



**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO.  
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CÂMARAS PARA MEDIÇÃO DE FLUXOS DE  
MERCÚRIO GASOSO DISSOLVIDO NA INTERFACE ÁGUA / ATMOSFERA EM  
LAGOS DA BACIA DO RIO NEGRO - AM

Leonardo Augusto Silvestre Silva

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na Área de Concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientador: Pedro Sérgio Fadini

Co-orientador: José Roberto Guimarães

Campinas, SP  
AGOSTO / 2006

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

Si38o Silva, Leonardo Augusto Silvestre  
Otimização e aplicação de câmaras para medição de fluxos de mercúrio gasoso dissolvido na interface água/atmosfera em lagos da bacia do Rio Negro-AM / Leonardo Augusto Silvestre Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientadores: Pedro Sérgio Fadini, José Roberto Guimarães.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Medidores de fluxo. 2. Mercúrio. 3. Resíduos de mercúrio. 4. Negro, Rio (AM). I. Fadini, Pedro Sérgio. II. Guimarães, José Roberto. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. IV. Título.

Título em Inglês: Development, validation and application of chambers for mercury fluxes determinations in the water/atmosphere interface over lakes in the Negro River Basin – Amazon region - Brazil

Palavras-chave em Inglês: Flow measurements, Mercury, Mercury wastes, Negro, Rio (AM)

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Wagner Alves Carvalho, Edson Aparecido Abdul Nour

Data da defesa: 31/08/2006

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

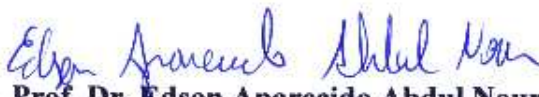
OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CÂMARAS PARA MEDIÇÃO DE FLUXOS DE  
MERCÚRIO GASOSO DISSOLVIDO NA INTERFACE ÁGUA / ATMOSFERA EM  
LAGOS DA BACIA DO RIO NEGRO - AM

**Leonardo Augusto Silvestre Silva**

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



**Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini**  
**Presidente e Orientador(a)/FEC-UNICAMP**



**Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour**  
**FEC-UNICAMP**



**Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho**  
**PUC-CAMPINAS**

Campinas, 31 de Agosto de 2006

**A meu pai João, a minha mãe Lurdes,  
Lucila, Roberta e Ana Lúcia dedico este trabalho.**

## **Agradecimentos**

Ao Pedro, pela amizade e orientação.

Ao Prof. Wilson Jardim pela oportunidade concedida.

Ao Prof. Tuca pela co-orientação e incentivos.

Ao amigos do LQA – Unicamp: Gilmar, Márcia, Gabriela, Paula e Prof(a). Dra. Anne Helene Fostier pelas orientações.

Aos amigos do IQ – Unesp, Prof. Dr. Júlio César Rocha e André Rosa.

Aos membros da banca de qualificação pela atenção e sugestões.

Ao Programa de Pós-graduação da FEC-Unicamp em especial a Paula.

A FAPESP projeto temático n. 2000/13517-1.

## RESUMO

Neste trabalho, o objetivo principal foi a construção e otimização de câmaras visando a quantificação dos fluxos de mercúrio dissolvido gasoso (MDG), na interface água / atmosfera em lagos da Bacia Hidrográfica do Rio Negro – AM. Foram realizados trabalhos de campo utilizando-se câmaras construídas em acrílico incolor nos quais foram determinadas as concentrações de mercúrio na atmosfera externa e interna da câmara. O ar foi bombeado através de colunas preenchidas com areia de quartzo recoberta com ouro, capazes de pré-concentrar o MDG por amalgamação. A quantificação do mercúrio foi realizada empregando-se a técnica de Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS), em um equipamento operando embarcado. Em campanha realizada no mês de Janeiro de 2003, os fluxos de MDG registrados no Lago Araçá (águas brancas) foram, em  $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ : -20,68; + 8,16 e - 0,54 em períodos sem incidência de luz, e + 29,54 ; + 32,72 em períodos iluminados. Já no Lago Iara (águas negras), os valores encontrados para MDG em períodos sem incidência de luz foram: + 28,77; + 19,00 ; + 22,35, assim como + 5,39 e - 4,85 em períodos iluminados. Os resultados sugerem que os fluxos de MDG nos lagos da Bacia do Rio Negro seguem a tendência de serem invasivos para períodos não iluminados e evasivos para períodos iluminados em águas brancas, mas evasivos para períodos não iluminados e invasivos para períodos iluminados em águas negras.

Palavras-chave: mercúrio dissolvido gasoso, câmaras de fluxo, bacia do Rio Negro.

## ABSTRACT

The scope of this work was the construction and optimization of fluxes chambers for the determination of dissolved gaseous mercury (DGM) in the water atmosphere interface, in lakes belonging to the Negro River basin – AM. Field work was carried out using a plexiglass flux chambers for the determination of inner and outer atmospheric gaseous mercury. The air was pumped through quartz gold-sand columns, pre-concentrating the DGM by amalgamation. The mercury quantification was carried out by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (CVAFS), using equipment on boat. In the sampling period of January 2003, the DGM fluxes measured in Araçá Lake (white waters) were -20.68, + 8.16 and - 0.54  $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , during a period without light incidence, and + 29.54, + 32.72 under light incidence. In the lara Lake (black waters), the DGM fluxes were + 28.77, 19.00 and 22.35 without light incidence, and + 5.39, - 4.85 in light periods. The results suggest that DGM fluxes in white water lakes show an invasive behaviour in no light periods, as well as an evasive behaviour in light periods. However, the behaviour of DGM fluxes is opposite in black waters.

Keywords: dissolved gaseous mercury, fluxes chambers, Negro River basin.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura nº	Título	pág.
4.1	Câmara de fluxo.....	10
5.1	Câmara operando com duas colunas de ouro nas entradas, o que ocasionava uma pressão negativa no seu interior e conseqüente afundamento em cerca de 30 minutos.....	13
5.2	Câmara para medição de fluxos de MDG, instalada sob o sol, no Lago Iara – AM, Janeiro, 2002.....	14
5.3	Detalhe da condensação no interior da câmara para medição de fluxos de MDG, instalada sob o sol, no Lago Iara AM, Janeiro, 2002.....	14
5.4	Montagem de um sistema com vazão de 5 L min <sup>-1</sup> , utilizando um compressor de nebulização doméstica alimentado por uma bateria chumbo/ácido de 12 volts DC, acoplada a um inversor DC / AC.....	15
5.5	Vista do sistema de coleta acoplado a câmara de medição de fluxo de MDG.....	16
5.6	Curva analítica construída pela injeção de vapor saturado de mercúrio em fluxo de argônio de 5 L min <sup>-1</sup> , com amalgamação em coluna.....	17
5.7	Curva analítica construída pela injeção de vapor saturado de mercúrio em fluxo de argônio de 400 mL min <sup>-1</sup> , com amalgamação em coluna preenchida com areia recoberta com ouro.....	18
5.8	Montagem da derivação de vazão 0,4 L min <sup>-1</sup> a partir da linha da linha de aspiração com vazão de 5 L min <sup>-1</sup> .....	19
5.9	Montagem do sistema de calibração para o equipamento de CVAFS Brooks Rand Modelo III.....	21
5.10	Curva analítica obtida após injeção de massa de Hg conhecida considerando sinal analítico por unidade de altura.....	23
5.11	Curva analítica obtida após injeção de massa de Hg conhecida	



	considerando sinal analítico por unidade de área.....	24
5.12	Coluna de amostragem composta por coluna de vidro preenchida com areia de quartzo recoberta por ouro compactada por lã de vidro em teste de aplicação em campo realizado no campus da PUC-Campinas durante o ano de 2002.....	27
5.13	Correlação obtida após injeções de quantidades conhecidas de Hg com compactação mínima da coluna de areia de quartzo recoberta por ouro pela lã de vidro, a fim de garantir a conformação exigida para análise como mostra a Figura 5.12.....	28
5.14	Correlação obtida após maior compactação pela lã de vidro da mesma coluna utilizada nos testes da Figura 5.13.....	29
5.15	Correlação obtida após repetição do teste ilustrado na Figura 5.14 sem alteração de compactação da coluna pela lã de vidro.....	29
5.16	Tendência de fluxo observada durante a primeira campanha realizada em Janeiro / 2002 no Lago Iara-AM para câmaras operando simultaneamente.....	33
5.17	Representação do fluxo de MDG estimado em Janeiro / 1999, pela Lei de Fick, no Lago Iara. Os valores numéricos no interior da figura representam a intensidade luminosa em $\text{mW cm}^{-2}$ medida em 365 nm.....	34
5.18	Tendência de fluxos observados durante a segunda campanha realizada no Lago Iara-AM em Janeiro / 2003.....	37
5.19	Modelo para competição entre oxidação pelo $\text{H}_2\text{O}_2$ e redução pela matéria orgânica lábil adaptado de Driscoll <i>et al</i> , 2004.....	38
5.20	Tendência de fluxos de MDG medidos no Lago Araçá-AM durante a campanha realizada em Janeiro de 2002 com duas câmaras operando simultaneamente.....	40
5.21	Tendência de fluxos de MDG medidos no Lago Araçá-AM durante a campanha realizada em Janeiro de 2003.....	40
5.22	Representação do fluxo de MDG medido em Janeiro / Fevereiro de 1999, no Lago Araçá.....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela nº	Título	pág.
1.1	Emissões de mercúrio na região amazônica.....	2
3.1	Concentração de mercúrio total em sistemas lacustres.....	6
5.1	Sinais obtidos em injeções realizadas em triplicata para uma mesma massa de Hg e que demonstram baixa repetibilidade dos dados gerados.....	20
5.2	Avaliação de repetibilidade para injeções de mesma massa de Hg alternando tempo de resfriamento da coluna.....	22
5.3	Resultados de estudo comparativo entre a correlação de sinais obtidos por unidade de altura entre pontos de mesma massa de Hg com variação da vazão do gás de arraste (Ar).....	25
5.4	Resultados comparativos entre correlações obtidas variando do Modelo I para o Modelo III do equipamento de CVAFS Brooks Rand.....	26
5.5	Concentrações de Hg atmosférico medidas no Campus I da PUC – Campinas.....	30
5.6	Resultados típicos de fluxo de MDG medidos no campus da PUC – Campinas.....	31
5.7	Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso determinados com auxílio de câmara, no Lago Iara (águas pretas) em Janeiro / 2002.....	32
5.8	Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso determinados com auxílio de câmara, no Lago Iara (águas pretas) em Janeiro / 2003.....	36
5.9	Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso determinados com auxílio de câmara, no Lago Araçá em Janeiro / Fevereiro 2002.....	39
5.10	Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso medidos com auxílio de	39

	câmara de fluxo, no Lago Araçá em Janeiro 2003.....	
5.11	Comparação entre fluxos de MDG obtidos com câmaras de fluxo e estimados pela Lei de Fick. Medições simultâneas em águas pretas.....	43
5.12	Comparação entre fluxos de MDG obtidos com câmaras de fluxo e estimados pela Lei de Fick. Medições simultâneas em águas brancas.....	43

## SUMÁRIO

Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de ilustrações.....	viii
Lista de tabelas.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
4 MATERIAIS E MÉTODO.....	10
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
6 CONCLUSÃO.....	44
7 REFERÊNCIAS.....	45

# 1 INTRODUÇÃO

O interesse no comportamento biogeoquímico do mercúrio se deve aos aspectos relacionados à toxicidade do metal e suas características de biomagnificação, transformação e transporte no ambiente natural (LEVIN *et al*, 2000).

O mercúrio dissolvido gasoso (MDG), espécie mercurial passível de ser amalgamada em ouro, tem sido cada vez mais estudado em diferentes partes do mundo tais como: lagos árticos (AMYOT, LEAN, MIERLE, 1997), Everglades, no estado da Flórida (ZHANG, LINDBERG, 2000), em diferentes águas costeiras, como no Golfo do México (AMYOT, GILL, MOREL, 1997), mar do Norte (LISS, COSTA, 1999), Mar Mediterrâneo (FERRARA *et al*, 2000) e litoral da Suécia (LINDQVIST *et al*, 2000).

Em comparação com outros metais potencialmente tóxicos, uma das particularidades do mercúrio é a sua grande capacidade de recirculação no ambiente via atmosfera. O mercúrio presente em solos, águas e superfícies de vegetais pode ser remobilizado se as espécies oxidadas de mercúrio forem reduzidas a Hg(0), por processos químicos, fotoquímicos e / ou biológicos (SCHROEDER, MUNTHE, 1998).

Fadini (1999), ressalta que os mecanismos de remoção do mercúrio da atmosfera, com subsequente deposição na superfície terrestre, envolvem vários processos químicos relacionados com a transformação do mercúrio metálico em Hg<sup>2+</sup>, bem como a forma física destas espécies (gasosa, particulada, dissolvida ou adsorvida). Segundo Mason, Morel e Hemond (1995), o Hg(0) é de grande importância no ciclo deste metal, uma vez que esta espécie representa aproximadamente 98% do mercúrio atmosférico.

A emissão de mercúrio durante a última corrida do ouro, a partir do início da década de 1970 e que durou cerca de 30 anos, pode ter causado a emissão de 2000 a 3000 toneladas de Hg para a atmosfera (MALM, 1998).

Para a Bacia do Rio Negro-AM, em especial, o interesse em descrever o ciclo biogeoquímico do metal, decorre do fato de que, apesar da contaminação de peixes e populações ribeirinhas por mercúrio estar historicamente associadas ao lançamento antrópico de mercúrio em garimpos, Fadini e Jardim (2001) observaram que tal fato não é verdadeiro para esta região, onde os garimpos são escassos e duramente combatidos pela Polícia Federal Brasileira.

