

UNICAMP

**LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

TESE DE DOUTORADO

**A DINÂMICA BIOGEOQUÍMICA DO MERCÚRIO NA BACIA
DO RIO NEGRO (AM) E FLUXOS NA INTERFACE
ÁGUA/ATMOSFERA**

GILMAR SILVÉRIO DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM

Campinas, 16 de Fevereiro de 2004

UNIDADE	ICh	
Nº CHAMADA	I/UNICAMP	
	Si38d	
V	EX	
TOMBO BCI	60827	
PROC.	16.117-04	
C	<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00	
DATA	18.11.04	
Nº CPD		

B.b Id 33 2302

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

Si38d

Silva, Gilmar Silvério da.

A dinâmica biogeoquímica do mercúrio na bacia do Rio Negro (AM) e fluxos na interface água/atmosfera / Gilmar Silvério da Silva. -- Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim .

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Mercúrio na bacia do Rio Negro. 2. Amazônia.
3. Mercúrio dissolvido gasoso. 4. Sistema de informação geográfica. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

DEDICATÓRIA

à Eliane, com amor.

à meu pai José, à minha mãe Teresa e aos meus
irmãos Célia, Ozair, Oger e Gilberto.

AGRADECIMENTOS

- Ao Jardim pela companhia, orientação e oportunidade.
- Ao Pedro pela companhia, auxílio e idéias.
- Ao Professores Jarbas, Célio, Ivo, Isabel Jardim, Solange Cadore e Tuca pelo exemplo profissional e ajuda.
- Aos membros do Projeto Temático: Júlio, Barbosa, Anne, André, Ademir, Gabriela, Leonardo e Marco.
- Aos orientadores de mestrado na UEM: Macedo e Willian.
- À minha cunhada, Leila, pela ajuda e amizade.
- À Márcia Cristina Bisinotti pelos anos de trabalho conjunto.
- Aos familiares Jaime, Durval, Nice, José Antônio, Mariana, Cida, Fernanda, Lucas e Aninha.
- Ao Alfredo, à Claudete e ao Fernandinho pelo auxílio.
- Aos amigos do laboratório GIA e LQA: Alexandre, Emerson, Ismael, Gislaine, Cláudia, Daniela, Patrícia, Lorena, Fernandão, Márcia Loira, Eron, Simone, Fernanda, Xaolin, Bitão, Efigênia, Patrícia Argentina, Carlos Fidelis, Celeste, Fabiano,
- Aos Funcionários da Unicamp pelo excelente serviço.
- Aos pesquisadores do INPE: Cláudio e Evelin pela imagem de satélite.
- À tripulação do Paloma: Hermano, Nilo, Palheta, Neco, Toninho, Paulo e Schimidt.
- À UNICAMP.
- Ao CEFET-PR/Medianeira pela confiança.
- Ao Instituto de Química.
- À FAPESP.
- Ao CNPq.
- À CAPES.

CURRICULUM VITAE

1 - FORMAÇÃO ACADEMICA:

1.1 - Graduação:

Local: Universidade Estadual de Maringá-PR
Curso: Bacharelado em Química
Conclusão: 1989

1.2 – Mestrado:

Local: Universidade Estadual de Maringá-PR
Curso: Mestrado em Química Aplicada
Área de Concentração: Controle do Meio Ambiente
Título: Desenvolvimento de Biossensores para Análise de Glicose e Sacarose
Conclusão: 1993

2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA:

2.1 - Artigo completo em anais de evento:

Silva, G.S. e Jardim, W.F. (2003) “Estimation of mercury wet deposition in the tributary sub-basins of the Negro River (Amazon-Brazil) using RS/GIS tools” *J. Phys. IV France* 107.

2.2 - Congresso:

Silva, G.S. e Costa, W.F. Desenvolvimento de biossensores para a análise de glicose. Apresentado na 15ª *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu-MG, realizado de 27 e 31 de Maio de 1992.

Silva, G.S. e Costa, W.F. Desenvolvimento de biossensores para a análise de sacarose. Apresentado na 17ª *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu-MG, realizado de 24 e 27 de Maio de 1994.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. Comportamento sazonal dos fluxos do mercúrio na interface água/atmosfera sobre a bacia do Rio Negro (AM). Apresentado na 26ª *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas-MG, realizado de 20-23 de Maio de 2002.

