

## QUANTIFICAÇÃO DE FLUXOS DE MERCÚRIO GASOSO NA INTERFACE SOLO/ATMOSFERA UTILIZANDO CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA: APLICAÇÃO NA BACIA DO RIO NEGRO

Gabriella Magarelli e Anne Hélène Fostier\*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

Recebido em 1/7/04; aceito em 28/3/05; publicado na web em 10/8/05

QUANTIFICATION OF ATMOSPHERE - SOIL MERCURY FLUXES BY USING A DYNAMIC FLUX CHAMBER: APPLICATION AT THE NEGRO RIVER BASIN, AMAZON. Gaseous mercury sampling conditions were optimized and a dynamic flux chamber was used to measure the air/surface exchange of mercury in some areas of the Negro river basin with different vegetal coverings. At the two forest sites (flooding and non-flooding), low mercury fluxes were observed: maximum of  $3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  - day and minimum of  $-1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  - night. At the deforested site, the mercury fluxes were higher and always positive: maximum of  $26 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  - day and  $17 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  - night. Our results showed that deforestation could be responsible for significantly increasing soil Hg emissions, mainly because of the high soil temperatures reached at deforested sites.

Keywords: mercury fluxes; atmosphere-soil exchange; flux chamber.

### INTRODUÇÃO

Uma das características mais marcantes do Hg em relação a outros metais é sua capacidade de ser emitido ou reemitido para a atmosfera, principalmente na sua forma gasosa elementar ( $\text{Hg}^0$ ). 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 sua distribuição e deposição numa escala global, razão pela qual foi desenvolvido o conceito de “poluente global” para esse elemento<sup>1</sup>. 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 metil-mercúrio ( $\text{MeHg}$ )<sup>2</sup>. A propriedade do  $\text{MeHg}$  de ser bio-acumulado 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<sup>1,2</sup>.

O “Expert Panel”<sup>3</sup> estimou que aproximadamente 95% das 200.000 t de Hg mobilizados desde 1890 acumulam-se atualmente nos solos superficiais. A reemissão de uma parcela desse estoque seria equivalente ao total das emissões antrópicas dos Estados Unidos<sup>4</sup>. 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 floresta<sup>5</sup>, 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 considerada a pequena quantidade de dados já obtidos em áreas de florestas tropicais úmidas, sendo que a maioria dos dados disponíveis são relativos a florestas temperadas e boreais<sup>2,6,7</sup>.

Vários estudos já foram realizados com o objetivo de medir *in situ* as taxas de emissão ou de deposição do mercúrio gasoso total (MGT) na interface solo/atmosfera<sup>8-11</sup>. Estes estudos utilizam câ-

maras de fluxos<sup>8,12-15</sup> ou a técnica micrometeorológica da razão modificada de Bowen (“Modified Bowen Ratio, MBR”)<sup>16-19</sup>. 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 de fluxo apresenta-se mais flexível, além de necessitar de equipamentos mais simples e de custo mais reduzido<sup>14</sup>. Nas câmaras de fluxo fechadas (câmaras estáticas), não há renovação da massa de ar interna e o gás é amostrado diretamente na câmara<sup>10</sup>. Nas câmaras abertas (câmaras de fluxo dinâmicas - CFD), o ar é continuamente renovado por bombeamento e o gás de interesse é amostrado na saída da câmara podendo, inclusive, ser analisado em contínuo. Devido principalmente a esta última vantagem, as CFD vêm sendo amplamente utilizadas na quantificação das emissões de mercúrio dos solos<sup>8,12-15</sup>.

Utilizando-se as CFD, o fluxo de mercúrio na interface solo/atmosfera é calculado pela Equação

$$F = Q (C_s - C_e) / A \quad (1)$$

onde F é o fluxo total em  $\text{ng Hg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ;  $C_s$  e  $C_e$  são as concentrações de MGT 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 MGT no ar consiste na amalgamação do mercúrio sobre ouro (coluna de quartzo preenchida com fios de ouro ou areia de quartzo recoberta com ouro, etc) e na detecção por espectrometria de fluorescência atômica após dessorção térmica do mercúrio amalgamado sobre a coluna<sup>20-23</sup>.

Apesar das vantagens que apresentam as CFD, programas de intercomparação metodológicos evidenciaram também as limitações das CFD 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)<sup>8,10,24</sup>.

\*e-mail: fostier@iqm.unicamp.br

As emissões de Hg na superfície de solos contaminados ou não, já foram evidenciadas<sup>25-27</sup>. 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<sup>8,11,13,24-29</sup>. 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<sup>11</sup>. Neste trabalho as condições de amostragem do mercúrio gasoso em CFD foram otimizadas e o sistema foi utilizado para quantificar os fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera em áreas da bacia do rio Negro, com diferentes tipos de cobertura vegetal e usos do solo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Câmara de fluxo dinâmica

Foi utilizada uma CFD, construída em acrílico, com dimensões 20x20x60 cm, aberta na entrada com nove furos de 25 mm de diâmetro e na saída com um furo único para permitir o bombeamento do ar. A renovação do ar ("flushing") dentro da câmara foi assegurada aspirando o ar numa vazão de aproximadamente 3,5 L min<sup>-1</sup>. A amostragem do MGT no ar ambiente (1 m acima do solo) e na saída da câmara foi realizada bombeando-se o ar numa vazão de cerca de 0,4 L min<sup>-1</sup>, sobre uma coluna de quartzo (6 mm de diâmetro, 10 cm de comprimento) preenchida com 0,4 g de areia recoberta com ouro (Brooks Rand). Uma coluna de cal-sodada foi colocada antes da coluna de ouro, com a finalidade de reter a umidade do ar. 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.