Sabe-se hoje que, segundo estudos conduzidos por Fadini e Jardim (2000), mecanismos de foto-oxidação de mercúrio ocorrem nas águas negras da Bacia do Rio Negro, embora historicamente a literatura aponte para a matéria orgânica promovendo a redução do Hg(II) para Hg(0) (LISS, COSTA, 1999).

Desse modo, destaca-se que mecanismos foto-oxidativos e / ou redutivos devem ser considerados em avaliações de origem e destino do mercúrio em corpos aquáticos.

Ainda a despeito da importância das espécies mercuriais gasosas, ressalta-se que são escassos os dados a respeito de fluxos de mercúrio na interface água / atmosfera para a Bacia do Rio Negro – AM. A Tabela 1.1 apresenta dados compilados em Fadini (1999) sobre emissões de mercúrio na região amazônica.

Tabela 1.1 – Emissões de mercúrio na região amazônica

Local	Emissão	Natureza da emissão	Referência
Região Amazônica	2000 a 3000 ton	Mineração de ouro nos últimos 30 anos	MALM, 1998
Bacia do Rio Amazonas	96 a 128 ton ano <sup>-1</sup>	Mineração de ouro	PFEIFFER, LACERDA, 1998

Destaca-se também que conferências como a “*Mercury as a Global Pollutant*” iniciada em 1990 e que em 2004 teve apresentado o trabalho denominado “*Comparison between flux chambers and Fick’s law for dissolved gaseous mercury determinations in the water atmosphere interface*” (FADINI *et al*, 2004) publicando dados deste trabalho,

concentram os principais focos de discussão: na poluição causada pelo mercúrio, transporte atmosférico, química e deposição, sistemas aquáticos e ciclagem biogeoquímica, sítios contaminados e remediação aspectos da saúde pública e desenvolvimento analítico e que, todas essas áreas, necessariamente encontram um elo com a questão do desenvolvimento analítico, no aspecto da garantia e controle de qualidade.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo a otimização e aplicação de câmaras para a quantificação de fluxos de mercúrio dissolvido gasoso, na interface água / atmosfera em lagos da Bacia do Rio Negro – AM.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos são:

- (a) colocar em operação um sistema de câmaras para quantificação de fluxos de MDG na interface água / atmosfera;
- (b) quantificar fluxos de MDG em lagos da Bacia do Rio Negro – AM.
- (c) comparar valores de fluxo de MDG medidos com câmaras com outros estimados pela Lei de Fick;
- (d) Avaliar a retenção / evasão do metal em corpos aquáticos lacustres de águas brancas e pretas;



### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Existe hoje uma preocupação mundial em compreender-se o ciclo biogeoquímico do mercúrio, em função de suas características de poluente global, com possibilidade de transporte à longa distância e capacidade de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. A magnitude de tal biomagnificação pode ser denotada pelo fato de que em algumas águas, com concentração total de mercúrio da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  podem existir peixes com concentrações do metal da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Tal comportamento do mercúrio pode levar a contaminações significativas de populações que têm nos peixes, o principal componente de sua dieta alimentar, conforme mostram estudos de Barbosa, Garcia e Souza (1997), Barbosa e Dorea (1998) e Barbosa, Silva e Dorea (1998).

Embora no Brasil a contaminação de peixes e populações humanas por mercúrio tenha estado, historicamente, associada ao lançamento antrópico deste metal em garimpos, recentemente se observou que tal fato não é verdadeiro para a Bacia do Rio Negro - AM, uma região onde os garimpos são escassos e duramente combatidos pela Polícia Federal Brasileira. Nessa região, Fadini e Jardim (2001) encontraram concentrações de mercúrio nas águas de lagos, rios, precipitação atmosférica total e solos, como mostrado na Tabela 3.1, que podem ser consideradas elevadas frente a qualquer região não impactada do planeta.

Tabela 3.1 - Concentração de mercúrio total em sistemas lacustres.

Local	Hg (ng L <sup>-1</sup> )	Referência
Lago Maependi	7,0	FADINI, 1999
Lago Iara	6,4	FADINI, 1999
Lago Araça	5,2	FADINI, 1999
Lago Tupé	7,0	FADINI, 1999
Lago Nazaré	7,6	FADINI, 1999
Lagos não contaminados, EUA	0,2 -2	DRISCOLL <i>et al</i> , 1994
Lagos contaminados, EUA	6 - 10	ZILLIOUX, PORCELLE, BENOIT, 1993
Lagos Urbanos, EUA	1,7	DRISCOLL <i>et al</i> , 1994

Em comparação com outros metais potencialmente tóxicos, uma das particularidades do mercúrio diz respeito a sua grande capacidade de recirculação no ambiente via atmosfera. O mercúrio presente em solos, águas e superfícies de vegetais, pode ser remobilizado se as espécies oxidadas de mercúrio forem reduzidas a Hg(0), por processos químicos, fotoquímicos e / ou biológicos (SCHROEDER, MUNTHE, 1998).

Fadini (1999) ressalta que para mecanismos de remoção do mercúrio da atmosfera, com subsequente deposição na superfície terrestre, vários processos químicos estão relacionados com a transformação do mercúrio metálico em íon Hg<sup>2+</sup>, bem como com a forma física destas espécies (gasosa, particulada, dissolvida ou adsorvida).

O comportamento redox do mercúrio é um fator determinante do tempo de residência desse metal em corpos aquáticos e apresenta uma implicação direta nos mecanismos de contaminação da cadeia alimentar, uma vez que a formação de Hg(0) pode modificar o destino final do mercúrio na coluna d'água, pela volatilização e transporte deste, dificultando sua acumulação na cadeia alimentar, em processos que

podem ser induzidos pela luz solar (BROSSET, 1987, NRIAGU, 1994, SELLERS *et al*, 1996, AMYOT, LEAN, MIERLE, 1997, AMYOT, GILL, MOREL, 1997, AMYOT *et al*, 1997).

Tais fluxos se referem à movimentação das espécies voláteis na interface água / atmosfera, com predominância da espécie Hg(0) e traços de dimetil mercúrio e cloreto de monometil mercúrio. Essa fração volátil é definida operacionalmente como aquela passível de amalgamação em ouro e chamada de mercúrio dissolvido gasoso (MDG).

Aymot *et al* (1994), comprovaram que a radiação solar tem um efeito direto sobre a produção de mercúrio dissolvido gasoso em ambientes aquáticos, sendo que esta produção é principalmente determinada por processos biológicos e fotoquímicos induzidos predominantemente pela luz visível e radiação UVA (320 a 400 nm). Fadini (1999) faz a observação de que a radiação UVB (280 a 320 nm) foi atribuída a menos do que 25 % da emissão de mercúrio.

O único estudo conduzido até o presente momento sobre fluxos de MDG na Bacia do Rio Negro realizado por Fadini e Jardim (2000), foi realizado com base na Lei de Fick e utilização do então denominado modelo de troca gasosa de filme, do inglês "*thin film gas exchange model*" (LISS, SLATER, 1974, VANDAL, MASON, FITZGERALD, 1991, FITZGERALD, MASON, VANDAL, 1991), o que propiciou uma estimativa dos fluxos de MDG e não a sua medição direta. Frente à relevância do entendimento dos mecanismos envolvidos na evasão ou invasão de mercúrio nos corpos aquáticos, apresenta-se este trabalho, onde foram utilizadas câmaras para a medição de fluxos de mercúrio gasoso na interface água / atmosfera. Tal trabalho foi conduzido com base em outros prévios, de Kim e Lindberg (1995) e Ferrara e Mazzolai (1998) visando uma aplicação "*in situ*", com sistema de detecção de mercúrio por Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS), operando embarcado.

A respeito do método analítico empregado para medições apresentadas neste trabalho, um breve histórico aponta que os métodos colorimétricos e espectrofotométricos foram mais usados no passado para se determinar mercúrio mas, devido à baixa sensibilidade e problemas de contaminação, perda de analito e necessidade de se determinar Hg ao nível de traço em amostras ambientais e biológicas, houve a necessidade do desenvolvimento de novos métodos (FADINI, 1999).

Segundo Morita, Tanaka e Shimomura (1995) a técnica de CVAFS propicia limites de detecção muito menores do que a determinação por CVAAS, Espectrometria de Absorção Atômica de Vapor Frio.

Dentre algumas modificações aplicadas a estes sistemas é possível citar trabalhos no sentido de aumentar a sensibilidade do método, rapidez de análise, reprodutibilidade e análise por injeção em fluxo (CORNS *et al*, 1991, LIANG, BLOOM, 1993, PASQUINI, JARDIM, FARIA, 1998, TERMMERMAN, DUNAREY, DAMS, 1985, ZACHARIADIS, STRAITS, 1991, WINFFIELD *et al*, 1994, CANELA, JARDIM, 1997, ANDRADE *et al*, 1983).

Os fluxos de mercúrio dissolvido gasoso (MDG), podem ser estimados usando a expressão apresentada na equação 3.1, que é derivada modelo de troca gasosa de filme (LISS, SLATER, 1974, VANDAL, MASON, FITZGERALD, 1991, FITZGERALD, MASON, VANDAL, 1991).

$$F = - K (C_{atm} \cdot H^{-1} - C_{\text{água}}) \quad (3.1)$$

sendo, F o fluxo de mercúrio gasoso. Será (-) se em direção à água, também chamado de fluxo invasivo, ou (+), se em direção à atmosfera, também chamado de evasivo; K é a velocidade de transferência;  $C_{atm}$  é a concentração de mercúrio na atmosfera e  $C_{\text{água}}$  é a concentração de MDG na superfície da água; H é a constante de Henry adimensional,

calculada pela linearização dos valores de solubilidade do mercúrio metálico em função da temperatura (SANEMASA, 1975) de acordo com a equação 3.2.

$$\log H = - 1002(1/T) + 2,866 \quad (3.2)$$

Uma vez estabelecida a constante de Henry para uma determinada temperatura, pode-se calcular por meio da equação 3.3. a concentração de mercúrio que propicia o equilíbrio entre as concentrações no ar e na água.

$$H = C_{\text{água}} (\text{equilíbrio}) / C_{\text{atm}} \quad (3.3)$$

Tal dado permite por sua vez que se estabeleça o grau de saturação das águas, fornecido pela equação 3.4.

$$S = [ C_{\text{água}} (\text{medida}) / C_{\text{água}} (\text{saturação}) ] \times 100 \% \quad (3.4)$$

A formação / evasão de Hg(0) representa o principal mecanismo limitante da disponibilidade de mercúrio em processos que levam à sua bioacumulação (NRIAGU, 1994). Neste contexto, grandes massas de água podem funcionar como vetores de mobilização de mercúrio, onde o fluxo no sentido água / atmosfera se apresenta não só como controlador de biodisponibilidade interno do reservatório, mas também de transporte inter-reservatórios.

A luz pode alterar de maneira drástica a especiação (e, conseqüentemente, a toxicidade) de metais em águas naturais, especialmente aquelas ricas em matéria orgânica (ZAFIRIOU *et al*, 1984, JARDIM, SOLDA, GIMENEZ, 1986, JARDIM, CAMPOS, 1988). Sabe-se que lagos com águas escuras, ricas em compostos húmicos, freqüentemente são subsaturadas com relação ao oxigênio dissolvido em suas camadas superficiais, sendo isto amplamente observado na bacia do Rio Negro. No presente trabalho, foram comparados valores de fluxo de MDG medidos com câmaras, com aqueles estimados pela Lei de Fick.

## 4 MATERIAIS E MÉTODO

Para a quantificação dos fluxos foram utilizadas câmaras confeccionadas em acrílico incolor, de modo a permitir ao máximo a entrada de luz e, desse modo, minimizar interferências sobre processos fotoquímicos envolvidos na geração de espécies mercuriais gasosas. Foram determinadas as concentrações de mercúrio na atmosfera externa e interna da câmara, por meio de bombeamento de ar através de colunas preenchidas com areia de quartzo recoberta com ouro, marca Brooks Rand<sup>®</sup>. Foram utilizadas duas câmaras com dimensões de 22 x 20 x 60 cm conforme descrito por Ferrara e Mazzolai (1998) e ilustrado na Figura 4.1.

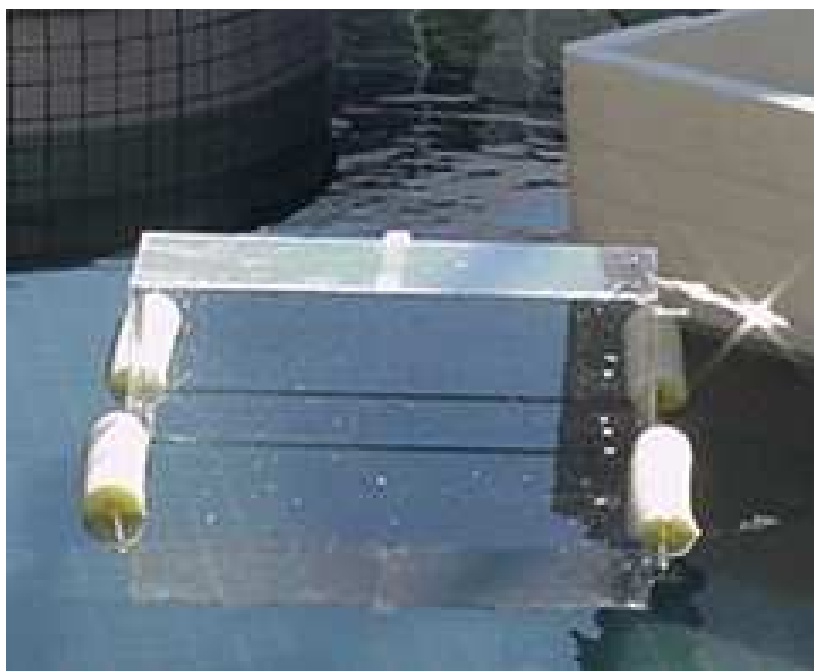


Figura 4.1 – Câmara de fluxo.