Silva, G.S. e Jardim, W.F. Fluxo do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera nos lagos e rios da bacia do Rio Negro (AM). Apresentado na 26^a *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas-MG, realizado de 26 a 29 de Maio de 2003 (apresentação oral).

Silva, G.S. e Jardim, W.F. Estimation of Mercury Wet Deposition in the Tributary Sub-basins of the Negro River (Amazon-Brazil) using RS/GIS tools. Apresentado no 12th *International Conference on Heavy Metals in the environment*, Grenoble, França, realizado de 26 a 30 de Maio de 2003.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. Comportamento do perfil vertical do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na coluna d'água do Lago Iara, bacia do Rio Negro-Amazônia. Apresentado no *II Encontro Nacional de Química Ambiental*, Universidade de Brasília, 2003, realizado de 17 a 19 de Março de 2003.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. Fotoquímica do mercúrio nas águas da bacia do Rio Negro-Amazônia. Apresentado na 26^a *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas-MG, realizado de 26-29 de Maio de 2003.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. Fluxo do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera nos lagos da bacia do Rio Negro (AM) Apresentado na 26^a *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, a ser realizada em Poços de Caldas-MG, realizado de 26-29 de Maio de 2003.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. Comparação entre câmaras e a lei de Fick para determinações de fluxos de mercúrio dissolvido gasoso na interface água/atmosfera. Apresentado no 12^o *Encontro Nacional de Química Analítica*, Universidade Federal do Maranhão, realizado de 14 a 17 de Outubro de 2003.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. Matéria orgânica em águas pretas da bacia do Rio Negro (AM) e sua influência na fotoprodução de mercúrio dissolvido gasoso (MDG). Apresentado no 12^o *Encontro Nacional de Química Analítica*, Universidade Federal do Maranhão, realizado de 14 a 17 de Outubro de 2003.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. O par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} e o consumo do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) nas águas brancas e pretas da bacia do Rio Negro (AM). Apresentado no 12^o *Encontro Nacional de Química Analítica*, Universidade Federal do Maranhão, realizado de 14 a 17 de Outubro de 2003.

Silva, G.S.; Fadini, P.S. e Jardim, W.F. Relação entre Carbono Orgânico Dissolvido e Mercúrio em Rios e Lagos da bacia do Rio Negro-Amazônia. Apresentado no *II Encontro Nacional de Química Ambiental*, Universidade de Brasília, 2003, realizado de 17 a 19 de Março de 2003.

RESUMO

A investigação da dinâmica biogeoquímica do mercúrio e dos fluxos do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera na bacia do Rio Negro foi realizada a partir de quatro linhas de trabalho: a) as medidas das concentrações de mercúrio total na atmosfera; do mercúrio total, mercúrio reativo e mercúrio dissolvido gasoso em águas superficiais; e do mercúrio total em águas de precipitação atmosférica; b) estimativas diurnas dos fluxos do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) em águas superficiais brancas e pretas; c) experimentos fotoquímicos *in situ* com águas brancas e pretas e d) integração dos resultados dos itens anteriores com as características das sub-bacias dos tributários do Rio Negro mediante a aplicação do Sistema de Informações Geográficas (SIG) e do Sensoriamento Remoto (SR). Esta abordagem permitiu elaborar um modelo para o comportamento do fluxo do MDG na interface água/atmosfera, bem como fornecer subsídios para a elaboração de um modelo geral para o ciclo biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro. Dos resultados obtidos destaca-se a existência de mecanismos fotoredutores e foto-oxidantes em águas pretas, este último promovido pelo H_2O_2 e pelo radical $\cdot OH$, oriundo da reação de Fenton, processo este vinculado às características da matéria orgânica dissolvida. Os fluxos do MDG permaneceram próximos a $2,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e a massa total de mercúrio exportada para atmosfera via interface água/atmosfera foi de $0,26 \text{ t ano}^{-1}$. O valor médio da deposição úmida de mercúrio para 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro foi de $22,9 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. É importante também ressaltar que o mercúrio está se acumulando no interior da bacia a uma taxa aproximada de $13,4 \text{ t ano}^{-1}$, sendo que a retenção deste metal está diretamente ligada aos tipos de solos.