Os fluxos de MGT na interface solo/atmosfera foram calculados conforme a Equação 1. Para a concentração de MGT na entrada da câmara considerou-se a concentração de MGT no ar ambiente (1 m acima do solo).

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<sup>10</sup>. A precisão das medidas de fluxo foi avaliada, operando-se com duas câmaras idênticas em paralelo.

### Determinação do mercúrio gasoso total (Hg<sup>0</sup>)

O procedimento analítico para detecção do MGT inclui uma etapa de dupla amalgamação, que consiste no aquecimento a aproximadamente 450 °C da coluna de amostragem para 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 carregado 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 Hg<sup>0</sup> a uma temperatura definida<sup>30</sup>. Embora as espécies Hg<sup>0</sup>, HgCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>HgCl e CH<sub>3</sub>HgCH<sub>3</sub> possam estar presentes no ar e ser também facilmente amalgamáveis<sup>31</sup>, o espectrômetro de fluorescência atômica somente permite detectar o Hg<sup>0</sup>. No entanto, estima-se que o Hg<sup>0</sup> represente 95 a 100% do MGT<sup>32</sup> e por esta razão, assume-se que a metodologia utilizada permite quantificar as concentrações de MGT no ar.

## Otimização das condições de amostragem do MGT

Um dos problemas que podem ser encontrados na amostragem do MGT, principalmente quando câmaras de fluxo são utilizadas para as medidas de fluxos de Hg 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 µL de água milli-Q. A seguir a quantidade de Hg amalgamada 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. Para isto uma coluna contendo 40 g de cal-sodada (Vetec), purificada em estufa a 200 °C durante 48 h, foi colocada antes da coluna de amostragem. Testes de recuperação de mercúrio na presença da coluna de cal-sodada foram realizados injetando-se quantidades conhecidas de vapor de mercúrio na corrente de ar, antes da coluna de cal.

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 CFD. Na ausência de renovação, o acúmulo do Hg dentro da câmara limitaria a emissão na interface solo/atmosfera<sup>13</sup>. Por esta razão, recomenda-se que vazões suficientemente altas sejam utilizadas para renovação do ar<sup>10,14,33</sup>. 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 Hg 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 mL min<sup>-1</sup>.

## Fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera

Medidas de fluxo de mercúrio na interface solo-atmosfera foram feitas na bacia do rio Negro (Figura 1). Foram escolhidas áreas de terra firme cobertas por floresta primária e desmatadas, de-

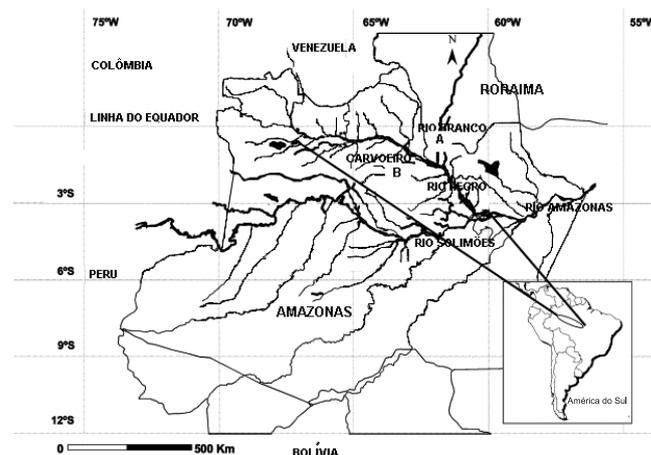


Figura 1. Região de estudo e localização dos pontos de amostragem. (A) ARA; (B) CARV 1 e CARV 2

nominadas Carvoeiro 1 (CARV 1) e Carvoeiro 2 (CARV 2), respectivamente, bem como uma área de floresta inundável (igapó), denominada Araçá (ARA). O tipo de solo e a localização geográfica dos pontos de coleta são apresentados na Tabela 1.

No ponto ARA o tempo de amostragem foi de 6 h e as medidas foram realizadas entre os dias 20 às 24:00 h e 22/01/2003 às 6:00 h. Nos pontos CARV 1 e CARV 2 o tempo de amostragem foi de 12 h, com início no dia 23 às 18:00 h e fim no dia 25/01/2003 às 6:00 h. Estes dois pontos estavam localizados a uma distância maior do laboratório de campo que o ponto ARA. Por esta razão, a frequência de amostragem teve que ser diminuída e conseqüentemente o tempo de amostragem foi aumentado.

Os parâmetros meteorológicos (intensidade da radiação solar, temperatura do solo e do ar e umidade do ar) foram medidos paralelamente às medidas de fluxos, utilizando-se uma estação meteorológica compacta "Solus Total Weather System", com registro de dados a cada 10 min.