As câmaras apresentam duas aberturas em cada um de seus lados. Durante os trabalhos de campo, um dos pares de abertura com diâmetro de 10 mm permanece aberto, enquanto que do outro lado é acoplado um sistema de renovação de ar afluyente à câmara, com vazão da ordem de  $5 \text{ L min}^{-1}$ , possibilitando um número aproximado de 192 renovações de ar. Por meio de uma derivação na linha de renovação de ar, amostragens são feitas por um sistema constituído de um recipiente com cal sodada,

seguido de uma coluna contendo areia de quartzo recoberta por ouro, ligada a um medidor de vazão, que por sua vez está ligado a uma bomba de sucção de ar (Hagen Battery Air Pump), alimentada por duas baterias descartáveis, tamanho “D” de 1,5 volts. Vazões típicas de 0,4 a 0,6 L min<sup>-1</sup> foram observadas para as amostragens. Cada coleta durou uma média de 6 a 8 horas, totalizando um volume mínimo de amostragem de 144 L e máximo de 288 L de ar de dentro da câmara. A utilização de baterias do tipo alcalina garantiu a operação das bombas por mais de 16 horas sem alteração da vazão.

Um sistema similar amostrando diretamente o ar atmosférico, foi operado ao mesmo tempo, de modo a permitir a determinação de mercúrio na atmosfera externa da câmara.

O mercúrio amalgamado no ar efluente das câmaras foi quantificado pela técnica de Fluorescência Atômica do Vapor Frio, em um equipamento marca Brooks Rand® Modelo III, instalado em uma embarcação de apoio, de 23 metros de comprimento, equipada com dois grupos de geradores de energia com potência de 6 KVA, ligados a um estabilizador de 2 KVA.

Os fluxos medidos com auxílio de câmara são calculados, segundo a equação 4.1:

$$F = \frac{(C_i - C_e) \times Q}{A} \quad (4.1)$$

sendo F = fluxo ( pmol / m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>); C<sub>i</sub> e C<sub>e</sub> = concentração de MDG na atmosfera interna e externa da câmara, respectivamente ( pmol m<sup>-3</sup> ); Q = vazão de ar através da câmara (m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>); A = área da câmara ( m<sup>2</sup> ).

Foram realizadas, também a bordo, determinações de peróxido, em águas brancas e negras, com auxílio de um espectrofotômetro marca Femto, modelo 600, feito sob encomenda para operar com alimentação 12 volts DC, com cubeta de 10 cm,

utilizando DPD (N, N – dietil – p – fenilenodiamina) e peroxidase (BADER, SIURZENEGGER, HOIGNE, 1988).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A opção pelo trabalho com câmara aberta, foi definida em função de que testes preliminares mostravam que, quando colunas de ouro eram instaladas nas entradas da câmara de modo a livrar o ar afluente de Hg, estabelecia-se uma pressão negativa no interior da mesma, ocasionando o seu afundamento e interferindo nos mecanismos de troca gasosa na interface água / atmosfera. Na Figura 5.1 é possível observar a câmara afundada após 30 minutos de amostragem.



Figura 5.1 – Câmara operando com duas colunas de ouro nas entradas, o que ocasionou uma pressão negativa no seu interior e conseqüente afundamento em cerca de 30 minutos.

Avaliações de campo também mostraram que, uma vez retiradas as colunas de ouro das duas aberturas de entrada do ar, não seria necessário modificar a disposição ou a quantidade de aberturas disponíveis, uma vez que assim não se estabeleceu mais uma pressão negativa no interior da câmara.

Outro problema constante nos trabalhos de campo foi a forte condensação de vapores de água na parte interna das paredes da câmara, como mostram as Figuras 5.2 e 5.3, em função das altas temperaturas observadas na região amazônica.



Figura 5.2 – Câmera para medição de fluxos de MDG, instalada sob o sol, no Lago Iara – AM, Janeiro, 2002.



Figura 5.3 – Detalhe da condensação no interior da câmara para medição de fluxos de MDG, instalada sob o sol, no Lago Iara AM, Janeiro, 2002.

Para evitar que a água condensada nas paredes internas da câmara pudesse atingir a coluna com areia de quartzo recoberta com ouro, utilizou-se um pequeno frasco tipo coletor universal contendo cal sodada para a retenção da umidade.

O frasco coletor universal foi colocado imediatamente antes da coluna de amostragem e continha 60 g de cal sodada. Avaliações realizadas no campus da PUC-Campinas mostraram que após 5 h de coleta o aumento médio no valor da massa de cal sodada que preenchia o frasco coletor foi da ordem de 1,5 %, ficando a coluna sem umidade.

Na tentativa de aumentar o número de renovações do volume de ar da câmara e minimizar a condensação interna, também foi desenvolvido um sistema bombeador constituído de uma bateria de 45 Ah (Marca Carrefour), um inversor DC / AC (Lark 600 VA), um pequeno compressor (Inalex Nevoni), comumente encontrado em equipamentos para nebulização doméstica, com vazão de ar de aproximadamente 5 L min<sup>-1</sup> e uma ventoinha para a refrigeração do motor do compressor como mostra a Figura 5.4.



Figura 5.4 – Montagem de um sistema com vazão de 5 L min<sup>-1</sup>, utilizando um compressor de nebulização doméstica alimentado por uma bateria chumbo / ácido de 12 volts DC, acoplada a um inversor DC / AC.

Na Figura 5.5 pode ser vista a disposição adotada em campo onde o sistema de bombeamento de ar com vazão de  $5 \text{ L min}^{-1}$  é instalado dentro de uma caixa de isopor de 100 L disposto ao lado da câmara de medição de fluxo.



Figura 5.5 – Sistema de coleta acoplado a câmara de medição de fluxo de MDG, CEATEC, PUC-Campinas, Março, 2002.

Para esta proposta foram detectados dois fatores limitantes. O primeiro fator é referente à grande quantidade de energia que o sistema consome, uma vez que a adaptação do inversor para a transformação de corrente contínua em corrente alternada que liga e mantém o motor funcionando, propicia uma autonomia de apenas 2 h para a bateria.

Trabalhos posteriores conseguiram, por meio de modificações realizadas em bombas de aquário (marca Beta, modelo Siliente) e com a utilização de inversores de menor porte, (marca Power Inverter, 100 VA) um aumento na autonomia de trabalho, de 2 para até 48 h.

O segundo fator limitante se refere ao fato de que a utilização de maior vazão de ar,  $5 \text{ L min}^{-1}$ , através das colunas extratoras, não permite que na passagem do vapor de mercúrio pela coluna, esse metal seja retido na forma de amalgama. Pelas Figuras 5.6 e 5.7 nota-se que a taxa de recuperação do mercúrio injetado no sistema com o auxílio de um frasco gerador de vapor saturado de mercúrio (DUMAREY *et al*, 1985) é muito baixa, quando comparada a uma curva para vazão típica de  $0,4 \text{ L min}^{-1}$ .

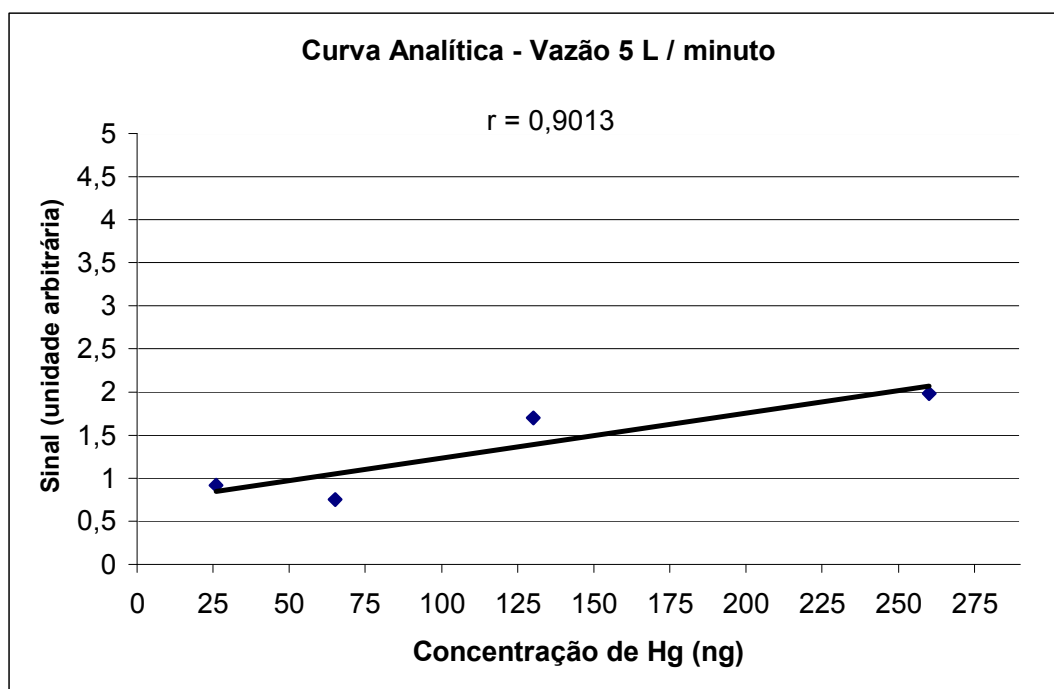


Figura 5.6 – Curva analítica construída pela injeção de vapor saturado de mercúrio em fluxo de argônio de  $5 \text{ L min}^{-1}$ , com amalgamação em coluna preenchida com areia de quartzo recoberta com ouro.

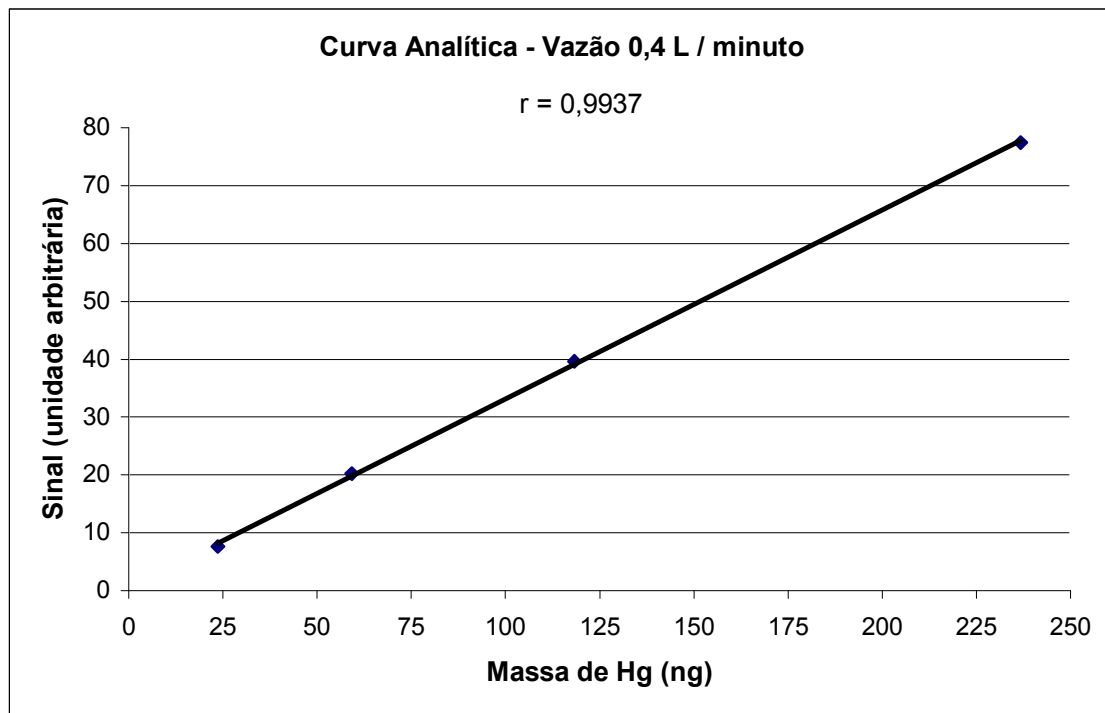


Figura 5.7 – Curva analítica construída pela injeção de vapor saturado de mercúrio em fluxo de argônio de  $400 \text{ mL min}^{-1}$ , com amalgamação em coluna preenchida com areia de quartzo recoberta com ouro.

Para solucionar o problema de amostragem em altas vazões, foi montado um dispositivo que amostra o ar efluente da câmara a uma vazão de  $400 \text{ mL min}^{-1}$ , instalando-se uma derivação da tubulação como mostrado na Figura 5.8. Desse modo, mantém-se uma vazão dentro da câmara da ordem de  $5 \text{ L min}^{-1}$ , minimizando o evento de condensação, aliado a uma amostragem eficiente, demonstrada pelo aumento de aproximadamente 40 vezes na legibilidade do sinal analítico para uma mesma massa de mercúrio injetada no sistema de detecção, e que não ultrapassa a vazão de  $400 \text{ mL min}^{-1}$  na coluna de amalgamação.