ABSTRACT

The biogeochemistry of mercury, including the evaluation of Dissolved Gaseous Mercury (DGM) fluxes at the interface water/air in the Rio Negro basin was carried out assuming four different approaches: (a) measurements of total mercury in the atmosphere and in the total precipitation, as well as total, reactive and dissolved gaseous mercury in the surface waters; (b) diel estimates of DGM fluxes in both black and white waters; (c) in situ photochemical experiments using both types of waters, and (d) integrated approach using analytical results and sub-basin tributaries characteristics were performed with Geographic Information System (GIS) and Remote Sensing (RS). This approach allowed to generate a model for the DGM flux at the water/air interface, as well as to subsidize the proposal of a general model of mercury cycling in the Rio Negro basin. From the obtained results, it is important to point out the existence of photoreducing and photooxidizing mechanisms in black waters, being the oxidative mechanisms promoted by $\cdot\text{OH}$ radical and H_2O_2 generated by Fenton's reaction due to the high amount of dissolved organic matter. DGM fluxes were around $2.2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and the total mercury mass exported at the water/air interface was $0,26 \text{ ton y}^{-1}$. Average value for the total mercury deposition over the Rio Negro 18 tributaries sub-basins was $22,9 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$. It is also important to mention that mercury has been accumulating in the basin at rates of $13,4 \text{ ton y}^{-1}$, being the metal retention directly associated with the type soil present in the basin.

ÍNDICE

Lista de abreviações.....	xiii
Lista de tabelas.....	xiv
Lista de figuras.....	xvi
1. OBJETIVO.....	01
2. INTRODUÇÃO.....	02
2.1 Relevância.....	02
2.2 O mercúrio e seu ciclo biogeoquímico.....	03
2.3 Geração do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) em águas naturais.....	05
2.4 Fotoquímica em águas naturais.....	06
2.5 Geoprocessamento, sistema de informações geográficas (SIG) e sensoriamento remoto (SR).....	13
3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
3.1 Instrumentos e materiais utilizados.....	18
3.2 Soluções e reagentes.....	19
3.3 Determinação das espécies do mercúrio e de outros parâmetros ambientais.....	20
3.4 Experimento fotoquímico com águas do Rio Branco e do Rio Caurés: adição de Fe^{2+}	23
3.5 Experimento fotoquímico nas águas do Lago Iara e do Rio Branco.....	24
3.6 Descrição das atividades desenvolvidas.....	26
3.7 Cronograma das atividades de campo.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Fluxos do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera na bacia do Rio Negro.....	31
4.2 Aplicação do sistema de informações geográficas (SIG) e do sensoriamento remoto (SR) na interpretação do ciclo biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro.....	54

5. DINÂMICA DO MERCÚRIO NA BACIA DO RIO NEGRO E PERSPECTIVAS.....	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
Apêndice I: Esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 – MapaTipoCobertura e MapaPoligonos.....	89
Apêndice II: Esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 – MapaChuva.....	89
Apêndice III : Esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 – MapaSolos.....	91
Apêndice IV: Parâmetros ambientais referentes à campanha de Fevereiro de 2001.....	92
Apêndice V: Parâmetros ambientais referentes à campanha de Julho de 2001	97
Apêndice VI: Parâmetros ambientais referentes à campanha de Janeiro/Fevereiro de 2001.....	99
Apêndice VII: Parâmetros ambientais referentes à campanha de Janeiro/Fevereiro de 2001.....	102

LISTA DE ABREVIações

- $C_{(\text{água})\text{equilíbrio}}$: concentração do MDG em águas superficiais em equilíbrio com a pressão parcial do mercúrio atmosférico a uma determinada temperatura
- $C_{(\text{água})\text{medido}}$: concentração do MDG medido em águas superficiais
- **D**: difusividade do mercúrio elementar na água
- C_{atm} : concentração do mercúrio atmosférico
- COD: carbono orgânico dissolvido
- e^-_{cb} : banda de condução de elétron
- h^+ : banda de valência
- Hg_{atm} : mercúrio atmosférico
- $\text{Hg}_{\text{reativo}}$: mercúrio reativo
- Hg_{total} : mercúrio total
- **K**: velocidade de transferência do mercúrio elementar na interface água/atmosfera
- MDG: mercúrio dissolvido gasoso
- Me_xO_y : óxido metálico semiconductor
- MO: matéria orgânica
- **M**: metal
- O.D: oxigênio dissolvido
- R_{Hg} : rendimento do mercúrio
- **Sc**: número de Schmidt
- SIG: sistema de informações geográficas
- SR: sensoriamento remoto
- Tr_{Hg} : eficiência do transporte do mercúrio
- v : velocidade do vento na interface água/atmosfera
- η : viscosidade do mercúrio elementar na água

