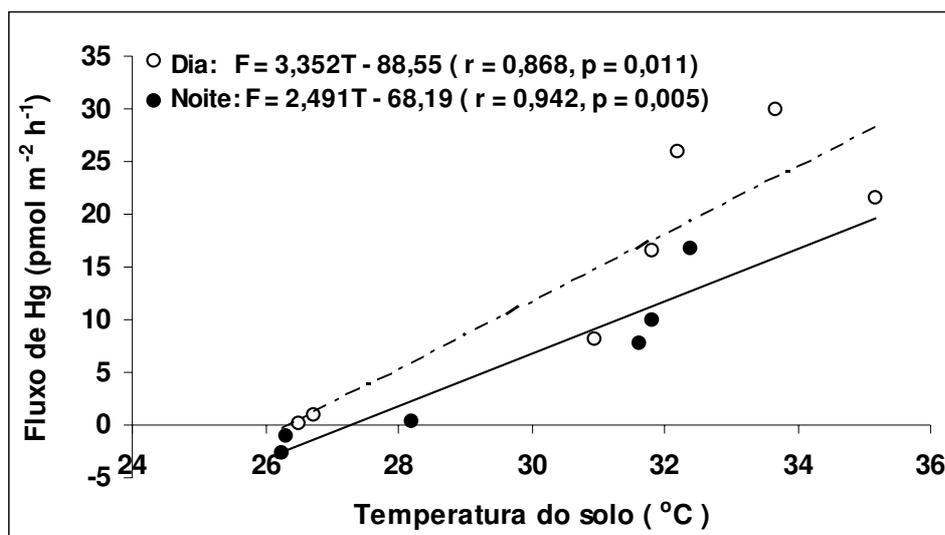
alta temperatura do solo contribui para o aumento da pressão de vapor de diferentes compostos de Hg, principalmente dos mais voláteis:  $\text{Hg}^0$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Isto explicaria inclusive a variação nictemeral e sazonal da emissão de Hg pelos solos (Zhang e Lindberg, 1999). Por exemplo, Carpi e Lindberg (1998) encontraram na estação fria (média de temperatura do solo de  $18\text{ }^\circ\text{C}$ ) fluxos de  $\text{Hg}^0$  de  $20\text{ pmol m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  e durante o verão (média de temperatura do solo  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ) fluxos de  $200\text{ pmol m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ . Zhang *et al.* (2001) encontraram para solos basais de florestas e de áreas abertas em Michigan correlação elevada ( $r = 0,99$ ) entre temperatura do solo ( $T_{\text{max. solo}}\text{ }27\text{ }^\circ\text{C}$ ) e fluxos de  $\text{Hg}^0$ .

Como a temperatura do solo, os dados mostraram que também houve correlação entre a temperatura do ar e os fluxos de  $\text{Hg}^0$  (Figura 5.3). Ao contrário destes parâmetros, a umidade do ar apresentou uma correlação negativa (Figura 5.4). Esta tendência está de acordo com dados da literatura. Na Suécia, (temperatura do ar média anual de  $10,5\text{ }^\circ\text{C}$ ), foram encontrados fluxos de  $\text{Hg}^0$  na faixa de  $0\text{-}7\text{ pmol m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  e no Tennessee, USA, na estação quente (temperatura anual do ar  $18,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) foi encontrada uma média de fluxo de  $35\text{ pmol m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  (Mark e Williamson, 2004). Em uma intercomparação metodológica para fluxos de Hg foi também encontrada uma correlação significativa dos fluxos de Hg com a temperatura do ar ( $r = 0,76$ ) e com a umidade do ar ( $r = -0,73$ ) (Lindberg *et al.*, 1999).

Além da forte influência da temperatura do solo sobre os fluxos de  $\text{Hg}^0$ , a intensidade da radiação solar também é considerada como fator de grande relevância. Este parâmetro influencia diretamente a temperatura dos solos e, também, proporciona uma série de reações fotoquímicas envolvendo o mercúrio na superfície dos solos, resultando na produção de  $\text{Hg}^0$ . Desta forma, a formação fotoinduzida de  $\text{Hg}^0$  ocorrida em maior extensão em áreas abertas pode aumentar significativamente a emissão de  $\text{Hg}^0$  (Zhang *et al.*, 2001; Gustin *et al.*, 1997; Zhang & Lindberg, 1999; Bahlmann & Ebinghaus, 2003). A partir dos dados obtidos, foi possível observar uma forte correlação entre os fluxos de Hg e a intensidade da radiação solar. Em Carvoeiro, calculou-se  $r = 0,81$ ,  $p < 0,05$  (considerando somente os dados de Carvoeiro 1 e Carvoeiro 2/2003, pois por motivos operacionais, não foi possível realizar medidas de

radiação solar nos sítios de Carvoeiro-2/ 2004 e Carvoeiro 3) e em Barcelos foi obtido  $r = 0,84$ ,  $p < 0,05$ . Ainda analisando-se os dados de Carvoeiro, quando se comparou os fluxos diurnos e os fluxos noturnos com as respectivas temperaturas de solo, foi observada uma tendência de maior correlação com os dados noturnos, mostrando que a luz pode afetar a relação entre a temperatura do solo e fluxos de  $Hg^0$  devido a este efeito fotoindutivo adicional (Figura 5.8).

A influência fotoquímica sobre os fluxos de  $Hg^0$  também pôde ser comprovada ao analisarmos o valor obtido de energia de vaporização do mercúrio nos solos. O valor de  $E_a$  obtido,  $52,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  mostrou-se muito mais elevado que o valor teórico de energia de vaporização do Hg ( $14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ), e também mais elevados que os valores obtidos de outros solos de *background* (Tabela 5.2). Este alto valor sugere que uma energia adicional foi consumida durante a volatilização do  $Hg^0$ , e que desta forma, a emissão não contou simplesmente com este processo. Neste caso, algumas considerações podem ser levantadas: 1) A metodologia, que como já foi apontada, pode ter subestimado as emissões; 2) O tipo de solo, (conteúdo de matéria orgânica, argila), que pode ter favorecido uma maior retenção do mercúrio gasoso através da sua adsorção ou reoxidação e 3) Um mecanismo de fotorredução adicional foi envolvido. Trabalhos de Gustin *et al.* (2002) e Carpi e Lindberg (1997) mostram resultados de  $E_a$  de solos expostos a luz e mantidos no escuro. Os valores mais elevados de  $E_a$  para os solos irradiados comprovam que a fotorredução realmente ocorre.



**Figura 5.8:** Fluxos diurnos e noturnos em função da temperatura do solo apenas para os sítios de Carvoeiro. Correlação linear (-----) calculada para os dados diurnos e para os dados noturnos (—).