A caracterização dos solos (concentração de mercúrio, teor de matéria orgânica e granulometria) foi realizada no Instituto de Química da UNESP de Araraquara (SP), seguindo as metodologias descritas na literatura<sup>34-37</sup>.

## RESULTADOS

### Influência da umidade sobre a capacidade de retenção de Hg<sup>0</sup> gasoso pela coluna de amostragem

As características da curva analítica utilizada para esta parte do estudo foram:  $Y = (0,414 \pm 0,052)X + (12, 3551 \pm 14,9236)$ ;  $r = 0,995$ . A precisão da curva foi calculada a partir de três repetições.

Após umidificação da coluna de amostragem, observou-se uma drástica diminuição da sensibilidade da curva analítica (Figura 2) 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 Hg<sup>0</sup> em água ( $4 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ , 25 °C)<sup>38</sup>. Na presença de um filme de água em volta dos grãos que preenchem a coluna, o Hg<sup>0</sup> 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, não houve nenhuma perda significativa do Hg<sup>0</sup> injetado. A cal sodada é composta fundamentalmente de cal hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>) e de pequenas quantidades de hidróxido de sódio (NaOH) e de hidróxido de potássio (KOH), misturados através de um método especial, com uma porosidade e um conteúdo de umidade cuidadosamente controlados para maximizar a capacidade de absorção. É freqüentemente utilizada como desumidificador de ar, em razão da sua alta capacidade de absorver H<sub>2</sub>O. Os resultados obtidos (Figura 2) mostraram que a presença de cal sodada não interfere de maneira significativa sobre a amostragem do Hg<sup>0</sup> gasoso.

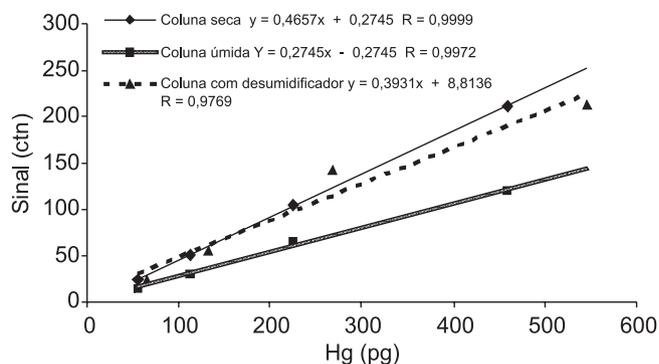


Figura 2. Influência da umidade na coluna de ouro sobre a retenção de Hg<sup>0</sup> pela coluna e influência do desumidificador (cal sodada)

### 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 mL min<sup>-1</sup>. Para as vazões de bombeamento de 242 e 522 mL min<sup>-1</sup> não houve uma diferença significativa (Figura 3).

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.*<sup>30</sup> 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 e Iverfeldt<sup>39</sup> observaram uma subestimação das concentrações de MGT quando a vazão de bombeamento superava 3,3 L min<sup>-1</sup>. Deve-se considerar que, nestes casos, os estudos foram realizados com colunas de ouro com características diferentes (em relação ao empacotamento e área superficial) das utilizadas neste trabalho.

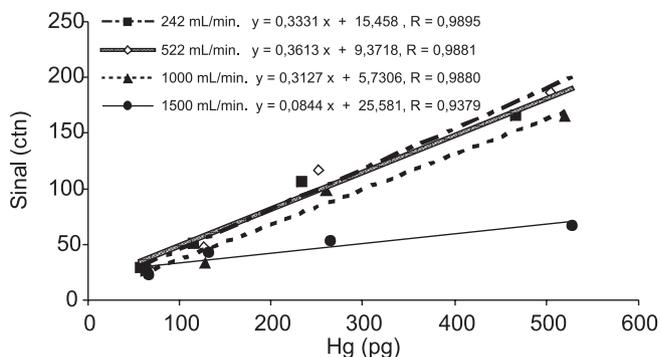


Figura 3. Influência da vazão de bombeamento sobre a eficiência de amostragem do Hg<sup>0</sup>

### Fluxos de MGT na interface solo/atmosfera

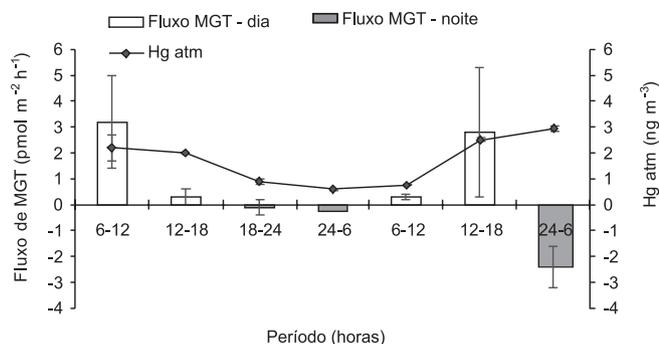
Os valores de branco das câmaras foram medidos no campo em áreas de floresta e em área desmatada, assim como em período

Tabela 1: Classificação pedológica, localização e características das regiões de coleta da Bacia do Rio Negro