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Local das análises dos parâmetros ambientais em diferentes matrizes.....	20
Tabela 2 -	Campanhas realizadas em Fevereiro de 2001 na bacia do Rio Negro: locais, datas e atividades.....	26
Tabela 3 -	Campanhas realizadas em Julho de 2001 na bacia do Rio Negro: locais, datas e atividades.....	27
Tabela 4 -	Campanhas realizadas em Janeiro/Fevereiro de 2002 na bacia do Rio Negro: locais, datas e atividades.....	28
Tabela 5 -	Campanhas realizadas em Janeiro/Fevereiro de 2003 na bacia do Rio Negro: locais, datas e atividades.....	28
Tabela 6 -	Valores da velocidade de transferência (K) para diferentes sistemas aquáticos do planeta.....	34
Tabela 7-	Valores de fluxo do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) em diversos sistemas aquáticos do planeta	36
Tabela 8 -	Comparação entre diferentes métodos de estimativa da área de drenagem dos Rios Padaueri e Demini.....	58
Tabela 9 -	Massa de mercúrio exportado para a atmosfera via fluxo do MDG na interface água/atmosfera pelas áreas inundadas da bacia do Rio Negro.....	60
Tabela 10 -	Estimativa da massa de mercúrio exportada para a atmosfera via fluxo do MDG na interface água/atmosfera de lagos e rios da bacia do Rio Negro.....	61
Tabela 11 -	Concentração de mercúrio em águas de chuva na bacia do Rio Negro.....	62
Tabela 12 -	Características das sub-bacias dos Rios Padaueri, Demini e Negro.....	66
Tabela 13 -	Rendimento e eficiência do transporte de Hg_{total} das sub-bacias dos rios Padaueri, Demini e Negro.	66

Tabela 14 - Comparação do rendimento e eficiência do transporte de diferentes bacias hidrográficas.....	66
Tabela 15 - Valores de COD, Hg _{total} , % solos com horizonte B latossolos.	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema do ciclo fotoquímico/químico do ferro.....	11
Figura 2 -	Diferentes atributos de um mesmo conjunto de coordenadas geográficas da bacia do Rio Negro. De baixo para cima: imagem de radar, mapa pedológico e mapa pluviométrico.....	17
Figura 3 -	Fotografia de satélite mostrando a parte da bacia do Rio Negro (ao Norte) e do Rio Solimões (ao Sul). A área delimitada em vermelho corresponde ao Rio Negro e seus tributários.....	26
Figura 4 -	Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera do Lago Araçá. As atividades iniciaram-se à 1 h do dia 21 de Janeiro de 2002. Os fluxos foram estimados utilizando-se a equação 1: $k = 1,5 \text{ cm h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 7,0 \text{ pmol m}^{-3}$	35
Figura 5 -	Fluxos do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera do Lago Araçá. As atividades iniciaram-se às 17 h do dia 31 de Janeiro de 2003. Os fluxos foram estimados utilizando-se a equação 1: $k = 1,5 \text{ cm h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 7,9 \text{ pmol m}^{-3}$	36
Figura 6 -	Evidência experimental da redução fotoinduzida em águas brancas do Rio Branco durante as campanhas de Janeiro de 2002 e 2003. Ambas tiveram a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$. A média da intensidade solar foi 3 mW cm^{-2} (365 nm).....	38