**Tabela 5.2:** Valores de  $E_a$  – Dados da literatura

Tipo de solo	$E_a$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Referência
Solos contaminados	24,9	Lindberg et al., 1995
Solos basais / pasto	20,5	Poissant e Casimir, 199
Solos basais/floresta	17,3-25,8	Kim et al., 1995
Solos basais/floresta e área aberta	29,4	Zhang et al., 2000
Área enriquecida em mercúrio (geotérmica) / 3-5µg/g	≤ 14	Gustin et al., 2002
Sedimento dopado com Hg <sup>0</sup>	40,7- 42,7 (luz) / 6,7-8,6 (escuro)	Gustin et al., 2002
Solo dopado com lodo de esgoto	26,2 (luz) / 22,6 (escuro)	Carpi e Lindberg, 1997

A formação de Hg<sup>0</sup> no solo envolve principalmente a redução de Hg<sup>+2</sup> presente no solo. Esta redução pode ser efetivada abioticamente através dos ácidos húmicos do solo e também por outros compostos orgânicos e, é fortemente intensificada pela luz

solar (Zhang e Lindberg, 1999; Mark e Williamson, 2004). Óxidos de Fe e Al presentes no solo, sendo bastante fotocatalíticos, podem induzir a dissociação de uma variedade de substâncias orgânicas nos solos, produzindo radicais orgânicos livres que atuarão na redução do  $\text{Hg}^{+2}$ . Além de participar da redução do  $\text{Hg}^{+2}$  no solo, a matéria orgânica e também compostos inorgânicos, tais como óxidos de Fe e Al podem adsorver fortemente o  $\text{Hg}^{+2}$ . Deste modo, os processos de adsorção e as reações redox dinamizam a distribuição de  $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Hg}^0$  entre as diversas fases e camadas do solo, controlando assim, a transferência do  $\text{Hg}^0$  para a atmosfera (Zhang e Lindberg, 1999; Schlüter, 2000). Desta forma, postula-se que pode haver correlação positiva entre teores de Fe, Al, matéria orgânica e concentração de Hg no solo e os fluxos de  $\text{Hg}^0$ . Em relação aos três primeiros parâmetros, há uma escassez na literatura de dados experimentais de campo que comprovem tal afirmação.

Dentre os parâmetros físico-químicos dos solos estudados, o teor de matéria orgânica foi o que apresentou maior correlação com os fluxos diurnos ( $r = 0,73$  – considerando todos os dados e  $r = 0,78$  considerando CARV-1,2 e 3). Os resultados obtidos neste trabalho não mostraram correlação significativa entre os teores de Hg no solo, Al e Fe e fluxos de  $\text{Hg}^0$  considerando todos os pontos de amostragem. No entanto, considerando apenas os sítios de Carvoeiro (CARV-1, 2 e 3), onde os fluxos na área desmatada foram os mais elevados, a correlação de Al com os fluxos diurnos de  $\text{Hg}^0$  torna-se mais significativa ( $r = 0,86$ ;  $p < 0,05$ ). Para Fe, considerando também somente os sítios de Carvoeiro, a correlação torna-se mais acentuada ( $r = 0,42$ ). Levou-se em consideração somente a camada superficial por ser considerada a camada onde ocorrem os processos de difusão do  $\text{Hg}^0$  da camada limite do solo para a atmosfera. Neste ponto mais próximo à superfície, os mecanismos de redução de  $\text{Hg}^{+2}$  intensificados pela luz são supostamente observados (Zhang *et al.*, 2001; Zhang & Lindberg, 1999).

Não houve correlação entre a concentração de Hg e os fluxos de  $\text{Hg}^0$ . Concentrações menores de Hg no solo foram encontradas nas áreas abertas de roça (CARV-2 e Barcelos), onde o solo que estava modificado já algum tempo para fins de agricultura, se encontrava bastante seco e exposto devido à falta de cobertura vegetal.

Como mencionado, a evasão efetiva de  $Hg^0$  deste tipo de solo pode resultar numa menor concentração de Hg no mesmo (Lacerda *et al.*, 2004).

Em relação à granulometria do solo, segundo Mark & Williamson (2004) a estrutura física dos solos pode também influenciar as emissões de  $Hg^0$ , pois o solo caracterizado por possuir alta porosidade (com mais teores de areia e silte), dependendo das outras propriedades do solo, podem favorecer a emissão de  $Hg^0$ . Solos com baixa permeabilidade (baixa porosidade), como os solos argilosos, podem restringir a evasão de  $Hg^0$ . Na literatura existe uma carência de dados experimentais de campo que comprovem esta tendência. Considerando nossos dados, não houve correlação significativa entre os teores de silte, argila e areia e os fluxos de Hg. Para o cálculo destas correlações, vale ressaltar que os dados de Carvoeiro -02/ 2003 não foram considerados devido à grande discrepância observada entre os dados deste ponto e àqueles de Carvoeiro-2/2004 e Carvoeiro 1 (Anexo 3).

Algo que deve ser discutido também é que apesar de Carvoeiro- 2/ 2003 e Carvoeiro- 2/ 2004 representarem o mesmo ponto de amostragem, somente analisado em anos diferentes, apresenta relativa diferença entre os fluxos medidos. Estas diferenças de um ano para o outro, podem ter sua origem principalmente nas diferenças encontradas em relação à temperatura do solo, umidade do solo e teor de matéria orgânica. Em 2003, a região de CARV- 2 havia sofrido um desmatamento e queimada recentes; o teor de matéria orgânica na camada superficial estava maior que em 2004, não havia nenhuma cobertura vegetal significativa e nesta época a temperatura do solo alcançou valores mais elevados que em 2003. A mesma região de amostragem em 2004 não apresentava mais as mesmas características do ano anterior, isto é, uma vegetação já havia crescido no local, tornando assim o solo mais úmido e a temperatura do solo estava mais baixa, principalmente durante a noite. Quanto à influência da umidade do solo, há evidências na literatura que mostram que em determinadas situações a umidade pode ser favorável para a emissão de  $Hg^0$  (Zhang *et al.*, 2001). Lindberg *et al.*, (1999) mediram fluxos de Hg bastante evasivos na interface solo/atmosfera logo após a ocorrência de episódio de primeira chuva em solo seco. Segundo a discussão dos autores, a hipótese poderia ser a substituição dos

sítios preenchidos pelo  $\text{Hg}^0$  pelas moléculas de água. Depois ocorre uma saturação do solo superficial pelas moléculas de água, diminuindo ou cessando assim as emissões por determinado tempo. Isto provavelmente pode ter ocorrido com a área de CARV-2/2004, pois o solo inicialmente coberto por uma vegetação foi descoberto para as medidas com as câmaras. Desta maneira, o solo úmido recebeu diretamente a radiação solar durante as primeiras horas de amostragem o que resultou em fluxos altos de Hg. Após este período, os fluxos de Hg decresceram e alcançaram valores baixos durante a noite uma vez que a temperatura do solo também não estava tão elevada.