Local de estudo	Classificação pedológica	Localização	Características da região
Carvoeiro 1	Solo podzólico vermelho amarelo	S01°23.615'' W061°58.776''	Mata da região de Carvoeiro não alagável
Carvoeiro 2	Solo podzólico vermelho amarelo	S01°23.615'' W061°58.776''	Área desmatada de Carvoeiro 1 (área de cultivo)
Araçá	Solo gley pouco húmico	S01°14.000'' W061°50.000''	Região alagável por rio de água branca

dos diurno e noturno. Na floresta o valor foi de  $0,4 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante o dia e de  $-0,5 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante a noite. Em área desmatada os brancos foram de  $4,1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante o dia e de  $3,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante a noite. 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 (Figura 6). 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 MGT 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 na área de floresta inundável (ARA). As médias dos fluxos medidos com as duas câmaras neste sítio de amostragem foram:  $-2,4 \pm 0,8$ ;  $-0,10 \pm 0,25$ ;  $0,3 \pm 0,3$ ;  $0,3 \pm 0,1$ ;  $2,8 \pm 2,5$ ;  $3 \pm 2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Estas incertezas, apesar de elevadas em termos de coeficiente de variação (33 a 250%), podem ser consideradas como aceitáveis considerando a faixa de concentrações de MGT com as quais foram calculados os valores de fluxos<sup>24,40</sup>.

Os fluxos de MGT obtidos na área de floresta inundável (ARA) apresentaram valores positivos durante o dia, com um valor médio de  $2 \pm 2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e um fluxo máximo de  $3,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  entre 6:00 e 12:00 h (Figura 4), indicando uma evasão do MGT do solo para a atmosfera. Durante o período noturno os fluxos apresentaram-se negativos ( $< -0,1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), com um valor médio de  $-1 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Fluxos negativos correspondem, *a priori*, a um fluxo dito invasivo de MGT da atmosfera para o solo. A concentração média de Hg na atmosfera foi de  $1,7 \pm 0,9 \text{ ng m}^{-3}$  e observou-se uma tendência das concentrações variarem em função dos fluxos, sugerindo que a emissão (ou deposição) de MGT pelo solo pode influenciar a concentração de Hg no ar próximo ao solo, (Figura 4). Zhang *et al.*<sup>11</sup> observaram comportamento semelhante ao verificarem correlação positiva ( $R^2 = 0,67$ ) entre a concentração de Hg no ar e os fluxos de MGT em diferentes pontos de uma floresta dos EUA (às margens do rio Tahquamenon, Michigan).



**Figura 4.** Fluxos de MGT e concentração de Hg atmosférico na floresta alagável (ARA)

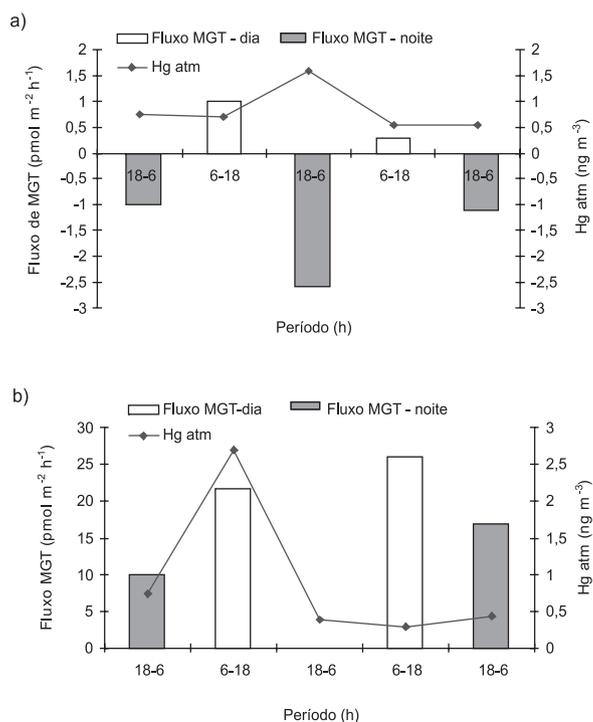
Na área de floresta de terra firme (CARV 1) os fluxos de Hg seguiram o mesmo comportamento que na área de floresta inundável: fluxos positivos durante o dia e fluxos negativos durante a noite. Em CARV 1, o valor médio durante o dia foi de  $1 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  com um valor máximo de  $1,0 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e uma média de  $-2 \pm 1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante a noite (Figura 5a). Na área desmatada (CARV 2), os fluxos foram sempre positivos com valores médios de  $24 \pm 3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante o dia e  $13 \pm 5 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  durante a

noite (Figura 5b). Em CARV 2, uma medida no horário entre 18:00 e 6:00 h não foi realizada devido a problemas operacionais. As concentrações de Hg atmosférico em CARV 1 e CARV 2 variaram de  $0,30$  a  $2,7 \text{ ng m}^{-3}$  e, ao contrário de ARA, não foi observada nenhuma correlação entre valores de fluxos e concentrações de Hg atmosférico.

De maneira geral, os fluxos medidos nas áreas de floresta foram baixos, mas encontram-se dentro da faixa dos dados levantados na literatura (Tabela 2). Nota-se que vários resultados da literatura evidenciaram também fluxos negativos durante a noite e fluxos positivos durante o dia. Na área desmatada os fluxos foram significativamente maiores que nas áreas de floresta, com valores positivos tanto durante o dia quanto durante a noite, e estão também de acordo com os fluxos encontrados em outras áreas abertas (Tabela 2).