Figura 7 -	Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera do Lago Ramada (águas pretas). As atividades iniciaram-se às 19 h do dia 14 de Fevereiro de 2001. Os fluxos foram estimados utilizando-se a equação 1: $k = 1,5 \text{ m h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 22,5 \text{ pmol m}^{-3}$	39
Figura 8 -	Estimativa dos fluxos do MDG na interface água/atmosfera no Lago Iara (águas pretas), bacia do Rio Negro, durante a campanha de 2003. Os fluxos foram estimados utilizando-se a eq. 1: $k = 1,5 \text{ cm h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 5 \text{ pmol m}^{-3}$	39
Figura 9 -	Comparação entre a oxidação fotoinduzida do mercúrio nas águas do Lago Iara em diferentes concentrações de matéria orgânica. Ambas tiveram a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$. A média da intensidade solar foi $2,8 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).....	41
Figura 10 -	Evidência da oxidação fotoinduzida do mercúrio (linha vermelha) nas águas pretas do Rio Caurés e o efeito provocado sobre essa oxidação pela adição do íon Fe^{2+} (linha azul). A média da intensidade solar foi $2,8 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).....	46
Figura 11 -	Evidência da redução fotoinduzida do mercúrio (linha vermelha) nas águas brancas do Rio Branco e o efeito provocado sobre essa redução pela adição do íon Fe^{2+} (linha azul). Todas as amostras receberam a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$. A média da intensidade solar foi $2,8 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).....	47

Figura 12 -	Comparação entre a redução fotoinduzida do mercúrio nas águas brancas do Rio Branco (linha vermelha) e o efeito provocado sobre esta oxidação pela modificação do pH, de 7 para 4, com HCl 0,1 mol L ⁻¹ , durante campanha de Fevereiro/Janeiro de 2002. As amostras sofrem adição de 100 ng L ⁻¹ de Hg ²⁺ . A média da intensidade solar foi 3,5 mW cm ⁻² (365 nm).....	48
Figura 13 -	Comportamento do MDG nas águas pretas do Lago Iara durante campanha de Janeiro/Fevereiro de 2002 frente à mudança do pH. As amostras sofrem adição de 100 ng L ⁻¹ de Hg ²⁺ e o pH foi aumentado com NaOH 0,1 mol L ⁻¹ de 4 para 7. A intensidade solar foi 3,5 mW cm ⁻² (365 nm).....	49
Figura 14 -	Perfil vertical dos valores de MDG na coluna d'água do Lago Iara. Campanha de Janeiro de 2002.....	49
Figura 15 -	Modelo do comportamento dos fluxos do MDG na interface água/atmosfera em sistemas aquáticos formados por águas brancas da bacia do Rio Negro.....	52
Figura 16 -	Modelo do comportamento dos fluxos do MDG na interface água/atmosfera em sistemas aquáticos formados por águas pretas da bacia do Rio Negro.....	53
Figura 17 -	Imagem AM-1 da bacia do Rio Negro com os diferentes tipos de cobertura. Mosaico composto de imagens obtidas no período de seca, Setembro a Dezembro de 1995 e no período de cheia, Maio a Julho de 1996. As áreas inundadas apresentam cores alaranjadas e amareladas em função dos diferentes tipos de florestas inundadas.....	55

Figura 18 -	Mapa temático da bacia do Rio Negro com as classes que representam diferentes tipos de cobertura (MapaTiposCobertura): floresta de mata-firme (verde), áreas inundadas (amarelo) e leito dos rios e regiões não-classificadas (branco). O esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 encontra-se no Apêndice I.....	56
Figura 19 -	Polígonos representando as áreas de drenagem das 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro (MapaPolígonos). O esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 encontra-se no Apêndice I.....	57
Figura 20 -	Estimativa das áreas das sub-bacias de 18 tributários do Rio Negro. As colunas vermelhas representam os tributários da margem esquerda e as azuis representam os tributários da margem direita.....	58
Figura 21 -	Razão entre a área inundada/área total da sub-bacia para os 18 tributários do Rio Negro. As colunas vermelhas representam os tributários da margem esquerda e as azuis representam os tributários da margem direita.....	59
Figura 22 -	Mapa temático com classes representando diferentes índices pluviométricos (MapaChuva). O esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 encontra-se no Apêndice II. Fonte: Sombroek (2000).....	62
Figura 23 -	Deposição úmida de mercúrio total (Hg_{total}) nas sub-bacias dos tributários do Rio Negro. Colunas vermelhas são os tributários da margem esquerda e colunas azuis são os tributários da margem direita.....	63