## 5.5 CONCLUSÃO

Além da importância de se estimar os fluxos de  $\text{Hg}^0$  na interface solo/atmosfera para o estudo do ciclo biogeoquímico do Hg na Bacia do rio Negro, o entendimento dos fatores que influenciam estes fluxos é de extrema importância. Dentre os fatores ambientais estudados, os que apresentaram uma influência mais efetiva sobre os fluxos foram: a temperatura do solo, radiação solar e o teor de matéria orgânica. A influência da luz sobre os fluxos de  $\text{Hg}^0$  foi verificada ao se considerar a correlação significativa existente entre fluxos de  $\text{Hg}^0$  e radiação solar, pela menor correlação entre temperatura do solo e fluxos de  $\text{Hg}^0$  durante o dia e, também, através do cálculo da energia de ativação. Estes resultados concordam com a literatura que afirma que os processos químicos que controlam a emissão de  $\text{Hg}^0$  do solo provavelmente envolvem reações de redução de  $\text{Hg}^{+2}$  para  $\text{Hg}^0$ , que podem ser induzidos pela luz solar, especialmente luz UV e que serão afetadas pelas condições do solo como concentração de Hg, Fe, Al, matéria orgânica. Dentre estes fatores, somente o teor de matéria orgânica apresentou uma correlação maior com os fluxos. Desta forma, a respeito do teor de Al, Fe, concentração de Hg no solo e, também granulometria, não foi possível estabelecer nenhuma conclusão direta e decisiva a respeito de sua influência sobre os fluxos. Na área desmatada, qualquer que seja o mecanismo responsável pelo aumento das emissões de Hg, os resultados mostraram que o

aumento da incidência da radiação solar e, conseqüentemente, o aumento da temperatura do solo, acarretaram numa maior evasão de  $\text{Hg}^0$  pelos solos.



Foto do barco utilizado nas expedições ancorado na praia às mágens do Rio Negro.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na última década do século XX, cientistas, legisladores, políticos e o público aumentaram sua conscientização sobre a poluição causada pelo mercúrio. As emissões antrópicas aumentaram a contaminação por mercúrio em escala local, regional e global. Desta forma, o estudo do ciclo global do mercúrio no meio ambiente, fontes de emissão e a dinâmica do mercúrio nos compartimentos ambientais tornou-se imprescindível para a avaliação dos riscos envolvidos.

Em relação ao estudo do ciclo do mercúrio no meio ambiente, a contribuição das emissões de Hg pelo solo pôde ser mais bem entendida e medida após o desenvolvimento de metodologias analíticas, tais como as câmaras dinâmicas de fluxo. Apesar das câmaras dinâmicas apresentarem desvantagens, tais como, influência sobre o meio, representar dados somente de uma área restrita e gerar resultados diferentes de acordo com suas características operacionais, suas vantagens residem sobre a possibilidade de se medir a variação temporal e espacial dos fluxos e a influência dos parâmetros ambientais. Neste trabalho foi possível com as câmaras dinâmicas estimar a variação temporal dos fluxos nas áreas de estudo, onde fluxos menores foram observados durante a noite e fluxos maiores durante o dia. Estes dados revelaram a influência da cobertura vegetal e dos parâmetros ambientais como temperatura do solo e radiação solar sobre os fluxos de Hg<sup>0</sup>. A possível sub-estimação dos fluxos devido à baixa vazão de bombeamento e da problemática de condensação de vapor de água nas paredes das câmaras foram considerados pontos negativos da técnica.

Os dados gerados neste trabalho referentes à quantidade de mercúrio exportada dos solos da Bacia do rio Negro para a atmosfera puderam ser somados a outros dados já obtidos da Bacia e, desta forma, foi possível contribuir para um modelo da dinâmica do mercúrio na Bacia do rio Negro. Este modelo constitui atualmente num dos trabalhos mais completos sobre o estudo do mercúrio na Amazônia. No entanto, ao considerarmos a dimensão do território amazônico chega-se à conclusão que não há

representatividade, uma vez que a diversidade ambiental da Amazônia é absoluta. Embora a Amazônia tenha solos morfologicamente muito homogêneos, as características químicas são muito variadas e os mecanismos de fixação do mercúrio em determinado tipo de solo podem não ocorrer em outros tipos. Desta forma, o conhecimento dos processos de transformação do mercúrio na Amazônia deve ainda ser compreendido de maneira muito mais detalhada e para isto é preciso iniciar grandes levantamentos que considerem as variações espaciais e temporais. O conhecimento destes processos, no entanto, fica ainda mais difícil se considerarmos que atualmente é crescente a modificação do solo amazônico pelo homem através do desmatamento e queimadas. Com isto a dinâmica do mercúrio se modifica e os processos de acumulação do metal no ambiente aquático se intensificam através da lixiviação e do aumento da evasão pelos solos descobertos. O impacto do desmatamento sobre o ciclo do mercúrio na região amazônica já foi apontado por Fostier *et al.*, (2000) quando os autores mostraram que em área desmatada, o processo de lixiviação aumenta significativamente os fluxos de Hg do solo para o corpo aquático. Neste trabalho, a influência do desmatamento sobre o aumento da evasão de mercúrio pelos solos de terra firme e inundáveis pôde ser verificada. Deste modo, seria interessante que futuramente sejam feitas medidas de fluxos na interface solo/atmosfera em outras regiões da Amazônia com alta taxa de desmatamento.

O estudo da deposição de mercúrio no solo através da serapilheira trouxe dados importantes da significativa contribuição desta fonte para o enriquecimento do solo por mercúrio. Foi verificado que as superfícies foliares funcionam como verdadeiros filtros capazes de fixar e acumular o Hg gasoso da atmosfera, que tem como destino os solos das florestas. Neste trabalho, na ausência de dados de concentração de Hg na água de transprecipitação, considerou-se a possibilidade da deposição via serapilheira representar a deposição seca de mercúrio, no entanto, para isto, desconsiderou-se a provável absorção de Hg<sup>0</sup> pelas raízes das árvores e as emissões de Hg<sup>0</sup> na interface vegetação/ar. A respeito dos fluxos de mercúrio na interface vegetação/ar, não se sabe quanto a superfície foliar das florestas do rio Negro e tão pouco da Amazônia exporta de mercúrio gasoso para a atmosfera. A emissão deve ocorrer principalmente na parte