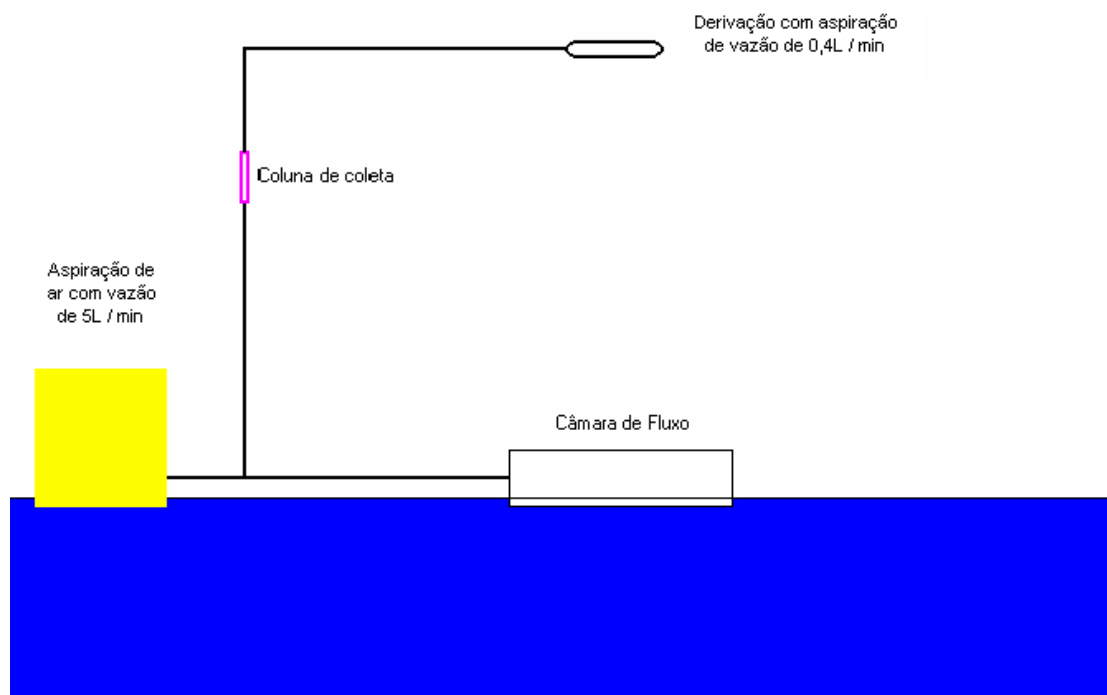


Figura 5.8 – Montagem da derivação de vazão  $0,4 \text{ L min}^{-1}$  a partir da linha da linha de aspiração com vazão de  $5 \text{ L min}^{-1}$ .

Com relação a problemas de fixação, devido a constante movimentação das câmaras e das caixas de isopor que mantinham o sistema de bombeamento de ar flutuando sobre a água, a solução de campo adotada foi amarrar estas estruturas com cordas de nylon. Para o caso de chuva, a própria tampa da caixa de isopor foi adaptada como forma de proteção das partes elétricas que compõem o sistema de recirculação, acrescentando apenas aberturas laterais às caixas a fim de eliminar o calor produzido pelo seu funcionamento, o que poderia a médio e longo prazo causar a sua queima.

Para a quantificação de fluxos de mercúrio foi utilizado um equipamento do tipo Brooks Rand Modelo III. Um problema muito comum durante a otimização do sistema de detecção por meio da técnica de Espectrometria de Fluorescência Atômica de Vapor Frio (CVAFS), foi a baixa repetibilidade dos dados gerados, conforme mostram os dados apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Sinais obtidos em injeções realizadas em triplicata para uma mesma massa de Hg e que demonstram baixa repetibilidade dos dados gerados ( $r = 0,7357$ ).

Hg (pg)	Sinal Analítico	Média	Desvio padrão	Desvio padrão Relativo (%)
	6,027			
25,19	10,323	8,16	2,14	26,22
	8,129			
	38,978			
75,57	23,42	30,29	7,94	26,21
	28,464			
	56,176			
125,95	45,755	57,04	11,74	20,58
	69,195			
	36,611			
151,14	42,401	37,60	4,38	11,64
	33,802			

O sistema de calibração do equipamento desenvolvido no laboratório do CEATEC da PUC-Campinas funcionou com o gás de arraste argônio (Ar), e foi disposto da seguinte forma: primeiramente, uma coluna de cal sodada, a fim de evitar que excessiva umidade chegasse até a segunda coluna, esta preenchida com areia de quartzo recoberta com ouro e utilizada para a eliminação de eventuais traços de Hg. Por fim, por uma terceira coluna, chamada de analítica, que foi fixada ao sistema e acoplada ao equipamento de CVAFS por um tubo de Teflon®. Na Figura 5.9 é ilustrada a montagem do sistema de quantificação.



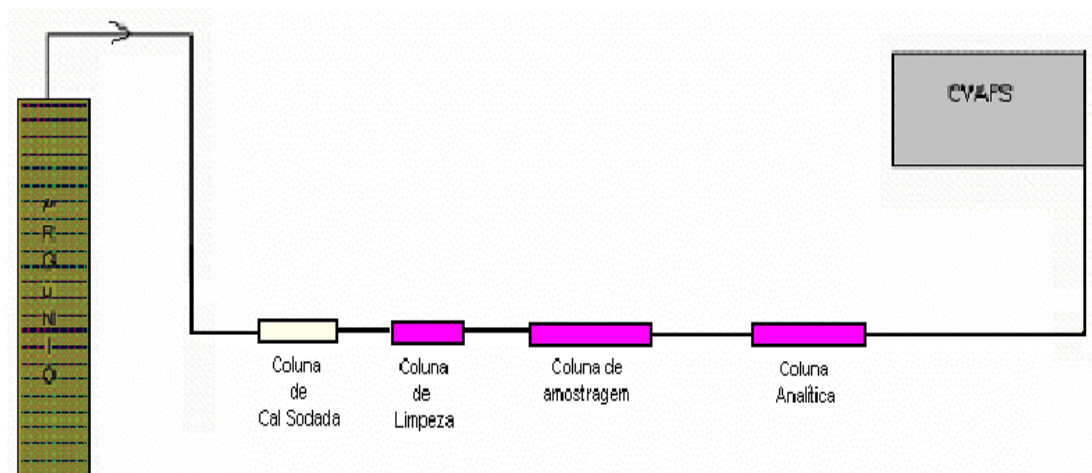


Figura 5.9 – Montagem do sistema de quantificação para o equipamento de CVAFS Brooks Rand Modelo III.

Para a construção das curvas analíticas, foi adotado um sistema com injeção direta na linha do gás de arraste, através de um pequeno pedaço de mangueira de silicone que era instalado antes da coluna analítica. Esta opção foi feita porque através do injetor em T disponível junto à aquisição do equipamento, não foi possível gerar uma boa correlação entre os sinais obtidos e as massas conhecidas de Hg injetadas.

O procedimento analítico foi composto por uma rotina que envolvia a injeção de uma massa conhecida de Hg, com a utilização de uma seringa de 10  $\mu\text{L}$ , seguida de um intervalo de 45 segundos, a fim de permitir que o mercúrio injetado fosse arrastado pelo fluxo de argônio (Ar) e amalgamado na areia de ouro contida na coluna analítica. Posteriormente, o aquecimento, aplicando-se 10 V (AC) a uma espiral de Ni-Cr com resistência de 1,2  $\Omega$ , envolvendo a coluna. Assim, libera-se o vapor de mercúrio a ser quantificado e este é conduzido por arraste até o detector, através de uma tubulação de Teflon. Depois de terminada a leitura no espectrômetro, esperava-se um tempo de esfriamento mínimo de 3 minutos, utilizando-se uma ventoinha posicionada sobre a coluna a fim de trazê-la à temperatura ambiente.

Estas condições foram definidas com base em trabalho prévio proposto por Fadini (1999) sendo que o tempo de resfriamento foi adequado segundo resultados da Tabela 5.2 que destaca valores comparados em diferentes tempos de exposição ao resfriamento, em triplicata. É possível verificar que com um tempo mínimo de 3 minutos de resfriamento da coluna analítica, obtém-se maior repetibilidade dos dados para o equipamento CVAFS Brooks Rand Modelo III.

Tabela 5.2 – Avaliação de repetibilidade para injeções de mesma massa de Hg alternando tempo de resfriamento da coluna, em triplicata.

Hg (pg)	Resfriamento (min)	Sinal Analítico	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
21,5	1,5	17,236	24,55	8,55	34,82
		33,962			
		22,478			
21,5	3	13,774	14,24	1,95	13,69
		16,385			
		12,562			
53,75	1,5	98,549	126,02	44,29	35,14
		177,120			
		102,388			
53,75	3	77,391	82,81	6,01	7,25
		81,764			
		89,289			

Uma segunda tentativa de minimizar os erros nos sinais gerados foi realizando um trabalho comparativo entre quantificações, obtendo-se a altura e a área dos sinais. Neste caso, utilizando um micro-computador portátil e dispondo do software Mercury Guru que acompanha o equipamento Brooks Rand Modelo III.

Como mostrado nas Figuras 5.10 e 5.11, existe uma melhor correlação para leituras obtidas da altura ao invés da área do pico, para sinais referentes a uma mesma

massa de Hg analisada. Estes dados também foram posteriormente confirmados com a utilização de um registrador.

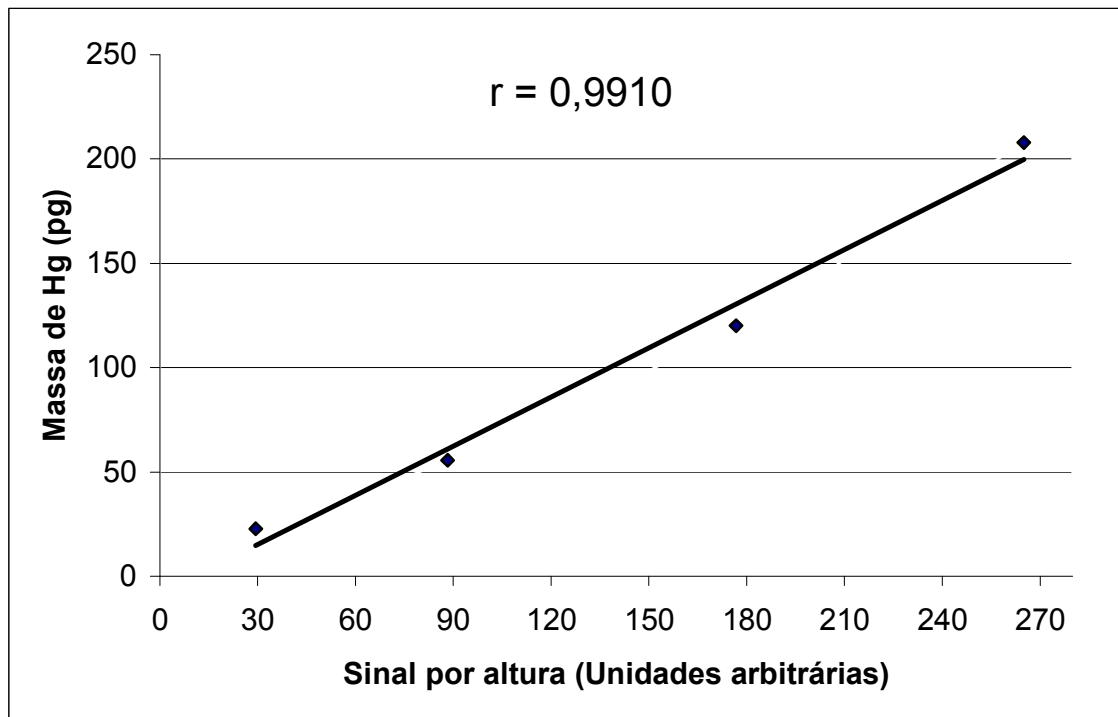


Figura 5.10 – Curva analítica obtida após injeção de massa de Hg conhecida considerando sinal analítico por unidade de altura.

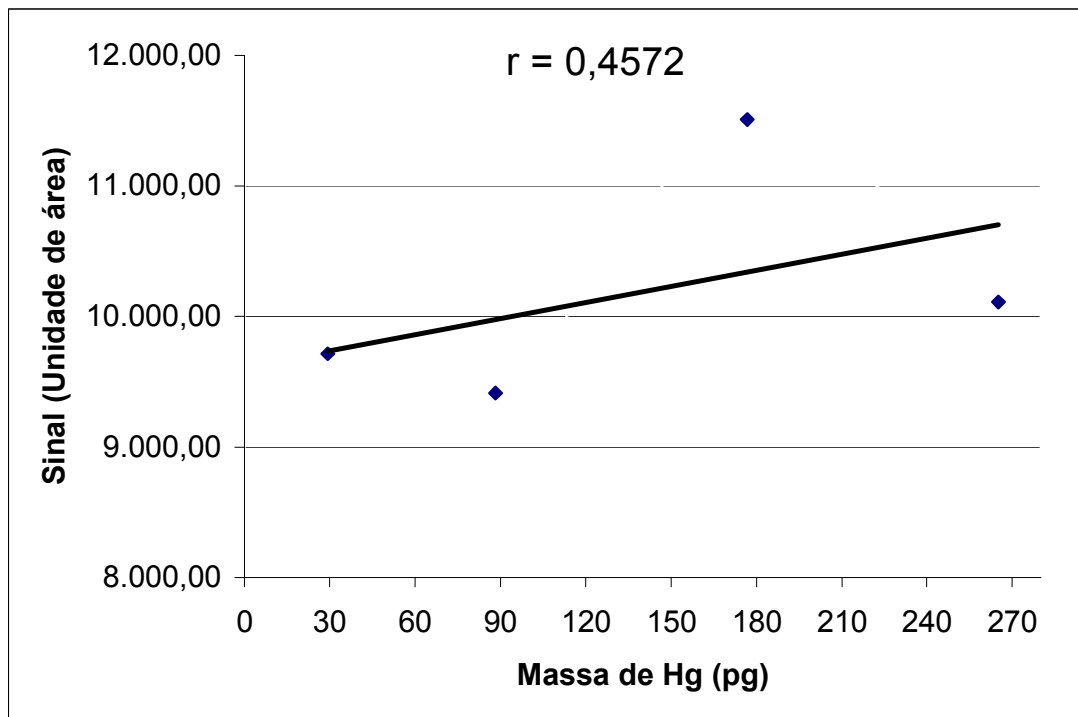


Figura 5.11 – Curva analítica obtida após injeção de massa de Hg conhecida considerando sinal analítico por unidade de área.