A influência das condições operacionais de uma CFD sobre a exatidão das medidas de fluxos é um problema que vem sendo amplamente discutido na literatura<sup>14,24</sup>. Estudos comparativos mostraram, por ex., que os valores de fluxos obtidos utilizando CFD são, geralmente, de duas a três vezes inferiores aos obtidos pelo método da razão modificada de Bowen e que os fluxos medidos num mesmo local com CFD de diferentes modelos podem variar de uma ordem de grandeza<sup>10</sup>. Considerando o desenho operacional das CFD, 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.*<sup>14</sup>, baixas vazões ( $< 6 \text{ L min}^{-1}$ ) levariam a uma acumulação e, conseqüentemente, a uma sobrepressão 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 podemos, portanto, concluir que os valores de fluxos medidos no campo devem provavelmente ser subestimados.

A emissão de Hg pelo solo, resultante da transformação e transporte do Hg, geralmente envolve três etapas: (1) produção de  $\text{Hg}^0$ ,



**Figura 5.** Fluxos de MGT e concentração de Hg atmosférico em Carveiro; (a): floresta de terra firme (CARV 1) e (b) área desmatada (CARV 2)

**Tabela 2.** Fluxos na interface solo/atmosfera em áreas de floresta e áreas abertas - Dados da literatura e comparação com os fluxos obtidos neste trabalho

Local	Fluxo(pmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	Ref.
Tahquamenon river watershed (TN) (floresta / área aberta)	7 ± 7 / 38 ± 8	11
Walker Branch watershed, Oak Ridge (TN) (floresta decídua /área aberta)	10 a 35/ 60 a 225	8
Walker Branch watershed, Oak Ridge (TN) (floresta)	37 ± 35 (dia); -11 ± 12 (noite)	*18
Suécia (área aberta)	(4,5 a 7,0) ± 2,0	46
Suécia (floresta caducifólia / floresta de coníferas)	7 ± 2,5 / 4 ± 4	46
Suécia (floresta boreal)	-27 a 21	*6
Suécia (floresta de coníferas)	-10 a 12,5	47
Quebec (área de cultivo)	15 ± 11	29
Baía St. François, Ontário (área aberta alagável – período seca)	-1,5 a 2,4	48
Floresta alagável (Rio Branco, Amazônia)	2 ± 2 (dia); -1 ± 1 (noite)	este estudo
Floresta de terra firme (Rio Negro, Amazônia)	1 ± 1 (dia); -2 ± 1 (noite)	este estudo
Área desmatada (Rio Negro, Amazônia)	24 ± 3 (dia); 13 ± 5 (noite)	este estudo

\* Método micrometeorológico

(2) difusão ou transporte de massa do Hg<sup>0</sup> das camadas mais internas do solo para a superfície, e (3) difusão ou transporte de massa do Hg<sup>0</sup> através da camada de ligação solo-ar para a atmosfera. As duas primeiras etapas são fortemente influenciadas pelas características físico-químicas do solo e a última, é bastante influenciada pelas condições meteorológicas<sup>41</sup>. Vários estudos da literatura demonstram forte influência dos parâmetros meteorológicos sobre as emissões de Hg, entre eles, temperatura do solo e do ar, radiação solar e umidade relativa do ar<sup>8,28,29,42,43</sup>.

Neste trabalho, para uma maior compreensão do comportamento dos fluxos em áreas de floresta e áreas desmatadas, procurou-se correlacionar os parâmetros meteorológicos medidos com os fluxos obtidos. Analisando-se os dados da Tabela 3, verifica-se que os fluxos, de maneira geral considerando todas as coberturas vegetais estudadas, correlacionaram-se positivamente com a temperatura do ar, a temperatura do solo e a radiação solar e apresentaram correlações negativas com a umidade do ar. Esta tendência já era esperada, uma vez que os maiores fluxos foram obtidos durante o dia e os menores durante a noite. A área de cultivo apresentou fluxos positivos e bem mais elevados que as áreas de floresta, tanto durante a noite quanto durante o dia. Por isso, procurou-se analisar algum diferencial que pudesse justificar fluxos bem mais evasivos em áreas desmatadas. A Figura 6 mostra o perfil dos parâmetros meteorológicos nas áreas estudadas durante o ciclo nictemeral (ciclo de 24 h). Observou-se que, devido à falta de cobertura vegetal, a área desmatada apresentou maiores intensidades de radiação solar e temperatura do ar e menor taxa de umidade relativa do ar que a área de floresta. Durante a noite os valores destes três parâmetros foram equivalentes nos dois tipos de ambientes. Por outro lado, as temperaturas do solo na área