superior das árvores (canopéia), onde a exposição solar é mais intensa e não há nenhum impedimento físico. Neste trabalho, através dos dados gerados verificou-se que nas florestas estudadas da Bacia, o que ocorre é uma ciclagem interna de cerca de 0,7 t de mercúrio por ano, no entanto não se pode afirmar que a floresta não emita mercúrio gasoso pela superfície das folhas da canopéia. Estudos neste sentido são apontados, desta forma, como perspectivas futuras.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, M.D.; Lacerda, L.D.; Bastos, W.R.; Herrmann, J.C. Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondonia, Western Amazon, Brazil. *Environ. Pollut.* **2005**, *137* (2), 179-186.
- Amyot, M.; Mierle, G.; Lean, D.R.S.; Mcqueen, D.J. Sunlight-Induced Formation of Dissolved Gaseous Mercury in Lake Waters. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (13), 2366-2371.
- Artaxo, P.; de Campos, R.C.; Fernandes, E.T.; Martins, J.V.; Xiao, Z.F.; Lindqvist, O.; Fernandez-Jimenez, M.T. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmos. Environ.* **2000**, *34* (24), 4085-4096.
- Aula, I.; Braunschweiler, H.; Malin, I. The watershed flux of mercury examined with indicators in the Tucuruí reservoir in Para, Brazil. *Sci. Total Environ.* **1995**, *175* (2), 97-107.
- Azevedo, F.A. Toxicologia do Mercúrio. RiMa, InterTox, São Paulo, **2003**.
- Bahlmann, E.; Ebinghaus, R. Process studies on mercury fluxes over different soils with a laboratory flux measurement system. *J. Physique IV* **2003**, *107*, 99.
- Barbosa, A.C.; Boischio, A.A.; East, G.A.; Ferrari, I.; Goncalves, A.; Silva, P.R.M.; Da Cruz, T.M.E. Contamination in the Brazilian Amazon -Environmental, and occupational aspects. *Water Air Soil Pollut.* **1995**, *80* (1-4), 109-121.
- Bareli, N. Caracterização granulométrica mineralógica e microestrutural de solos usados como base de pavimentação rodoviária - Relatório semestral, Instituto de química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara **1979**, 38.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F. Behavior of methylmercury in the environment. *Quim. Nova.* **2004**, *27*(4), 593-600.
- Bisinoti, M.C. Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na Bacia do rio Negro. **Tese de doutorado**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), **2005**.
- Bloom, N.; Fitzgerald, W. F. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta.* **1988**, *208*, 151.
- Brosset, C.; Iverfeldt, A. Interaction of solid gold with mercury in ambient air. *Water Air Soil Pollut.* **1989**, *43* (1-2), 147-168.

- Carpi, A.; Lindberg, S.E. Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (7), 2085-2091.
- Carpi, A.; Lindberg, S. E. Application of a Teflon (TM) dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. *Atmos. Environ.* **1998**, *32* (5), 873-882.
- Cecon, K. Deposição de elementos traço em solo de floresta de mata atlântica via serapilheira. **Dissertação de mestrado**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), **2003**.
- Clarke, P.J.; Allaway, W.G. Litterfall in Casuarina glauca coastal wetland forests. *Australian J. Botany* **1996**, *44* (4), 373-380.
- Da Silva, G.S. A dinâmica biogeoquímica do mercúrio na Bacia do Rio Negro e fluxos na interface água/atmosfera. **Tese de doutorado**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), **2004**.
- De La Rosa, D.A.; Volke-Sepulveda, T.; Solorzano, G.; Green, C.; Tordon, R.; Beauchamp, S. Survey of atmospheric total gaseous mercury in México. *Atmos. Environ.* **2004**, *38* (29), 4839-4846.
- De Moraes, R. M. Ciclagem de nutrientes na floresta do PEFI: produção e decomposição da serapilheira, Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo, SP, Editora Secretaria do Meio Ambiente do estado de São Paulo, 135-142, **2002**.
- De Oliveira, A.A.; Daly, D.C. Florestas do rio Negro, São Paulo, Companhia das Letras/Universidade Estadual Paulista (UNIP)/New York Botanical Garden, **2001**. 350p.
- Dias, A.C.C.P.; Neves, A.D.S.; Barbosa, R.C.M., Levantamento de solos da Estação Experimental Rio Negro. Boletim Técnico da CEPLAC 71, 1-13.
- Driscoll, C.T.; Otton, J.K.; Iverfeldt, A. Trace metals speciation and cycling. In: Moldan, B.; Cerny, J. editors. Biogeochemistry of small catchments, a tool for environmental research. SCOPE 51. Wiley & Sons Publishers, **1994**, 209-322.
- Dumarey, R.; Dams, R.; Hoste, J. The accuracy of the vapor-injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation/cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2638.
- Ebinghaus, R.; Jennings, S. G.; Schoeder, W. H.; Berg, T.; Donaghy, T.; Guentzel, J.; Kenny, C.; Kock, H. H.; Kvietkus, K.; Landing, W.; Muhleck, T.; Munthe, J.;

- Prestbo, E. M.; Schneeberger, D.; Slemr, F.; Sommar, J.; Urba, A.; Wallschlager, D.; Xiao, Z. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 3063-3073.
- EPA,(2006). Homepage: [http://www.epa.gov/mercury/control\\_emissions/global.htm](http://www.epa.gov/mercury/control_emissions/global.htm), acessada em 22/01/2006.
- Ericksen, J. A. Gustin, M. S.; Schorran, D. E.; Johnson, D. W.; Lindberg, S. E.; Coleman, J. S. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmos. Environ.* **2003**, (*37*), 1613-1622.
- Expert Panel on Mercury Atmospheric Processes. Mercury atmospheric processes: a synthesis report, *EPRI/TR-104214*, Tampa, Florida, Setembro, **1994**.
- Fadini, P.S. Comportamento Biogeoquímico do Mercúrio na Bacia do Rio Negro (AM). **Tese de Doutorado**, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas (SP), **1999**.
- Fadini, P. S.; Jardim, W. F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *Sci. Total Environ.* **2001**, *275*, 71.
- Fitzgerald, W.F.; Gill, G.A. Sub-nanogram determination of mercury by 2-stage gold amalgamation and gas-phase detection applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.* **1979**, *51* (*11*), 1714-1720.
- Fitzgerald, W.F., Mason, R.P. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. *Metal Ions Biol. Systems* **1997**, *34*, 53-111.
- Fitzgerald, W. F.; Engstrom, D. R.; Mason, R. P.; Nater, E. A. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (*1*), 1-7.
- Forsberg B.R.; Forsberg, M.C.S.; Padovani, C.R.; Sargentini, E.; Malm, O. High levels of mercury in fish and human hair from the Rio Negro Basin (Brazilian Amazon): Natural background or anthropogenic contamination? Proceedings of the International Workshop on Environmental Mercury Pollution and its Health Effects in the Amazon River Basin, Nov. 30 – Dec. 2, **1994**, Rio de Janeiro, Brazil: 33-40.
- Fostier, A.H.; Forti, M.C.; Guimarães, J.R.D.; Melfi, A.J.; Boulet, R.; Krug, J.F.; Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). *Sci. Total Environ.* **2000**. *260*, 201-211.
- Fowler, D.; Duyzer, J.H.; *Micrometeorological techniques for the measurement of trace gas exchange. In exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*, John Wiley: New York, **1989**, p. 189-207.