Outro trabalho comparativo, realizado durante o processo de otimização do sistema de quantificação, revelou que a precisão era maximizada frente à utilização de uma vazão de argônio de  $75 \text{ mL min}^{-1}$ , como mostra a Tabela 5.3. Para isto foram testadas injeções de massas de Hg conhecidas em vazões típicas de  $115 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $95 \text{ mL min}^{-1}$  e  $75 \text{ mL min}^{-1}$ .

Tabela 5.3 – Resultados de estudo comparativo entre a correlação de sinais obtidos por unidade de altura entre pontos de mesma massa de Hg com variação da vazão do gás de arraste (Ar).

Hg (pg)	Sinal para vazão de Ar (75 mL min <sup>-1</sup> )	Sinal para vazão de Ar (95 mL min <sup>-1</sup> )	Sinal para vazão de Ar (115 mL min <sup>-1</sup> )
25,19	32,886	27,466	29,487
50,38	98,658	52,487	68,422
100,76	177,575	164,51	119,48
151,14	200,382	207,87	132,52
	r = 0,9947	r = 0,9824	r = 0,9555

A construção de uma curva analítica com o equipamento Brooks Rand Modelo I, no Laboratório de Química Ambiental - IQ-UNICAMP, a fim de verificar possíveis variações no sistema de detecção, não demonstrou haver grande diferença entre os coeficientes de correlação obtidos. Na Tabela 5.4 é mostrado o resultado observado quando consideradas duas curvas obtidas por um mesmo operador, utilizando-se o mesmo frasco gerador de vapor saturado de mercúrio, segundo Dumarey *et al* (1985) e o mesmo conjunto de coluna de limpeza e analítica variando do Modelo I para o Modelo III do equipamento de CVAFS Brooks Rand.

Tabela 5.4 – Resultados comparativos entre correlações obtidas variando do Modelo I para o Modelo III do equipamento de CVAFS Brooks Rand.

Hg (pg)	Sinal Modelo I (mV)	Hg (pg)	Sinal Modelo III (Unidades arbitrárias)
15,54	129,54	27,25	17,477
38,85	168,96	68,125	59,554
77,7	278,78	135,25	109,93
155,4	370,21	272,5	189,62
$r = 0,9809$		$r = 0,9932$	

Este trabalho permite observar que, uma vez bem instalados todos os componentes do sistema de quantificação, há pequena variação entre os dois modelos do equipamento, quando comparadas às correlações entre os sinais analíticos.

Um problema comum nos trabalhos de campo, realizados em Campinas e principalmente em lagos da Bacia do Rio Negro-AM, foi a descompactação das colunas de amostragem, detectada visualmente pela deformação de caminhos no preenchimento da coluna ou por perda total do recheio após soltura da lã de vidro. A este fator limitante, está associada uma turbulenta rotina para inserção da coluna de amostragem no sistema de câmaras uma vez que, em campo, esta conta com vários embarques e desembarques para barcos menores, conhecidos regionalmente como voadeiras, seguido de um deslocamento de aproximadamente 15 min por meio de águas muitas vezes muito agitadas até o local de instalação da câmara.

Na segunda campanha realizada em janeiro de 2004, não houve problemas com a quebra ou desconexão de colunas de amostragem devido ao trabalho de otimização das conexões à câmara, onde foram adaptadas pequenas partes de mangueiras de silicone, a fim promover melhor fixação. Porém, o problema de descompactação das

colunas ocorreu em pelo menos três ocasiões e a isso se deve principalmente a dificuldade de operar embarcado.

Uma solução para a descompactação de colunas em amostragens de campo testada durante o ano de 2002, em Campinas, foi uma melhor compactação da areia de quartzo pela lã de vidro dentro da coluna, como ilustrada na Figura 5.12.



Figura 5.12 – Coluna de amostragem composta por coluna de vidro preenchida com areia de quartzo recoberta por ouro compactada por lã de vidro em teste de aplicação em campo realizado no campus da PUC-Campinas durante o ano de 2002.

Segundo mostram as Figuras 5.13, 5.14 e 5.15, foi observado que quanto maior a compactação pela lã de vidro dentro da coluna, obtêm-se menor correlação entre pontos para injeções de mesma massa de Hg. Este resultado é explicado pela diminuição da área total de adsorção e por observada perda de carga, em função de uma diminuição da vazão medida no gás de arraste do Hg pelo sistema de detecção.

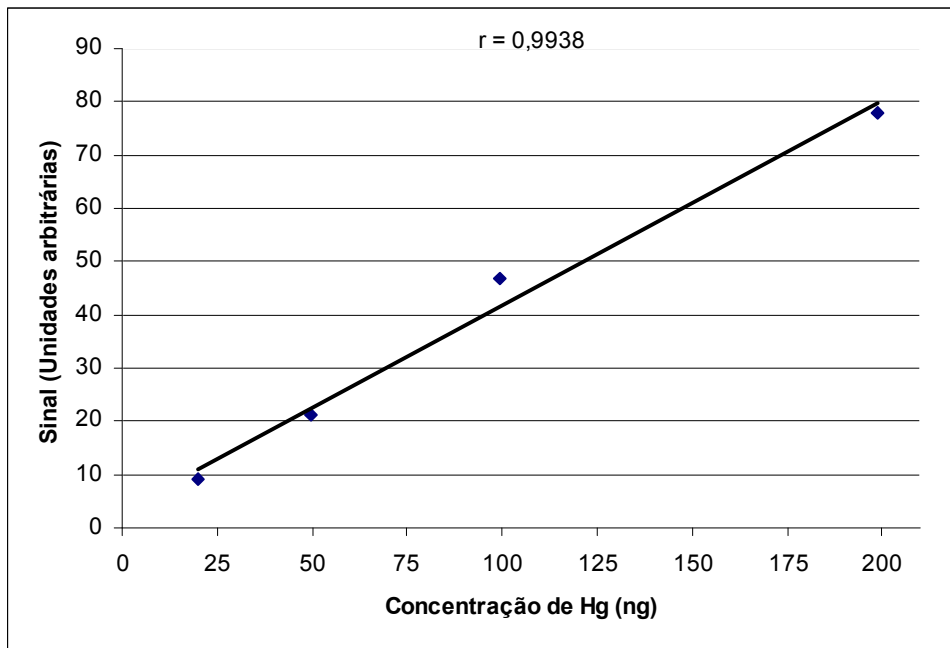


Figura 5.13 – Correlação obtida após injeções de quantidades conhecidas de Hg com compactação mínima da coluna de areia de quartzo recoberta por ouro pela lã de vidro, a fim de garantir a conformação exigida para análise como mostra a Figura 5.12.



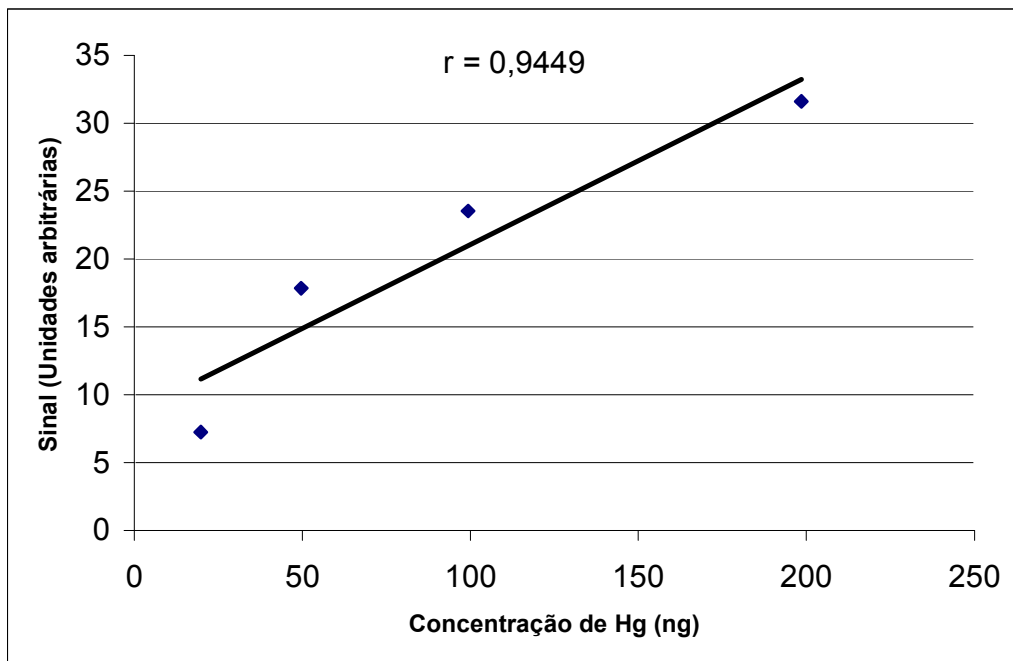


Figura 5.14 - Correlação obtida após maior compactação pela lã de vidro da mesma coluna utilizada nos testes da Figura 5.13.

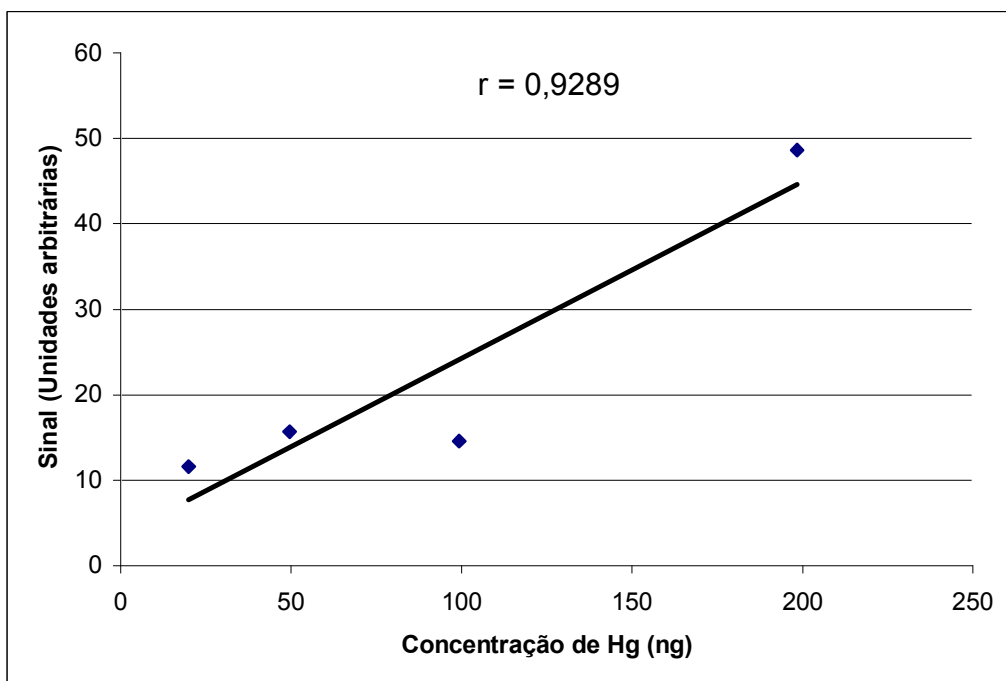


Figura 5.15 - Correlação obtida após repetição do teste ilustrado na Figura 5.14 sem alteração de compactação da coluna pela lã de vidro.

Após o trabalho de otimização do sistema de quantificação e amostragem, por meio de testes realizados em laboratório, foram feitos também testes de campo em Campinas. Na Tabela 5.5 são apresentados valores de concentração de Hg atmosférico registrados no próprio campus da PUC-Campinas, CEATEC, após a otimização do sistema de amostragem. Esta etapa teve como principal objetivo a familiarização com a coleta de dados referentes a mercúrio, por meio de amostragem de aproximadamente 12 horas, uma vez que, nesta atividade muitos são os fatores que podem ocasionar contaminações.

Tabela 5.5 – Concentrações de Hg atmosférico medidas no Campus I da PUC – Campinas.

Duração da coleta (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Concentração de Hg (ng m <sup>-3</sup> )
730	400	2,2
750	400	2,4
730	400	2,5

Os valores de 2,2, 2,4 e 2,5 ng m<sup>-3</sup> mostraram-se bastante razoáveis frente a valores obtidos para áreas urbanas que tipicamente variam entre 1,5 e 3 ng m<sup>-3</sup> (FITZGERALD, MASON, VANDAL, 1991, EPRI, 1994, OLMES, AMES, 1997).

Fluxos de MDG também foram medidos em campo no CEATEC da PUC-Campinas e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Resultados típicos de fluxo de MDG medidos no campus da PUC-Campinas a partir de matriz de água tratada.

Data	Horário	Fluxo ( $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
27/09/02	15:30 – 17:30	212,41
30/09/02	13:00 – 16:00	229,12
01/10/02	9:00 – 12:30	285,68
03/10/02	10:30 – 13:00	197,36

Frente aos dados obtidos durante as medições de fluxo em Campinas, foi iniciada então a etapa de descontaminação de todo o sistema de amostragem e quantificação de fluxo para os trabalhos de campo a serem realizados em lagos da Bacia Hidrográfica do Rio Negro-AM.

Esta etapa contou com procedimentos de lavagem das câmaras, tubos e plugs de Teflon® para as conexões, utilizando água Milli Q e posterior disposição em uma sala limpa localizada no Laboratório de Química Ambiental – IQ-UNICAMP.

A seguir são apresentados os resultados obtidos durante a primeira e a segunda campanha em lagos da Bacia Hidrográfica do Rio Negro-AM, entre os dias 25/01/02 e 05/03/02 e 17/01/03 e 28/01/03, respectivamente, em que foram estudados os lagos lara (águas pretas) e Araçá (águas brancas).