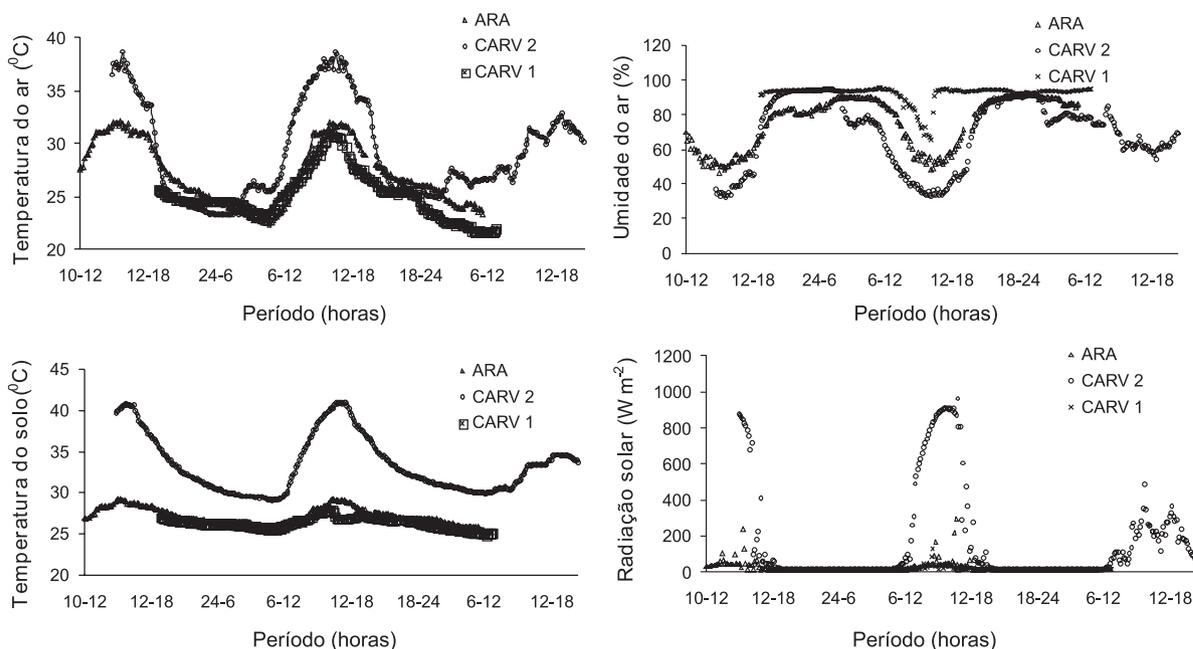
desmatada foram maiores que nas áreas de floresta, tanto durante o dia quanto durante a noite. Deste modo, entre os vários fatores susceptíveis de controlar a emissão de MGT, a temperatura do solo aparece como um dos fatores de maior influência.

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: Hg<sup>0</sup> e (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg. Isto explicaria inclusive a variação nictemeral e sazonal da emissão de Hg pelos solos<sup>28,41,42</sup>. A elevação da temperatura pode causar também um aumento da atividade microbológica, que resultaria numa intensificação da formação de espécies voláteis de Hg<sup>42</sup>. Bahlmann e Ebinghaus<sup>43</sup> puderam evidenciar em seus estudos forte influência da temperatura do solo, da radiação solar e da turbulência sobre os fluxos de MGT. Estes autores observaram que as correlações entre os fluxos de MGT e a temperatura do solo foram maiores durante a noite, e sugeriram que deve existir uma influência adicional de um mecanismo fotoindutivo sobre os fluxos de MGT. Por outro lado, Lacerda *et al.*<sup>44</sup> mostraram que, na região de Alta Floresta (MT), as concentrações de mercúrio total em solos superficiais (0-10 cm) de floresta são de 1,5 a 3 vezes maiores que em solos cobertos por pastagem. A maior emissão de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera em área de pastagem foi apontada por estes autores como sendo um dos processos que poderia explicar a diminuição das concentrações de mercúrio observada após a mudança de uso do solo (floresta – pastagem).

Embora nossos resultados não tenham permitido verificar a mesma tendência entre as concentrações de Hg nos solos de floresta e de área desmatada (talvez em razão do número limitado de dados), mostram que uma maior exposição do solo à radiação solar resulta em

**Tabela 3:** Correlações entre fluxos de MGT obtidos para as diferentes coberturas vegetais e os parâmetros meteorológicos

Parâmetros/Cobertura	Floresta alagável	Floresta de terra firme	Floresta desmatada (roça)
Umidade relativa (%)	-0,716	-0,868	-0,676
Temperatura do ar (°C)	0,603	0,908	0,721
Temperatura do solo (°C)	0,449	0,890	0,402
Radiação solar (W m <sup>2</sup> )	0,695	0,890	0,576



**Figura 6.** Perfil dos parâmetros meteorológicos nas áreas de floresta alagável (ARA) e de floresta de terra firme (CARV 1) e na área desmatada (CARV 2), durante o ciclo nictemeral

aumento das emissões de Hg gasoso (seja por mecanismo fotoindutivo, por aumento da temperatura do solo e/ou diminuição da umidade relativa) e tendem, portanto, a apoiar a hipótese destes autores.