- Gao, F.; Yates, S. R. Simulation of Enclosure-Based Methods for Measuring Gas Emissions From Soil to the Atmosphere. *J. Geophys. Res-Atmos.* **1998**, *103 (D20)*, 26127-26136.
- Gillis, A.; Miller, D. R. Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber. *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 181-189.
- Goncalves, C.; Favaro, D.I.T.; De Oliveira, S.M.B.; Boulet, R.; Vasconcellos, M.B.A.; Saiki M Preliminary study on mercury distribution in soil profiles from Serra do Navio, Amapa, using radiochemical neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* **1998**, *235 (1-2)*, 267-272.
- Guentzel, J. L.; Landing, W. M.; Gill, G.A.; Pollman, C.D. Mercury and major ions in rainfall, throughfall and foliage from the Florida Everglades. *Sci. Total Environ.* **1998**, *213 (1-3)*, 43-51.
- Guimaraes, J.R.D.; Fostier, A.H.; Forti, M.C.; Melfi, J.A.; Kehrig, H.; Mauro, J.B.N.; Malm, O. Krug, J.F. Mercury in human and environmental samples from two lakes in Amapa, Brazilian Amazon. *Ambio* **1999**, *28 (4)*, 296-301.
- Gustin, M. S.; Lindberg, S.; Marsik, F.; Casimir, A.; Ebinghaus, R.; Edwards, G.; Hubble-Fitzgerald, C.; Kemp, R.; Kock, H.; Leonard, T.; London, J.; Majewski, M.; Montecinos, C.; Owens, J.; Pilote, M.; Poissant, L.; Rasmussen, P.; Schaedlich, F.; Schneeberger, D.; Schroeder, W.; Sommar, J.; Turner, R.; Vette, A.; Wallschlaeger, D.; Xiao, Z.; Zhang, H. Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres J. Geophys. Res-Atmos.* **1999a**, *104 (D17)*, 21831-21844.
- Gustin, M.S.; Lindberg, S.E.; Allan, M.A. Special Section: Constraining mercury emissions from naturally enriched surfaces: Assessment of methods and controlling parameters (Mercury Flux) – Preface. *J. Geophys. Res-Atmos.* **1999b**, *104 (d17)*, 21829-21830.
- Gustin, M. S.; Taylor, G. E.; Maxey, R. A. Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to the atmosphere *J. Geophys. Res-Atmos.* **1997**, *102*, 3891-3898.
- Gustin, M. S.; Lindberg, S.E. Assessing the contribution of natural sources to the global mercury cycle: The importance of intercomparing dynamic flux measurements. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 417-422.
- Gustin, M.S.; Biester, H.; Kim, C.S. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmos. Environ.* **2002**, *36 (20)* 3241-3254.

- Gustin, M.S.; Ericksen, J.A.; Schorran, D.E.; Johnson, D.W.; Lindberg, S.E.; Coleman, J.S. Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (22), 6044-6050.
- Harris, D.C.; Quantitative Chemical Analysis, Sixty ed. Freeman and Company Pub., New York, **2003**, 131.
- Horvat, M. Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: Global and Regional Mercury Cycles: sources, fluxes and mass balance, Eds R. Ebinghaus, W. Bayens e O. Vasiliev. Novosibersk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, **1996**, 135 - 159.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br), acessada em 10 de abril de 2006.
- INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. <http://www.grid.inpe.br/amz>, acessada em Janeiro de **2000**.
- INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais <http://www.obt.inpe.br/prodes.index.html>, acessada em dezembro de 2004 e setembro de **2005**.
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. [www.iupac.org](http://www.iupac.org), acessada em 13 de abril de **2006**.
- Johnson, D.W.; Lindberg, S.E. The biogeochemical cycling of Hg in forests - alternative methods for quantifying total deposition and soil emission. *Water Air Soil Pollut.* **1995**, *80* (1-4), 1069-1077.
- Kim, K. H.; Lindberg, S. E.; Meyers, T. P. Micrometeorological Measurements of Mercury-Vapor Fluxes over Background Forest Soils in Eastern Tennessee. *Atmos. Environ.* **1995**, *29* (2), 267-282.
- Kim, K.H.; Hanson, P.J.; Barnett, M.O.; Lindberg, S.E. Biogeochemistry of mercury in the air-soil-plant system. *Metal Ions Biol. Systems* **1997**, *34*, 185-212.
- Kim, K.H.; Ebinghaus, R.; Schroeder, W.H.; Blanchard, P.; Kock, H.H.; Steffen, A.; Froude, F.A.; Kim, M.Y.; Hong, S.M.; Kim, J.H. Atmospheric mercury concentrations from several observatory sites in the northern hemisphere. *J Atmos. Chem.* **2005**, *50* (1), 1-24.
- Lacerda, L.D.; Marins, R.V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *J. Geochem. Exploration.* **1997**, *58* (2-3), 223-229.

- Lacerda, L.D. Evolution of mercury contamination in Brazil. *Water Air Soil Pollut.* **1997**, 97 (3-4), 247-255.
- Lacerda, L. D; Souza, M.; Ribeiro, M. G. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environ. Pollut.* **2004**, 129 (2), 247-255.
- Lechler, P.J.; Miller, J.R.; Lacerda, L.D.; Vinson, D.; Bonzongo, J.C.; Lyons, W.B.; Warwick, J.J. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *Sci. Total Environ.* **2000**, 260 (1-3), 87-96.
- Leenheer, J. A. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. *Acta Amazônica* **1980**, 10, 513-526.
- Liang, I.; Bloom, N.S. Determination of total mercury by single-stage gold amalgamation with cold vapor atomic spectrometric detection. *J. Anal. Atomic Spectrom.* **1993**, 8 (4), 591-594.
- Lin, C.-J. e Pehkonen, S.O. The chemistry of atmospheric mercury: a review *Atm. Environ.* **1999**, 33, 2067-2079.
- Lindberg, S.E.; Harris, R.C. Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and their interstitial water. *Environ. Sci. Technol.* **1974**, 8, 459-462.
- Lindberg, S. Forests and the global biogeochemical cycle of mercury: The importance of understanding air/vegetation exchange processes. *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, flux and mass balances*. O. Ed. Kluwer Academic Pub, 563. **1996**.
- Lindberg S.E.; Zhang H.; Gustin A.; Vette A.; Marsik F.; Owens J.; Casimir A.; Ebinghaus R.; Edwards G.; Fitzgerald C.; Kemp J.; Kock H.H.; London J.; Majewski M.; Poissant L.; Pilote M.; Rasmussen P.; Schaedlich F.; Schneeberger D.; Sommar J.; Turner R.; Wallschläger D.; Xiao A.; J. Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *Geophys. Res.* **1999**, 104, 21879 – 21888.
- Lindberg, S. E.; Hanson, P. J.; Meyers, T. P.; Kim, K. H. Air/surface exchange of mercury vapor over forests - The need for a reassessment of continental biogenic emissions *Atmos. Environ.* **1998**, 32 (5), 895-908.
- Lindberg, S. E.; Kim, K-H.; Meyers T. P.; Owens, J. G. Micrometeorological Gradient Approach for Quantifying Air-Surface Exchange of Mercury-Vapor - Tests over Contaminated Soils. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29 (1), 126-135.