Na Tabela 5.7 são mostrados os valores de fluxo de MDG medidos no Lago lara na primeira campanha, e na Tabela 5.8, resultados da segunda campanha (águas pretas).

Tabela 5.7 – Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso determinados com auxílio de câmara, no Lago Iara (águas pretas) em Janeiro / 2002. Os valores sombreados foram obtidos à noite.

Data	Câmara	Horário	Fluxo ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
28/01/02	1	11:00 – 19:00	14,0
28/01/02	2	11:00 – 19:00	25,4
28/01/02	1	22:00 – 8:30	- 0,7
28/01/02	2	22:00 – 8:30	3,7
29/01/02	2	18:45 – 6:35	5,5
30/01/02	1	14:55 – 18:00	22,4
30/01/02	2	14:55 – 18:00	4,1

Variações da ordem de 2 a 6 vezes foram observadas entre câmaras operadas simultaneamente. Acredita-se que tais variações possam ser inerentes à variância do próprio sistema lacustre estudado, bem como fruto da umidade que se condensa no interior da câmara.

A despeito das dificuldades encontradas, na primeira campanha, foi possível observar uma tendência na medição de valores maiores de fluxo no período iluminado, conforme ilustrado na Tabela 5.7, onde foram lançados os valores médios de fluxos observados para os períodos iluminados e escuros. Na Figura 5.16 está ilustrada esta tendência para o Lago Iara-AM durante a campanha realizada em Janeiro de 2002.

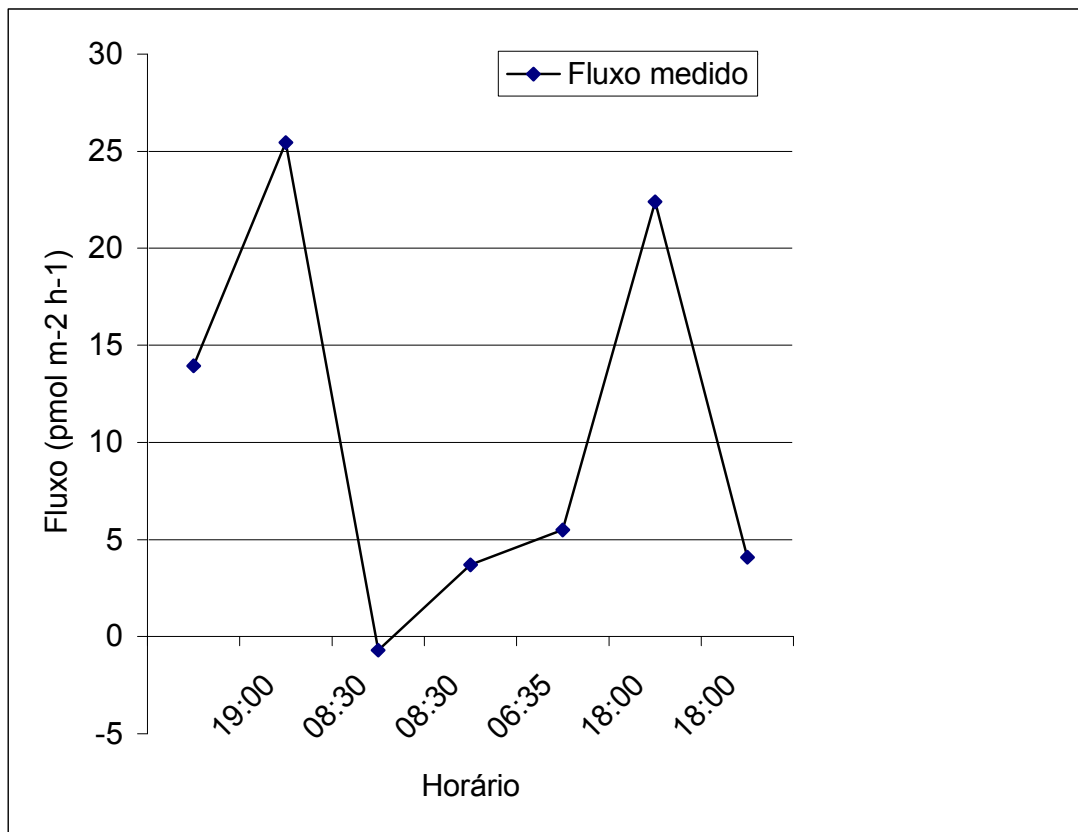


Figura 5.16 –Tendência de fluxo observada durante a primeira campanha realizada em Janeiro / 2002 no Lago Iara-AM para câmaras operando simultaneamente.

Este comportamento aparentemente contradiz a hipótese da ação do peróxido de hidrogênio como agente oxidante em águas ácidas (reações 5.1 a 5.3), embora em trabalhos anteriores (FADINI, JARDIM, 2001), o comportamento originalmente proposto e mostrado por Brosset (1987) foi demonstrado, como pode ser visto na Figura 5.17.



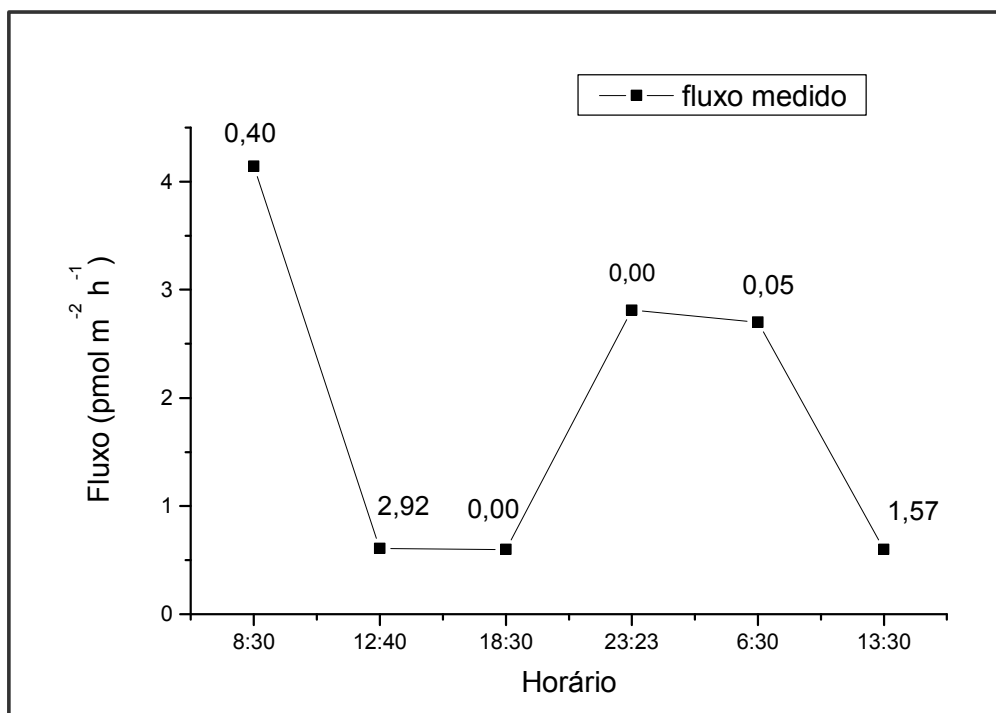


Figura 5.17 - Representação do fluxo de MDG estimado em Janeiro / 1999, pela Lei de Fick, no Lago Iara. Os valores numéricos no interior da figura representam a intensidade luminosa em  $\text{mW cm}^{-2}$  medida em 365 nm.

Conforme ilustram as reações 5.1 a 5.3, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  age como oxidante em meio ácido. Assim, era esperado que nas coletas realizadas durante os períodos iluminados, em águas ácidas, onde a concentração de peróxido tende a aumentar devido a sua fotoprodução, os valores de fluxo fossem menores que os observados em períodos não iluminados.

A aparente não concordância com o modelo de comportamento apresentado pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  em águas ácidas, pode ser devido à influência de outros fatores, como a disponibilidade de complexos orgânicos lábeis que poderiam tanto gerar como consumir  $\text{H}_2\text{O}_2$  em um sistema competitivo, além do poder redutor das substâncias húmicas do Rio Negro já evidenciado por Rocha *et al* (2000). Ou seja, descobriu-se a existência de um segundo mecanismo que reduz espécies mercuriais e que compete com o poder oxidante do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Esta hipótese é amparada pelos estudos de Amon e Benner (1996) que, trabalhando em Manaus, mostraram que 15 % do carbono orgânico dissolvido das águas do Rio Negro é composto por um estoque bastante lábil, passível de sofrer fotodestruição e transformação em CO<sub>2</sub>. Tais experimentos envolveram a exposição “*in vitro*” destas águas ao sol, por períodos de até 27 horas, onde foi monitorado o teor de carbono orgânico ao longo do tempo. O consumo de carbono orgânico dissolvido foi da ordem de 4,0 μmol C h<sup>-1</sup>, e a fração consumida fotoquimicamente foi sete vezes maior do que aquela consumida por mecanismos bióticos.

Dentro deste quadro, em diferentes épocas do ano e / ou em função da ocorrência de pulsos de inundação, a matéria orgânica relativamente jovem caracterizada por maior labilidade poderia estar sendo arrastada da floresta para a coluna d'água, conferindo um diferencial na competição entre oxidação pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e redução pela matéria orgânica lábil, nas águas pretas e ácidas.

Evidenciando esta nova tese, durante a segunda campanha realizada em Janeiro de 2003, os dados obtidos concordaram com os dados anteriores de Fadini e Jardim (2001), e o comportamento originalmente proposto e mostrado por Brosset (1987). Na Tabela 5.8, são apresentados os valores de fluxos medidos no Lago Iara-AM em Janeiro de 2003. Na Figura 5.18, a tendência dos fluxos observados.

Tabela 5.8: Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso determinados com auxílio de câmara, no Lago Iara (águas pretas) em Janeiro / 2003. Os valores sombreados foram obtidos à noite.

Data	Câmara	Horário	Fluxo ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
22-23/01/03	1	22:04 – 7:27	13,2
22-23/01/03	2	22:04 – 7:27	6,5
23/01/03	1	7:23 - 12:04	-8,6
23/01/03	2	7:23 - 12:04	3,3
23/01/03	1	12:16 – 17:13	5,9
23/01/03	2	12:16 – 17:13	16,5
23/01/03	1	17:46 – 23:38	21,1
23/01/03	2	17:46 – 23:38	28,8
23-24/01/03	1	23:41 – 6:36	19,0
23-24/01/03	2	23:41 – 6:36	22,4
24/01/03	1	9:05 – 15:41	-4,9
24/01/03	2	9:05 – 15:41	5,4



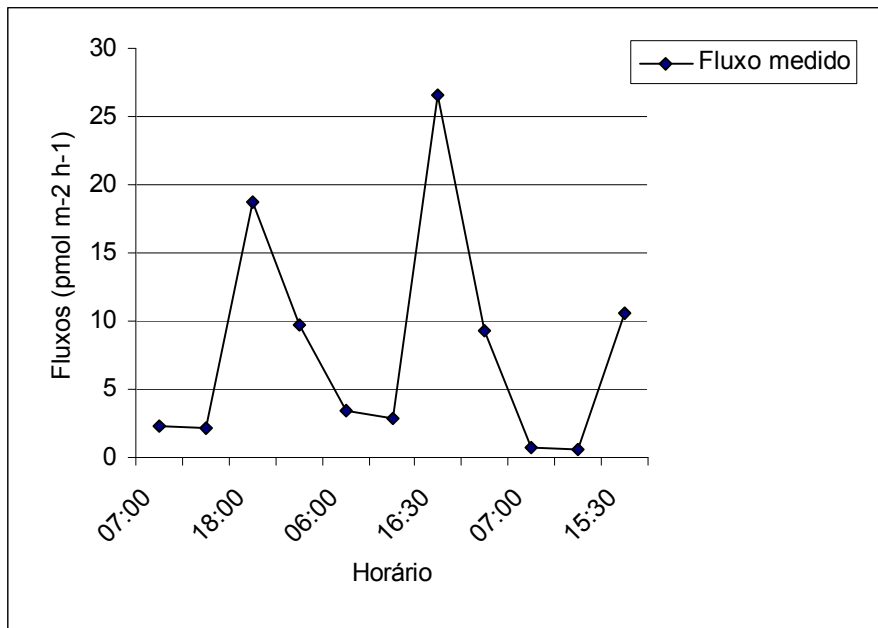
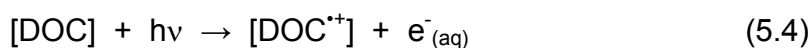


Figura 5.18 – Tendência de fluxos de MDG observados durante a segunda campanha realizada no Lago Iara-AM em Janeiro de 2003.

No trabalho de Driscoll *et al* (2004), é apresentada a hipótese de que existem muitos agentes redutores fotoproduzidos que poderiam facilitar a conversão de mercúrio inorgânico em MDG. Ressalta ainda que a absorção de radiação solar pelo carbono orgânico dissolvido disponibilizaria elétrons no meio aquoso (reação 5.4) que seriam capazes de reduzir quimicamente o mercúrio (reação 5.5). Destaca também que, em sistemas aquosos, elétrons são altamente reativos, fortalecendo a ação redutora de algumas espécies.



Portanto, considerando os resultados obtidos nas duas campanhas realizadas em águas pretas e ácidas (Lago Iara), frente à variação no comportamento do fluxo de MDG observado, destaca-se a necessidade de investigar variáveis naturais como, por exemplo, os pulsos de inundação, que como sugerido, poderiam arrastar matéria

orgânica relativamente jovem para a coluna d'água, conferindo um diferencial na competição entre oxidação pelo  $H_2O_2$  e redução pela matéria orgânica lábil como mostrado na Figura 5.19, nas águas pretas e ácidas.