Além dos parâmetros meteorológicos, as características físicas, químicas e microbiológicas dos solos podem influenciar significativamente as emissões. Os processos químicos e físicos que controlam a emissão de Hg do solo provavelmente envolvem a distribuição das diferentes espécies de Hg entre as diferentes fases do solo, o que está largamente associado com a sorção e dessorção de  $Hg^0$  e  $Hg^{+2}$  e as reações de oxidação-redução nos solos, que podem ser induzidas pela luz solar, especialmente luz UV. As reações de oxidação-redução serão afetadas pelas condições do solo (exposição à luz solar, concentração de Hg, Fe, Al, matéria orgânica, pH)<sup>41,42</sup>. Alguns parâmetros físico-químicos dos solos, como percentagem de matéria orgânica,

granulometria e concentração de mercúrio, foram determinados para os solos das áreas de estudo e são apresentados na Tabela 4. As concentrações de Hg total na camada superficial (0-10 cm) variaram de 60 a 159  $ng\ g^{-1}$  e estão dentro da faixa encontrada para uma parte dos solos da região Amazônica<sup>44,49,50</sup>, embora faixas de concentrações maiores foram também encontradas em solos desta região<sup>23,45,51,52</sup>. O número ainda limitado de dados não permitiu estabelecer nenhuma correlação entre os parâmetros levantados e os fluxos de Hg medidos nas diferentes áreas.

## CONCLUSÕES

Uma câmara de fluxo dinâmica foi utilizada para quantificar fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera na região do rio

**Tabela 4:** Valores dos parâmetros físico-químicos dos solos das áreas de estudo determinados em várias profundidades (cm): concentração de Hg ( $ng\ g^{-1}$ ), concentração de matéria orgânica (MO%) e granulometria (%)

Local / profundidades	Hg	MO	Granulometria		
			areia	silte	argila
<b>ARA 1</b>					
0-10	156 ± 6	13,27	7,5	47	45,5
10-20	144 ± 4	10,06	0,7	48,6	50,7
20-40	143 ± 2	10,91	1,6	45	53,4
40-60	141 ± 4	10,42	2	45,7	52,3
<b>CARV 1</b>					
0-10	84 ± 6	9,37	54	34,6	11,4
10-20	79 ± 4	5,55	48,6	29	22,4
20-40	102 ± 19	5,65	50,9	20	29,1
40-60	96 ± 9	5,17	50,1	21,2	28,7
<b>CARV 2</b>					
0-10	71 ± 8	27,98	16,9	62,9	13,7
10-20	208 ± 9	17,2	4,5	52,6	33,6
20-40	307 ± 12	11,86	2,02	53,2	36,9
40-60	239 ± 4	6,86	4,4	59,7	32,1

Negro. O estudo metodológico permitiu evidenciar a importância de alguns parâmetros operacionais (umidade e vazão de bombeamento) na etapa de amostragem do Hg. Uma vez comprovada a perda de sensibilidade das colunas de ouro quando expostas à alta umidade e altas vazões, procurou-se trabalhar com sistemas desumidificadores como a cal sodada e com vazões inferiores a 522 mL min<sup>-1</sup>. Embora a utilização da câmara de fluxo dinâmica possa ter levado a resultados de fluxos subestimados, os valores encontrados foram coerentes com os dados de fluxos encontrados em solos de florestas não contaminados do hemisfério norte. As medidas comparativas realizadas em solos de floresta e solos desmatados evidenciaram um aumento significativo das emissões de Hg em área desmatada. Entre os vários parâmetros estudados, a temperatura do solo apareceu como sendo o de maior influência sobre as emissões, mas dados complementares devem ser obtidos para se entender melhor os processos que regem as emissões de Hg nos solos considerados.

Qualquer que seja o mecanismo responsável pelo aumento das emissões de Hg na área desmatada, os resultados mostraram que o desmatamento pode levar a um aumento significativo das emissões de Hg. O impacto do desmatamento sobre o ciclo do mercúrio na região amazônica já foi apontado por Fostier *et al.*<sup>45</sup> quando os autores mostraram que em área desmatada, o processo de lixiviação aumenta significativamente os fluxos de Hg do solo para o corpo aquático. Na bacia do rio Negro, Fadini e Jardim<sup>23</sup> mostraram que as concentrações basais de Hg são relativamente altas na maioria dos compartimentos (solo, água, biota), devido às condições biogeoquímicas particulares encontradas na região. Por estas razões é importante que sejam estudados os fluxos de Hg na bacia do rio Negro nas diferentes interfaces (solo/atmosfera, água/atmosfera, solo/água) e estudos complementares estão atualmente sendo desenvolvidos neste sentido.

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho teve apoio da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) através do processo temático 00/13517-1 e do CNPq através da bolsa de doutorado do processo 140294/2002-3.