- Lindberg, S. E.; Zhang, H.; Vette, A. F.; Gustin, M. S.; Barnett, M. O.; Kuiken, T. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils: Part 2 - effect of flushing flow rate and verification of a two-resistance exchange interface simulation model. *Atmos. Environ.* **2002**, *36* (5), 847-859.
- Lindberg, S.E.; Hanson, P.J.; Meyers, T.P.; Kim, K.H. Air/Surface exchange of mercury vapor over forests - The need for a reassessment of continental biogenic emissions. *Atmos. Environm.* **1998**, *35*, 895-908.
- Lindberg, S.E.; Meyers, T.P.; Taylor, G.E.; Turner, R.R. Atmosphere-surface exchange of mercury in a forest - results of modeling and gradient approaches. *J. Geophys. Res-Atmos.* **1992**, *97*(D2), 2519-2528.
- Lindberg, S.E.; Price, J.L. Airborne emissions of mercury from municipal landfill operations: A short-term measurement study in Florida. *J. Air Waste Management Assoc.* **1999**, *49*, 520-532.
- Lindberg S.E.; Stratton, W.J. Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (1), 49-57.
- Lindquist, O.; Johansson, K.; Aastrup, M.; Andersson, A.; Bringmark, L.; Hovsenius, G.; Hakanson, L.; Iverfeldt, A.; Meili, M.; Timm, B. Mercury in the Swedish environment – Recent Research on Causes, Consequences and Corrective Methods. *Water Air Soil Pol.* **1991**, *55*.
- Magarelli, G.; Fostier, A-H. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 7518 – 7528.
- Magarelli, G.; Fostier, A-H. Quantificação de fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando câmara dinâmica de fluxo: aplicação na bacia do Rio Negro. *Quím. Nova.* **2005**, *26*, 968 - 974.
- Malm, O.; Branches, F.J.P.; Akagi, H.; Castro, M.B.; Pfeiffer, W.C.; Harada, M.; Bastos, W.R.; Kato, H. Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajos river basin, Brazil. *Sci. Total Environ.* **1995**, *175* (2) 141-150.
- Malm, O. Gold mining as a source of mercury exposures in the Brazilian Amazon. *Environ. Res.* **1988**, *77*, 73 -78.
- Mark, C.G.; Williamson, D.G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. Health* **2004**, *26*, 421-434.

- Martinelli, L.A.; Ferreira J. R.; Forsberg, B.R.; Victoria, R. Mercury contamination in the Amazon: a goldrush consequence. *Ambio* **1988**, *17*, 252-254.
- Marsik, F. J.; Keeler, G. J.; Lindberg, S. E.; Zhang, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *223*, 86.
- Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F.; Morel, F. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochem. Cosmochem. Acta*, **1994**, *58 (15)*, 3191-3198.
- Mason, R.P.; Morel, F.M.M.; Hemond, H.F. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural-waters. *Water Air Soil Pollut.* **1995**, *80 (1-4)*, 775-787.
- Mélières, M.-A.; Pourchet, M.; Dominique, F.C. Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. *Sci. Total Environ.* **2003 (311)**, 261-267.
- Merck and Co. Merck Index Rahway, N.J., Merck and Co, 1976.*
- Meyers, T. P.; Hall, M. E.; Lindberg, S. E.; Kim, K. Use of the modified Bowen-Ratio Technique to measure fluxes of trace gases. *Atmos. Environ.* **1996**, *30 (19)*, 3321-3329.
- Micaroni, R. C. C. M.; Bueno, M. I. M. S.; Jardim, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Quim. Nova*, **2000**, *23 (4)*, 487-495.
- Miller, J.N.; Miller, J.C.; *Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Fourth Ed. Pearson, Harlow, **2000**, 271.
- Miretzky, P.; Bisinoti, M.C.; Jardim, W.E.; Rocha, J.C. Factors affecting Hg (II) adsorption in soils from the Rio Negro basin (Amazon). *Quim. Nova* **2005**, *28 (3)* 438-443.
- Munthe, J.; Wangber, I.; Pirrone, N.; Iverfeldt, A.; Ferrara, R.; Ebinghaus, R.; Feng, X.; Gardfeldt, K.; Keeler, G.; Lanzillotta, E.; Lindberg, S. E.; Lu, J.; Mamane, Y.; Prestbo, E.; Schmolke, S.; Schroeder, W. H.; Sommar, J.; Sprovieri, F.; Stevens, R. K.; Stratton, W.; Tuncel, G.; Urba, A. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmos. Environ.* **2001**, *35 (17)*, 3007-3017.
- Munthe, J.; McElroy, W. J. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury". *Atmos. Environ.* **1992**, *26*, 553-557.
- Nacht, D. M.; Gustin, M. S.; *Water Air Soil Pollut.* **2004**, *151*, 179.

- Nelson, P.F.; Peterson, C.; Morrison, A. Atmospheric Emissions of Mercury-Sources and Chemistry. *Clean Air Environ. Quality* **2004**, *38* (4), 48-55.
- Pfeiffer, W.C.; Malm, O.; Souza, C.M.M.; De Lacerda, L.D.; Silveira, E.G.; Bastos, W.R. Mercury in the Madeira river ecosystem, Rondonia, Brazil. *Forest Ecology and Management* **1991**, *38* (3-4), 239-245.
- Pirrone, N.; Keeler, G.J.; Nriagu, J.O. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmos. Environ.* **1996**, *30* (17), 2981-2987.
- Poissant, L.; Casimir, A. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmos. Environ.* **1998**, *32* (5), 883-893.
- Poissant, L.; Pilote, M.; Constant, P.; Beauvais, C.; Zhang, H. H.; Xu, X. Mercury gas exchanges over selected bare soil and flooded sites in the bay St. Francois wetlands (Quebec, Canada). *Atmos. Environ.* **2004**, *38* (25), 4205-4214.
- Porcella, D. B.; Chu, P.; Allan, M.A em *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*; Baeyens, W.; Ebinghaus, R.; Vasiliev, O., Ed.; NATO ASI Series, **1996**.
- Rea, A.W.; Keeler, G.J.; Scherbatskoy, T. The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the lake champlain watershed: A short-term study. *Atmos. Environ.* **1996**, *30* (19), 3257-3263.
- Rea, A.W.; Lindberg, S.E.; Keeler, G.J. Dry deposition and foliar leaching of mercury and select trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3453-3462.
- Rea, A.W.; Lindberg, S.E.; Scherbatskoy, T.; Keeler, G.J. Mercury accumulation in foliage over time in two Northern Mixed Hardwood forests. *Water, Air Soil Pollut.* **2002**, *133*, 49-67.
- Rodushkin, I.; Ruth, T.; Huhtasaari, A. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *378*, (1-3), 191-200.
- Rocha, J.C.; Sargentini Jr. E.; Zara, L.F.; Rosa, A.H.; Santos, A.; Burba, P. Reduction of Hg(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – A possible process of the mercury cycle in Brazil. *Talanta*, **2000b**, *53*, 551-559.
- Rodrigues, W.A.; Furch, K.; Klinge, H. Comparative study of the litterfall in a primary and secondary terra firme forest in the vicinity of Manaus, State of Amazonas, Brazil. *Amazoniana-Limnologia et Oecologia Regionalis Systemae Fluminis Amazonas*, **2001**, *16* (3-4), 441- 462.

- Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Furlan, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam na extração. *Quím. Nova*, **2000**, *23*, 472-476.
- Roulet, M.; Lucotte, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soils of a tropical rain-forest in French-Guiana, South-America. *Water Air Soil pollut.* **1995**, *80 (1-4)*, 1079-1088.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rheault, I.; Farella, N.; Da Silva, E.D.; Dezencourt, J.; Passos, C.J.S.; Soares, G.S.; Guimaraes, J.R.D.; Mergler, D.; Amorim, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil. *Sci. Total Environ.* **1998**, *223 (1)*, 1-24.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Farella, N.; Serique, G.; Coelho, H.; Passos, C.J.S.; Da Silva, E.D.; De Andrade, P.S.; Mergler, D.; Guimaraes, J.R.D.; Amorim, M. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* **1999**, *112 (3-4)*: 297-313.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Courcelles, M.; Guimaraes, J.R.D.; Mergle, D.; Amorim, M. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chem. Geology* **2000**, *165 (3-4)*, 243-266.
- Schuster, E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-a review of the literature. *Water Air Soil Pollut.* **1991**, *56*, 667-680.
- Schluter, K.; Seip, H.M. Alstad J Mercury translocation in and evaporation from soil .3. Quantification of evaporation of mercury from podzolized soil profiles treated with HgCl. *J. Soil Contamin.* **1996**, *5 (2)*, 121-139.
- Schluter, K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environ. Geology* **2000**, *39 (3-4)*, 249-271.
- Scholtz, M. T.; Van Heyst, B. J.; Schroeder, W. Modelling of mercury emissions from background soils. *Sci. Total Environ.* **2003**, *304(1-3)*, 185-207.
- Schroeder, W.H.; Munthe, J.; Lindqvist, O. Cycling of Mercury Between Water, Air, And Soil Compartments of the Environment. *Water Air Soil Pollut.* **1989**, *48, (3-4)*, 337-347.
- Schroeder, W. H.; Munthe, J. Atmospheric mercury- an overview. *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 809.

- Schroeder, W.H.; Markes, J. Measurements of atmospheric mercury concentrations in the Canadian environment near Lake Ontario. *J. Great Lakes Res.* **1994**, *20* (1), 240-259.
- Silva-Forsberg, M.C.; Forsberg, B.R.; Zeidemann, V.K. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon basin *AMBIO* **1999**, *28* (6), 519-521.
- Sterm, F.; Langer, E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic-Ocean. *Nature* **1992**, *355*, 434-437.
- Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7<sup>th</sup> ed. New York, USA: Saunders College Publishing, **1996**.
- Skylberg, U., Xia, K., Bloom, P.R., Nater, E.A., Bleam, W. Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil. *J. Envir. Qual.* **2000**, *29*, 855-865.
- Smith, K.; Gholz, H.L.; Oliveira, F.D. Litterfall and nitrogen-use efficiency of plantations and primary forest in the eastern Brazilian Amazon. *Forest Ecol. Management* **1998**, *109* (1-3), 209 – 220.
- Villas Boas, R.C. The problem in the Amazon due to gold extraction. *J. Geochem. Exploration* **1997**, *58*, 217-222.
- Venables, W.N.; Ripley, B.D. *Modern Applied Statistics with S*, fourth ed. Springer, Berlin, **2002**, 495p.
- Villela, D.M.; Proctor, J. Litterfall mass, chemistry, and nutrient retranslocation in a monodominant forest on Maraca Island, Roraima, Brazil. *Biotropica* **1999**, *31* (2), 198 -211.
- Wallschlager, D.; Hintelmann, H.; Evans, R.D.; Wilken, R.D. Volatilization of dimethylmercury and elemental mercury from river Elbe floodplain soils. *Water Air Soil Pollut.* **1995**, *80* (1-4), 1325-1329.
- Wallschlager, D.; Turner, R. R.; London, J.; Ebinghaus, R.; Kock, H. H.; Sommar, J.; Xiao, Z. F. Factors affecting the measurements of mercury emissions from soils with flux chambers. *J. Geophys. Res-Atmos.* **1999**, *104* (D17), 21859-21871.
- Wallschlager, D.; Kock, H.H.; Schroeder, W.H.; Lindberg, S.E.; Ebinghaus, R.; Wilken, R.D. Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe. *Atmos. Environ.* **2000**, *34* (22), 3745-3755.

- Wang, S.; Feng, X.; Qiu, G. The study of mercury exchange rate between air and soil surface in Hongfeng reservoir region, Guizhou, PR China. *J. Physique IV*. **2003**, *107*, 1357-1360.
- WHO (World Health Organization). Air Quality Guidelines 2ª edição. **2000**.
- Xia, K.; Skyllberg, U.L.; Bleam, W.F.; Bloom, P.R.; Nater, E.A.; Helmeke, P.A. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 257-261.
- Xiao, Z. F.; Munthe, J.; Schroeder, W. H.; Lindqvist, O. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus Series B-Chem. Phys. Meteorol.* **1991**, *43* (3), 267-279.
- Xu, X. H.; Yang, X. S.; Miller, D. R.; Helble, J. J.; Carley, R. J. Formulation of bi-directional atmosphere-surface exchanges of elemental mercury. *Atmos. Environ.* **1999**, *33* (27), 4345-4355.
- Yin, Y.J.; Allen, H.E.; Huang, C.P.; Sanders PF Interaction of Hg(II) with soil-derived humic substances. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *341* (1) 73-82.
- Zhang, H.; Lindberg, S. E.; Barnett, M. O.; Vette, A. F.; Gustin, M. S. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model. *Atmos. Environ.* **2002**, *36* (5), 835-846.
- Zhang, H.; Lindberg, S. E.; Processes influencing the emission of mercury from soils: a conceptual model. *J. Geophys. Res-Atmos.* **1999**, *104*, 21889-21896.
- Zhang, H.; Lindberg, S. E.; Marsik, F. J.; Keeler, G. J. Mercury air/surface exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon river watershed in the Michigan upper peninsula. *Water Air Soil Pollut.* **2001**, *126* (1-2), 151-169.

## 8. ANEXOS

### ANEXO A1

Dados referentes aos valores dos fluxos de Hg<sup>0</sup> e das concentrações de Hg atmosférico das áreas de florestas.