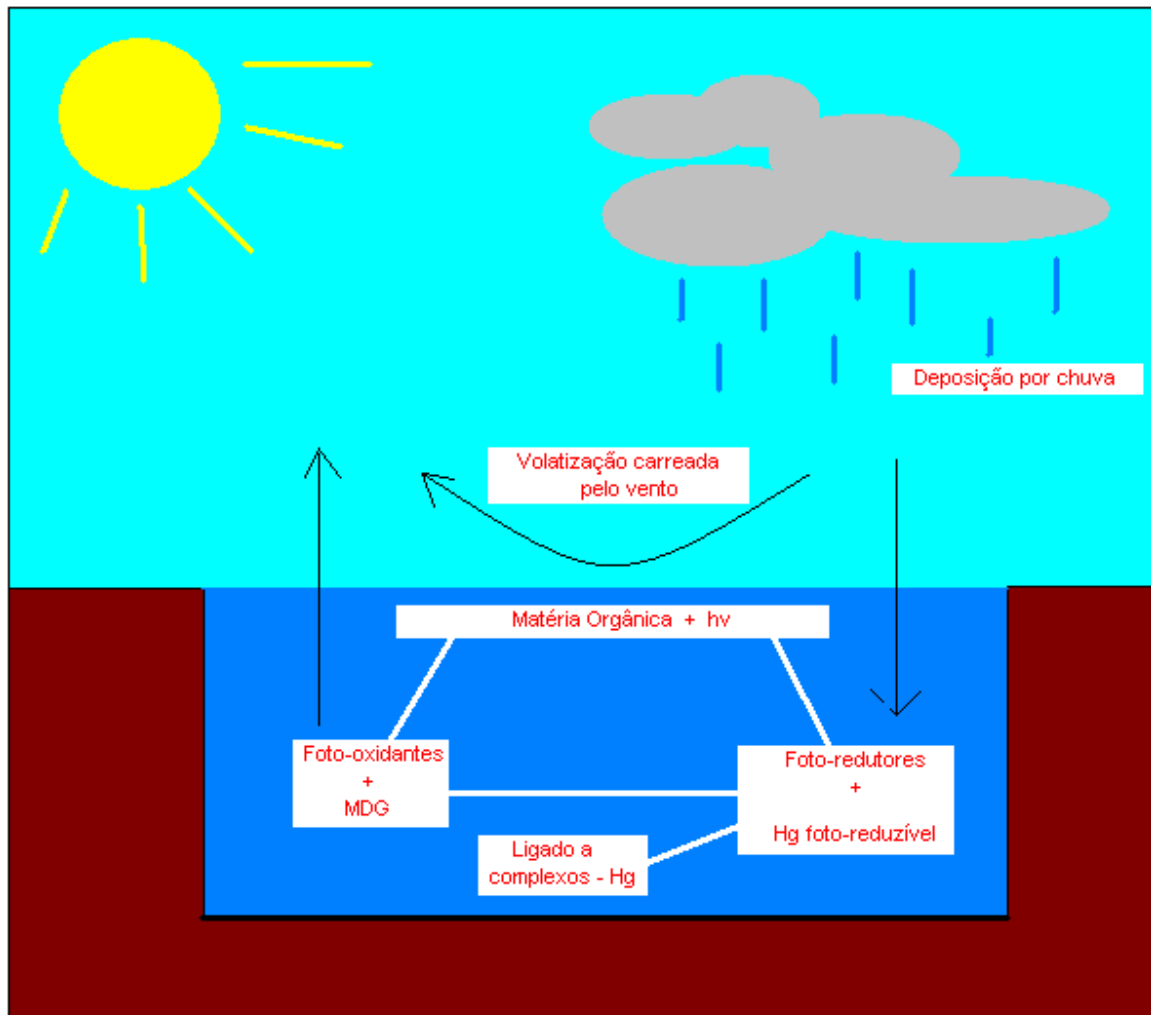


Figura 5.19 – Modelo para competição entre oxidação pelo  $H_2O_2$  e redução pela matéria orgânica lábil adaptado de Driscoll *et al* (2004).

Para lagos de águas brancas, onde o valor médio de pH é próximo de 6,5, os valores medidos de fluxos de MDG nas campanhas de Janeiro de 2002 e Janeiro de 2003 estão apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10. A tendência de fluxos observados está ilustrada nas Figuras 5.20 e 5.21, respectivamente.

Tabela 5.9 – Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso determinados com auxílio de câmara, no Lago Araçá em Janeiro / Fevereiro 2002. Os valores sombreados foram obtidos à noite.

Data	Câmara	Horário	Fluxo ( $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
31/01/02	1	21:00 – 7:00	2,3
31/01/02	2	21:00 – 7:00	2,2
01/02/02	1	10:00 – 18:00	18,8
01/02/02	2	10:00 – 18:00	9,7
01/02/02	1	22:30 – 6:00	3,4
01/02/02	2	22:30 – 6:00	2,8
02/02/02	1	9:00 – 16:30	26,6
02/02/02	2	9:00 – 16:30	9,3
02/02/02	1	19:00 – 7:00	0,8
02/02/02	2	19:00 – 7:00	0,6
03/02/02	1	11:00 – 15:30	10,6

Tabela 5.10 – Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso determinados com auxílio de câmara, no Lago Araçá em Janeiro 2003. Os valores sombreados foram obtidos à noite.

Data	Câmara	Horário	Fluxo ( $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
19-20/01/03	1	23:47 – 6:08	-20,7
20/01/03	1	6:18 – 11:51	29,5
20/01/03	1	11:51 – 17:23	32,7
20-21/01/03	1	17:35 – 00:13	8,2
21/01/03	1	0:18 – 6:37	-0,5

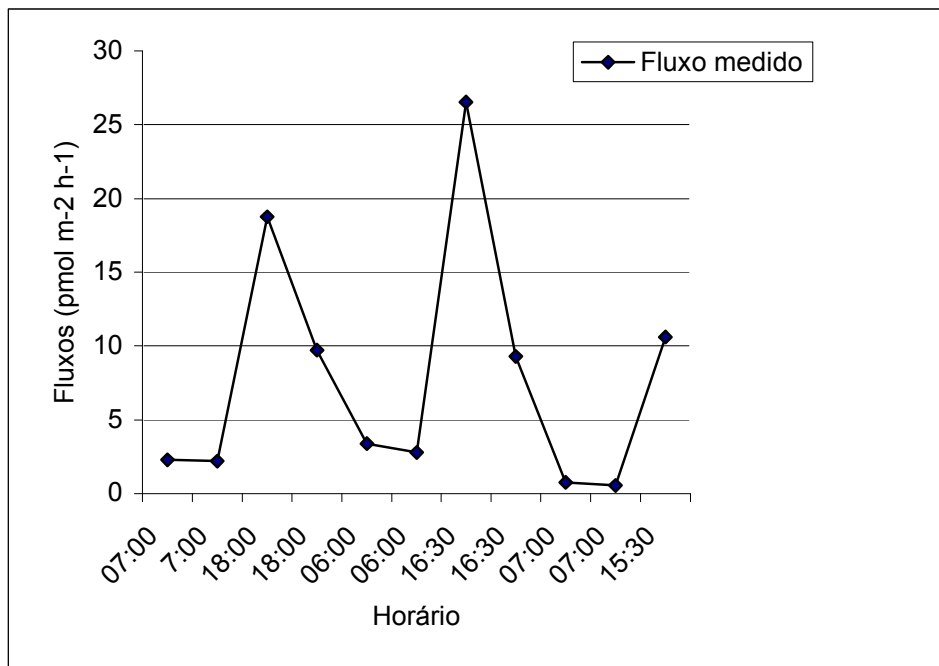


Figura 5.20 – Tendência de fluxos de MDG medidos no Lago Araçá-AM durante a campanha realizada em Janeiro de 2002 com duas câmaras operando simultaneamente.

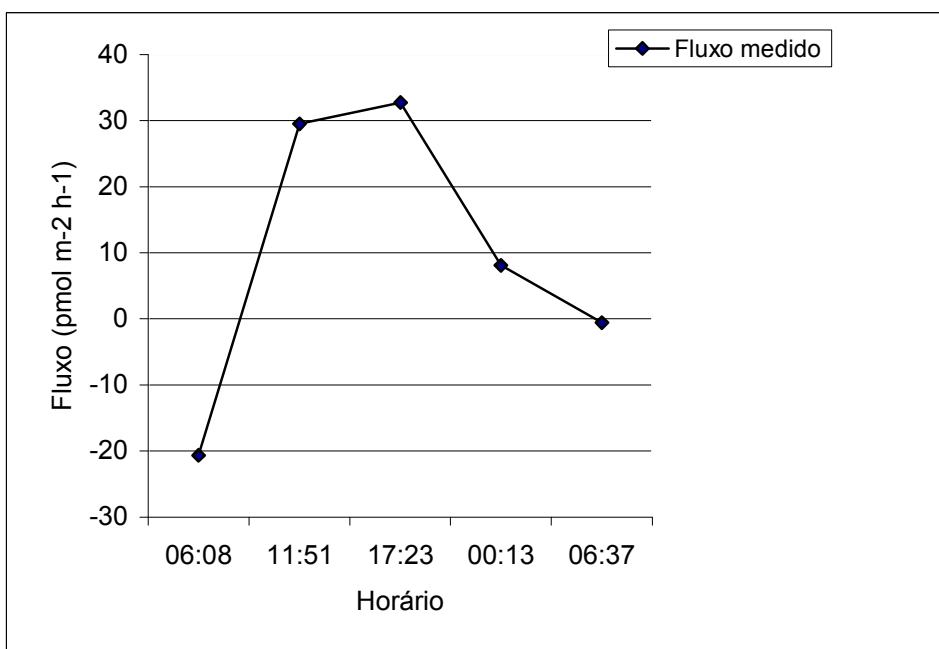


Figura 5.21 - Tendência de fluxos de MDG medidos no Lago Araçá-AM durante a campanha realizada em Janeiro de 2003.

Com relação às águas brancas (Lago Araçá), as campanhas realizadas em Janeiro de 2002 e Janeiro de 2003, confirmaram um mecanismo de foto-redução de mercúrio que ocorreria segundo as reações 5.6 a 5.8, onde o peróxido de hidrogênio atuaria como agente redutor em meio básico, concordando com os dados históricos estimados pela Lei de Fick para este sistema lacustre (FADINI, 1999) e conforme é ilustrado na Figura 5.22.

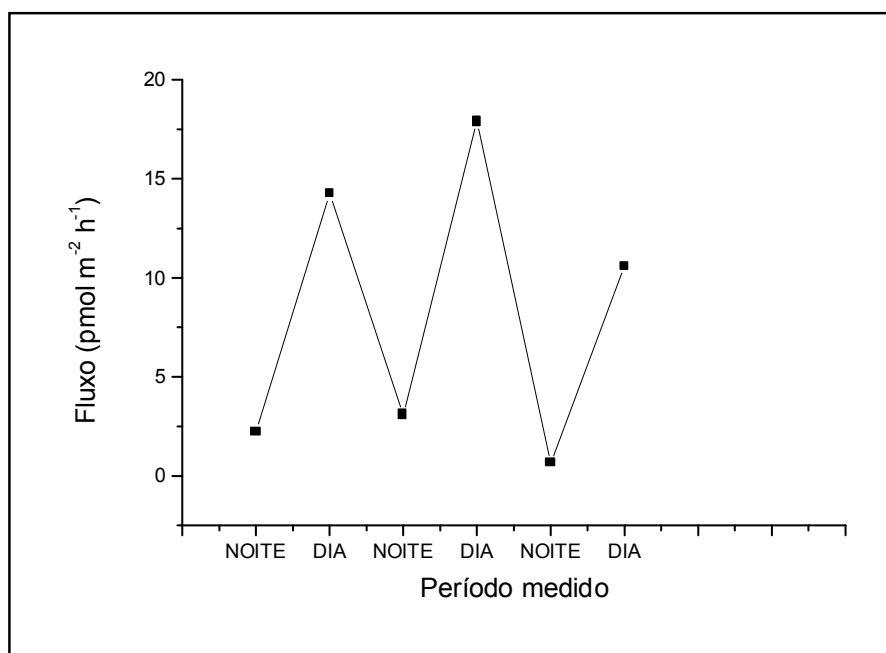
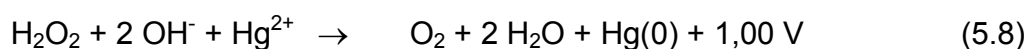
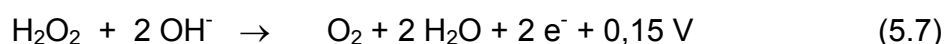
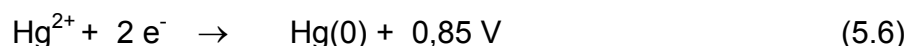


Figura 5.22 - Representação do fluxo de MDG medido em Janeiro / Fevereiro de 1999, no Lago Araçá.

Na Figura 5.22 é mostrado o comportamento de fluxos observados para os períodos diurno e noturno e demonstra a possibilidade de um mecanismo de redução do mercúrio, fotoinduzido, que poderia estar sendo ocasionado pela ação do peróxido de hidrogênio com possível interação com matéria húmica dissolvida.

Considerando-se os dados coletados em águas negras (Lago Lara) é possível verificar um fluxo mediano de Hg na interface água / atmosfera da ordem de  $1,1 \times 10^{-3} \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Já para as águas brancas do Lago Araçá, avalia-se  $17,7 \times 10^{-3} \text{ g km}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , o que aponta para um menor tempo de residência do metal nessas águas.