## REFERÊNCIAS

- Schroeder, W. H.; Munthe, J.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 809.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quím. Nova* **2004**, *27*, 593.
- Expert Panel on Mercury Atmospheric Processes. (1994). Mercury atmospheric processes: a synthesis report, *EPRI/TR-104214*, Tampa, Florida, Setembro.
- 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., eds.; NATO ASI Series, 1996.
- <http://www.grid.inpe.br/amz>, acessada em Janeiro 2000.
- Lindberg, S. E.; Hanson, P. J.; Meyers, T. P.; Kim, K. H.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 895.
- Xu, X. H.; Yang, X. S.; Miller, D. R.; Helble, J. J.; Carley, R. J.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 4345.
- Carpi, A.; Lindberg, S. E.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 873.
- Fitzgerald, W. F.; Engstrom, D. R.; Mason, R. P.; Nater, E. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1.
- 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.; *J. Geophys. Res-Atmos.* **1999**, *104*, 21831.
- Zhang, H.; Lindberg, S. E.; Marsik, F. J.; Keeler, G. J.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, *126*, 151.
- Gao, F.; Yates, S. R.; *J. Geophys. Res-Atmos.* **1998**, *103*, 26127.
- Gillis, A.; Miller, D. R.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 181.
- Zhang, H.; Lindberg, S. E.; Barnett, M. O.; Vette, A. F.; Gustin, M. S.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 835.
- Wang, S.; Feng, X.; Qiu, G.; *J. Physique IV* **2003**, *107*, 1357.
- 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.
- Lindberg, S. E.; Kim, K-H.; Meyers T. P.; Owens, J. G.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 126.
- Kim, K. H.; Lindberg, S. E.; Meyers, T. P.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 267.
- Meyers, T. P.; Hall, M. E.; Lindberg, S. E.; Kim, K.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 3321.
- Bloom, N.; Fitzgerald, W. F.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *208*, 151.
- Ebinghaus, R.; Jennings, S. G.; Schroeder, W. H.; Berg, T.; Donaghy, T.; Guentzel, J.; Kenny, C.; Kock, H. H.; Kvietskus, K.; Landing, W.; Muhleck, T.; Munthe, J.; Prestbo, E. M.; Schneeberger, D.; Slemr, F.; Sommar, J.; Urba, A.; Wallschlaeger, D.; Xiao, Z.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 3063.
- 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.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3007.
- Fadini, P. S.; Jardim, W. F.; *Sci. Total Environ.* **2001**, *275*, 71.
- Wallschlaeger, D.; Turner, R. R.; London, J.; Ebinghaus, R.; Kock, H. H.; Sommar, J.; Xiao, Z. F.; *J. Geophys. Res-Atmos.* **1999**, *104*, 21859.
- Scholtz, M. T.; Van Heyst, B. J.; Schroeder, W.; *Sci. Total Environ.* **2003**, *304*, 185.
- Nacht, D. M.; Gustin, M. S.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2004**, *151*, 179.
- Marsik, F. J.; Keeler, G. J.; Lindberg, S. E.; Zhang, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *223*, 86.
- Gustin, M. S.; Taylor, G. E.; Maxey, R. A.; *J. Geophys. Res-Atmos.* **1997**, *102*, 3891.
- Poissant, L.; Casimir, A.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 883.
- Dumarey, R.; Dams, R.; Hoste, J.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2638.
- Schroeder, W. H.; Markes, J.; *J. Great Lakes Res.* **1994**, *20*, 240.
- Fitzgerald, W. F.; Mason, R. P.; *Metal Ions Biol. Systems* **1997**, *34*, 53.
- Lindberg, S. E.; Zhang, H.; Vette, A. F.; Gustin, M. S.; Barnett, M. O.; Kuiken, T.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 847.
- Rocha, J. C.; Junior, E. S.; Zara, L. F.; Rosa, A. H.; Santos, A.; Burba, P.; *Talanta* **2000**, *53*, 551.
- Fadini, P. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
- Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Furlan, M.; *Quím. Nova* **2000**, *23*, 472.
- Bittelli, M.; Campbell, G. S.; Flury, M.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1999**, *63*, 782.
- Merck and Co. Merck Index Rahway*, N.J., Merck and Co, 1976.
- Brosset, C.; Iverfeldt, A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1989**, *43*, 147.
- Horwitz, W.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 67A.
- Zhang, H.; Lindberg, S. E.; *J. Geophys. Res-Atmos.* **1999**, *104*, 21889.
- Schluter, K.; *Environ. Geology* **2000**, *39*, 249.
- Bahlmann, E.; Ebinghaus, R.; *J. Physique IV* **2003**, *107*, 99.
- Lacerda, L. D.; Souza, M.; Ribeiro, M. G.; *Environ. Pollut.* **2004**, *129*, 247.
- Fostier, A. H.; Forti, M. C.; Guimarães, J. R. D.; Melfi, A. J.; Boulet, R.; Krug, J. F.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 201.
- Schroeder, W. H.; Munthe, J.; Lindqvist, O.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1989**, *48*, 337.
- Xiao, Z. F.; Munthe, J.; Schroeder, W. H.; Lindqvist, O.; *Tellus Series B-Chem. Phys. Meteorol.* **1991**, *43*, 267.
- Poissant, L.; Pilote, M.; Constant, P.; Beauvais, C.; Zhang, H. H.; Xu, X.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 4205.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rhéault, I.; Farella, N.; Silva, E. J.; Dezencourt, J.; Souza Passos, C. J.; Guimarães, J. R. D.; Mergler, D.; Amorim, M.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *223*, 1.
- Aula, I.; Braunsweiller, H.; Leino, T.; Malin, I.; Porvari, P.; Hatanaka, T.; Lodenius, M.; Juras, A. Em *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*; Watras, C. J.; Huckabee, J. W., eds.; Lewis Publishers: Boca Raton, 1994, p. 21-40.
- Leckler, P. J.; Miller, J. M.; Lacerda, L. D.; Vinson, D.; Bonzongo, J-C.; Lyons, W. B.; Warwick, J. J.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 87.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 1079.