**Tabela A1:** Concentração de Hg atm e fluxos de Hg na interface solo/atmosfera em áreas de floresta: Floresta inundável/Araçá 2 e Floresta de terra firme/Carvoeiro 1. Todos os fluxos foram estimados utilizando-se a equação:  $F = (C_i - C_o) \times Q/A$ .

Dia	Hora	Hg atm (ng m <sup>-3</sup> )	Fluxo MGT(pmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	
			Floresta inundável*	Floresta terra firme
20/01/03	6 às 12	2,2 ± 0,5	3,2 ± 1,8	
20/01/03	12 às 18	2,0 ±	0,3 ± 0,3	
20/01/03	18 às 24	0,91 ± 0,09	-0,1 ± 0,3	
21/01/03	0 às 6	0,58 ± 0,09	-0,25	
21/01/03	6 às 12	0,76 ± 0,03	0,3 ± 0,1	
21/01/03	12 às 18	2,52 ± 0,06	2,8 ± 2,5	
22/01/03	0 às 6	2,94 ± 0,09	-2,4 ± 0,8	
23/01/03	18 às 6	0,75		- 0,98
23/01/03	6 às 18	0,70		1,0
24/01/03	18 às 6	1,6		-2,6
24/01/03	6 às 18	0,54		0,29

\* Nesta área trabalhou-se com duas câmaras em paralelo.

**ANEXO A2**

Dados referentes aos valores dos fluxos de Hg<sup>0</sup> e das concentrações de Hg atmosférico das áreas desmatadas.

**Tabela A2:** Concentração de Hg atm e fluxos de Hg na interface solo/atmosfera em áreas desmatadas: Carvoeiro 2 e Carvoeiro 3 (roça e igarapé respectivamente) e Barcelos (roça).

Dia	Hora	Carvoeiro - roça		Carvoeiro- Igarapé	Barcelos-roça
		Hg atm (ng m <sup>-3</sup> )	Fluxos Hg (pmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	Fluxos Hg (pmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	Fluxos Hg (pmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
23/01/03	18 às 6	0,74	10,0		
23/01/03	6 às 18	2,7	21,6		
24/01/03	18 às 6	0,38	-		
24/01/03	6 às 18	0,29	26,0		
25/01/03	18 às 6	0,43	16,8		
17/01/04	6 às 18	0,475 ± 0,004	30,3 ± 19,5		
17/01/04	18 às 6	0,290	0,5 ± 1,1		
18/01/04	6 às 18	0,229	8,24		
18/01/04	18 às 6	0,939		7,8	
19/01/04	6 às 18	0,4 ± 0,2		13,4 ± 10,3	
21/01/04	18 às 6	0,196			2,37 ± 0,05
22/01/04	6 às 18	0,275 ± 0,08			7,0 ± 1,3
22/01/04	18 às 6	0,270 ± 0,08			4,3
23/01/04	6 às 18	0,278 ± 0,07			8,7 ± 0,8

\* Em 2004 todas as medidas de fluxo foram todas realizadas com duas câmaras em paralelo.

**ANEXO A3**

Dados referentes às medidas ambientais realizadas durante o período de estudo.

**Tabela A3:** Resultados das medidas ambientais efetuadas.

Parâmetro	ARA	CARV-1	CARV-2/03	CARV-2/04	CARV-3	BAR
Temperatura do solo -dia (°C)	27,7	26,6	33,7	32,3	31,8	37,2
Temperatura do solo -noite(°C)	26,6	26,3	32,0	28,2	31,6	34,3
Temperatura do ar - dia (°C)	29,2	26,0	31,1	29,2	25,3	33,7
Temperatura do ar - noite (°C)	25,6	24,2	26,0	24,1	29,5	25,3
Umidade do ar - dia (%)	63,8	89,3	60,0	74,6	69,1	47,6
Umidade do ar - noite (%)	85,3	93,5	83,9	92,0	86,6	73,4
Hg total solo - 0-10cm (ng/g)	156,2	84,3	71,4	71,0	106,5	49,26
Hg total solo -10-20cm (ng/g)	144,0	79,1	208,0	84,53	133,6	71,18
Hg total solo - 20-40cm (ng/g)	143,0	102,1	306,1	130,7	110,8	50,55
Hg total solo - 40-60cm (ng/g)	140,1	96,43	239,3	157,3	110,6	45,97
Ferro solo - 0,10cm (%)	2,70	0,99	1,215	0,904	0,95	1,330
Ferro solo -10-20cm (%)	2,86	1,79	1,397	1,654	0,93	1,515
Ferro solo - 20-40cm (%)	2,97	1,81	1,406	2,245	1,13	1,201
Ferro solo - 40-60cm (%)	3,05	1,94	0,978	1,812	1,13	2,153
Alumínio solo - 0-10cm (%)	10,29	2,87	8,423	4,764	4,54	3,808
Alumínio solo - 10-20cm (%)	12,11	5,09	13,02	11,24	9,38	3,445
Alumínio solo -20-40cm (%)	12,02	5,89	13,77	14,08	11,31	3,798
Alumínio solo - 40-60cm (%)	11,70	7,26	8,937	12,13	11,33	9,669
Matéria orgânica solo - 0-10cm (%)	13,27	9,37	27,98	14,44	10,1	9,51
Matéria orgânica solo - 10-20cm (%)	10,06	5,55	17,2	13,21	7,62	14,48
Matéria orgânica solo - 20-40cm (%)	10,91	5,65	11,86	15,71	5,52	11,7
Matéria orgânica solo - 40-60cm (%)	10,42	5,17	6,86	13,5	5,42	7,33
Areia – solo 0-10cm (%)	7,5	54,0	16,86	57,45	40,63	45,17
Areia – solo 10-20cm (%)	0,7	48,6	4,54	46,9	25,0	42,0
Areia – solo 20-40cm (%)	1,6	50,9	2,02	38,43	20,0	41,56
Areia – solo 40-60cm (%)	2,0	50,1	4,43	43,28	17,5	33,0
Silte – solo 0-10cm (%)	47,0	34,6	62,94	27,31	42,5	44,86
Silte – solo10-20cm (%)	48,6	29,0	52,57	25,69	48,75	40,4
Silte - solo 20-40cm (%)	45	20,0	53,19	20,59	40,63	37,0
Silte - solo 40-60cm (%)	45,7	21,2	59,66	22,65	40,63	38,9
Argila - solo 0-10cm (%)	45,5	11,4	13,68	9,10	17,86	3,54
Argila – solo 10-20cm (%)	50,7	22,4	33,56	21,64	25,71	6,73
Argila – solo 20-40cm (%)	53,4	29,1	36,91	34,31	42,14	10,78
Argila – solo 40-60cm (%)	52,3	28,7	32,12	27,98	43,57	18,93
Umidade do solo (%)	22	18	10	16	30	6