Quanto à comparação entre a utilização de câmaras de fluxo e a Lei de Fick, conforme apontado por Fadini *et al* (2004), é possível discutir que, sob condições de subsaturação da fase aquosa, os fluxos de mercúrio gasoso são invasivos, no sentido da atmosfera para a coluna d'água. Neste estudo, fluxos evasivos são considerados positivos (+) enquanto que fluxos invasivos são considerados negativos (-). A direção e intensidade dos fluxos determinam o tempo de residência do mercúrio na coluna d'água e influenciam os processos de bioacumulação e biomagnificação, que afetam a cadeia alimentar. O estímulo ou inibição à formação do Hg(0) são controlados por mecanismos redox envolvendo peróxido de hidrogênio e / ou matéria orgânica com característica lábil (FADINI, JARDIM, 2000).

Determinações de fluxos de MDG da ordem de  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  ( $1 \text{ ng} = 5 \text{ pmol}$ ) não se constituem uma tarefa trivial, sendo que tanto a lei de Fick quanto as câmaras de fluxo podem ser utilizadas para este propósito. Assim foi conduzida uma comparação dessas duas alternativas.

Pela lei de Fick, foram estimados fluxos variando entre valores menores que + 0,5 e + 6,5  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  enquanto que valores entre -20,7 e + 32,7  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  foram medidos, utilizando as câmaras de fluxo construídas com acrílico. Os resultados estão resumidos nas Tabelas 5.11 e 5.12, para águas pretas e brancas respectivamente. Para águas pretas, um comportamento oxidativo foi observado durante períodos iluminados. Já para águas brancas, uma redução foi observada sob radiação solar. Tal mecanismo já havia sido anteriormente verificado por Fadini e Jardim (2000).

Tabela 5.11 Comparação entre fluxos de MDG obtidos com câmaras de fluxo e estimados pela Lei de Fick. Medições simultâneas em águas pretas.

Câmara de Fluxo ( $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	Lei de Fick ( $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
- 15.1	< 0.5
- 0.60	< 0.5
+ 17.3	+ 1.8
+ 29.9	+ 6.5

Tabela 5.12 Comparação entre fluxos de MDG obtidos com câmaras de fluxo e estimados pela Lei de Fick. Medições simultâneas em águas brancas.

Câmaras de Fluxo ( $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	Lei de Fick ( $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
- 20.7	< 0.5
+ 29.5	1.6
+ 32.7	2.9
+ 8.2	0.9
-0.5	< 0.5

Com as câmaras foi possível monitorar os fluxos invasivos com uma maior sensibilidade do que quando utilizando a Lei de Fick, devido ao fato de que este último procedimento é limitado pelo nível de detecção do mercúrio na fase aquosa. Embora as câmaras de fluxo e a Lei de Fick produzam valores muito diferentes, ambos mostraram boa concordância em se tratando da direção dos fluxos. É importante ainda mencionar que os valores obtidos utilizando-se a Lei de Fick, são fortemente influenciados pela constante de transferência de massas utilizada. Quanto às câmaras, envolvem também muitos problemas operacionais, como umidade condensada nas paredes de acrílico e eventuais valores altos dos brancos analíticos, que dificultam a medição dos valores de fluxo de MDG com exatidão, em regiões remotas.

## 6 CONCLUSÃO

A utilização de câmaras consiste em um forte fator perturbativo das condições naturais de emissão e evasão de mercúrio, principalmente no que diz respeito ao confinamento de uma certa área superficial, que deixa de sofrer a ação dos ventos. Recebe um aquecimento diferenciado, tem parte da radiação solar absorvida pelo acrílico e propicia uma umidade na atmosfera interior diferente daquela observada no exterior. Para medições feitas em períodos de maior e menor luminosidade, tanto em águas brancas, quanto em águas pretas, foi observado que existe maior concordância em ambos os casos para as medições realizadas no período de menor luminosidade.

Frente aos dados obtidos nas duas campanhas realizadas, considerou-se a possibilidade do peróxido de hidrogênio agir como um agente oxidante nas águas ácidas, durante períodos iluminados, bem como a possibilidade de em determinados períodos do ano, a matéria orgânica agir como agente redutor, suplantando o mecanismo oxidante do peróxido, o que foi posteriormente confirmado por outros pesquisadores do Projeto Temático ao qual este trabalho estava vinculado.

Segundo os valores medianos de fluxo observados pela utilização de câmaras sobre águas brancas e pretas da Bacia Hidrográfica do Rio Negro – AM, observa-se um maior tempo de residência do metal nas águas ácidas pretas, do que nas brancas, podendo-se inferir um maior favorecimento dos mecanismos de bioacumulação e biomagnificação do Hg nas águas pretas.

Finalmente, a utilização de câmaras é um recurso importante no que diz respeito à comparação de comportamentos observados na ausência e na presença de luz, bem como em corpos aquáticos com diferentes características físico-químicas.



## 7 REFERÊNCIAS

AMON, R.M.W., BENNER, R. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 60, p. 1783-1792, 1996.

AMYOT, M., MIERLE, G., LEAN, D. R. S. E MCQUEEN, D. J. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 2366-2371, 1994.

AMYOT, M., LEAN, D.R.S., MIERLE, G. Photochemical formation of volatile mercury in high Arctic lakes. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 16, p. 2054 – 2063, 1997.

AMYOT, M.; GILL, G.A., MOREL, F.M.M. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 3606-3611, 1997.

AMYOT, M., LEAN, D.R.S., MIERLE, G., MCQUEEN. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. **Geochim. Cosmochim. Acta.**, v. 61, p. 975 – 987, 1997.

ANDRADE, J. C., PASQUINI, C., BACCAN, N., VAN LOON, J. C. Cold vapor atomic absorption determination of mercury by flow injection analysis using a teflon membrane phase separator coupled to the absorption cell. **Spectrochim. Acta**, v. 38 B, p. 1329-1338, 1983.

BADER, H., SIURZENEGGER, V., HOIGNÉ, J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD). **Wat. Res.**, v. 22, p. 1109-1115, 1988.

BARBOSA, A.C., DOREA, J.G. Indices of mercury contamination during breast feeding in the Amazon Basin. **Environ. Toxicol. Pharm.**, v. 6, p. 71-79, 1998.

BARBOSA, A.C, SILVA, S.R.L., DOREA, J.G. Concentration of mercury in hair of indigenous mothers and infants from the Amazon basin. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 34, p. 100-105, 1998.

BARBOSA, A.C., GARCIA, A.M., SOUZA, J.R. Mercury contamination in hair of riverine populations of Apiacas Reserve in the Brazilian Amazon. **Water Air Soil Pollut.**, v. 97, p. 1-8, 1997.

BROSSET, C. The mercury cycle. **Water Air Soil Pollut.**, v. 34, p. 145-166, 1987.

CANELA, M. C., JARDIM, W. F. The fate of Hg-O in natural waters. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 8, p. 421-426, 1997.

CORNS, W. T., EBDOM, L. C. HILL, S. J., STOCKWELL, P. B. Automated cold vapor flow-injection analysis of mercury at high concentrations. **J. Automat. Chem.**, v. 13, n. 6, p. 267-271, 1991.

DRISCOL, T. D., YAN, C., SCHOFIELD, C. L., MUNSON, R., HOLSAPPLE, J. The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 136-143, 1994.

DRISCOLL, N. J.O., LEAN, D. R. S., LOSETO, L. L., CARIGNAN, R., SICILIANO, S. D. Effect of dissolved organic carbon on the photoproduction of dissolved gaseous mercury in lakes: potential impacts of forestry. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, p. 2664 – 2672, 2004.

DUMAREY, R., TEMMERMAN, E., DAMS, R., HOSTE, J. The accuracy of the vapour injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation / cold-vapour atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 170, p. 337-340, 1985.

EPRI - Electric Power Research Institute. **Mercury atmospheric process: a synthesis report**. EPRI/TR-104214, Workshop Proceedings, 23p. 1994.

FADINI, P.S. **Comportamento biogeoquímico do mercúrio na Bacia do Rio Negro – AM**. 1999. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FADINI, P.S., JARDIM, W.F. (2000). **Dissolved gaseous mercury (DGM) fluxes in Negro River basin, Brazilian Amazon**. In: 11<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metals in the Environment (J. Nriagu Editor), contribution # 180. University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, Michigan, (CD-ROM).

FADINI, P.S., JARDIM, W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **Sci. Tot. Environ.**, v. 275, p. 71 – 82, 2001.

FADINI, P.S., SILVA, L.A.S., SILVA, G.S., JARDIM, W.F. Comparison between flux chambers and Fick's law for dissolved gaseous mercury determinations in the water atmosphere interface. **RMZ Materials And Geoenvironment**, v. 51, n. 3, p. 1556-1559, 2004.

FERRARA, R., MAZOLLAI, B. A dynamic flux chamber to measure mercury evasion from aquatic systems. **Sci. Tot. Environ.**, v. 215, p. 51-57, 1998.

FERRARA, R., MAZZOLAI, B., LANZILOTTA, E., NUCARO, E., PIRRONE, N. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters. **Sci. Tot. Environ.**, v. 259, p. 183-190, 2000.

FITZGERALD, W.F., MASON, R.P., VANDAL, G.M. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over midcontinental lacustrine regions. **Water Air Soil Pollut.**, v. 56, p. 745 – 767, 1991.

JARDIM, W.F., SOLDÁ, M.I., GIMENEZ, S.M.N. The role of cupric ions in the generation of superoxide in natural waters. **Sci. Total Environ.**, v. 58, p. 47-54, 1986.

JARDIM, W.F., CAMPOS M.L.A.M. Photodegradation of some naturally occurring organic compounds and their metal complexes. **Sci. Total Environ.**, v. 75, p. 243 – 248, 1988.

KIM, K.H., LINDBERG, S.E. Design and initial tests of a dynamic enclosure chamber for measurements of vapor-phase mercury fluxes over soils. **Water Air Soil Pollut.**, v. 80, p. 1059-1068, 1995.

LEVIN, L., SEIGNEUR, C., PAI, P., LOHMAN, K. Sensitivity analysis of mercury human exposure. **Sci. Tot. Environ.**, v. 259, p. 3-11, 2000.

LIANG, L., BLOOM, N. S. Determination of total mercury by single-stage gold amalgamation with cold vapor atomic spectrometric detection. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 8, p. 591-594, 1993.

LINDQUIVIST, O., SOMMAR, J., FENG, X., GARDFELDT, K., Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 3027-3038, 2000.

LISS, P.S., SLATER, P.G. Flux gases across the air-sea interface. **Nature**, v. 274, p. 181 – 184, 1974.

LISS, P. S., COSTA, M. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg(0) air-sea fluxes. **Mar. Chem.**, v. 68, p. 87-95, 1999.

MALM, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. **Environ. Res.**, v. 77, p. 73-78, 1998.

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.**, v. 80, p. 775 – 787, 1995.

MORITA, H., TANAKA, H., SHIMOMURA, S. Comparison of three methods of estimating atmospheric mercury deposition. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, n. 3, p. 571-576, 1995.

NRIAGU, J.O. Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters. **Sci. Tot. Environ.**, v. 154, p. 1-8, 1994.

OLMES, I., AMES, R. Atmospheric mercury: How much do we really now? **Pure Appl. Chem.**, v. 69, p. 35 – 40, 1997.

PASQUINI, C., JARDIM, W.F., FARIA L.C. Adaptation of a cold vapor mercury analyser to flow injection analysis. **J. Automat. Chem.**, v. 10, p. 188-191, 1998.

PFEIFFER, W.C., LACERDA, L.D. Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. **Environ. Technol. Lett.**, v. 9, p. 325-330, 1998.

ROCHA, J.C., SARGENTINI JR., E., ZARA, L.F., ROSA, A.H., SANTOS, A., BURBA, P. Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – A possible process of mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, p. 551 – 559, 2000.

SANEMASA, I. The solubility of elemental mercury vapor in water. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 48, p. 1795 – 1798, 1975.

SCHROEDER, W. H., MUNTHE, J. Atmospheric mercury – An overview. **Atmos. Environ**, v. 32, p. 809 – 822, 1998.

SELLERS, P., KELLY, C.A, RUDD, J.W.M., MACHUTCHON, A.R. Photodegradation of methylmercury in lakes. **Nature**, v. 380, p. 694-697, 1996.

TEMMERMAN, E., DUNAREY, R., DAMS, R. Optimization and evaluation of reduction aeration amalgamation for the analysis of mercury in drinking-water by cold-vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS). **Anal. Lett.**, v. 18, p. 203-216, 1985.

VANDAL, G.M., MASON, R.P., FITZGERALD, F. Cycle of volatile mercury in temperate lakes. **Water Air Soil Pollut.**, v. 56, p. 791-803, 1991.

WINFIELD, S.A., BOYD, N.D., VIMY, M.J., LORSCHIEDER, F.L. Measurement of total mercury in biological specimens by cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Clin. Chem.**, v. 40, p. 206-210, 1994.

ZACHARIADIS, G.A., STRAITS, J.A. Optimization of cold vapor atomic absorption spectrometric determination of mercury with and without amalgamation by subsequent use of complete and factorial designs with univariate and modified simplex methods. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v. 6, p. 239-245, 1991.

ZAFIRIOU, O.C., JOUSSOT-DUBIEN, J., ZEPP, R.G., ZIKA, R.G. Photochemistry of natural waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 18, p. 358A - 371A, 1984.

ZHANG, H. , LINDBERG, S.E. Air / water exchange of mercury in the Everglades I: the behavior of dissolved gaseous mercury in the Everglades Nutrient Removal Project. **Sci. Tot. Environ.**, v. 259, p. 123-133, 2000.

ZILLIOUX, E. J., PORCELLE, D. B., BENOIT, J. M. Mercury cycling and effects in fresh-water wetland ecosystems. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 12, p. 2245 – 2264, 1993.