Figura 24 -	Mapa temático com os diferentes tipos de solos da bacia do Rio Negro (MapaSolos). O esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 encontra-se no Apêndice III.....	68
Figura 25 -	Áreas dos diferentes tipos de solos em cada sub-bacia dos tributários do Rio Negro obtido pelo cruzamento do MapaSolos com o MapaPoligono.....	68
Figura 26-	Regressão linear entre a percentagem de solos com horizonte B latossolos (em relação à área total da sub-bacia) e COD nos respectivos tributários ($R^2 = 0,70$).....	70
Figura 27 -	Regressão linear entre a percentagem de solos com horizonte B diagnóstico (em relação à área total da sub-bacia) e Hg_{total} nos respectivos tributários ($R^2 = 0,83$).....	70
Figura 28 -	Comportamento diuturno típico do fluxo do MDG nas águas pretas da bacia do Rio Negro.....	72
Figura 29 -	Comportamento diuturno atípico do fluxo do MDG nas águas pretas da bacia do Rio Negro. Este comportamento foi observado somente durante a campanha de Janeiro/Fevereiro de 2002.....	72
Figura 30 -	Comportamento diuturno do fluxo do MDG nas águas brancas da bacia do Rio Negro.	73
Figura 31	A dinâmica biogeoquímica do mercúrio na bacia do Rio Negro, excluindo a contribuição da área de terra-firme no processo.....	74

1 - OBJETIVO DESTE TRABALHO

- Determinar a concentração do mercúrio total, mercúrio dissolvido gasoso (MDG) e mercúrio reativo em diferentes matrizes ambientais, contribuindo para a formação de um banco de dados ambientais e permitindo a geração de balanços de massas e estimativas dos fluxos inter-reservatórios;
- Investigar os mecanismos de geração e consumo de MDG nas águas pretas e brancas presentes na bacia do Rio Negro, estudando a influência da matéria orgânica, do pH, da radiação solar e do íon Fe^{2+} neste processo, propondo um modelo para melhor entender comportamento diuturno dos fluxos do MDG neste ecossistema;
- Incorporar informações georeferenciadas ao estudo do ciclo biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro mediante o uso das técnicas SIG/SR;
- Associar características da coluna d'água com os atributos da bacia de drenagem, delineando os mecanismos de transporte do mercúrio;
- Avaliar a dinâmica do mercúrio na bacia hidrográfica tendo como parâmetro a capacidade de retenção e remoção temporal deste metal.

2- INTRODUÇÃO

2.1 - RELEVÂNCIA

A bacia do Rio Negro ocupa uma área de 690.000 km², de um total de 5.500.000 km² da Amazônia Legal, sendo uma área relativamente preservada, tanto do ponto de vista da exploração dos recursos biológicos quanto minerais. Essa bacia tem ainda a característica ímpar da predominância de águas pretas, com alto teor de carbono orgânico dissolvido (até 20 mg C L⁻¹) e baixos valores de pH, com média de 4,5, mas podendo chegar até 3,8. Do ponto de vista do entendimento dos processos envolvidos nas diferentes etapas do ciclo biogeoquímico do mercúrio, esta região apresenta também outros compartimentos ambientais representativos da maior parte da Amazônia, tais como alguns rios e lagos de águas brancas, com valores de pH próximos de 7,0, diferentes tipos de solos, variada vegetação, bem como áreas desmatadas. Outro aspecto relevante deste ecossistema são as inundações anuais onde o nível d'água pode subir até 15 metros. Nesta época as águas ultrapassam o leito normal dos rios e invadem as florestas, formando os igapós.

Embora a presença de mercúrio na região amazônica tenha sido associada às atividades de garimpo, nesta área sob investigação estas atividades são raras. Todavia, apesar da inexistência de fontes pontuais conhecidas, foram encontradas altas concentrações de mercúrio em peixes e nos cabelos das populações ribeirinhas na bacia do Rio Negro (Malm, 1998; Forsberg *et alii*, 1999; Barbosa *et alii*, 2003). Fadini e Jardim (2001) investigaram o ciclo biogeoquímico do mercúrio neste ecossistema, realizando um inventário deste metal em diferentes reservatórios ambientais. Os resultados revelaram altos teores de mercúrio em solos, sedimentos, águas superficiais, e um elevado valor da deposição úmida de mercúrio em se considerando a falta de atividade antrópica na região. Os autores sugerem que os solos são fontes pré-antrópicas de mercúrio para os sistemas aquáticos e que a respectiva bacia está provavelmente sob a influência do ciclo global do mercúrio.

Nesta linha de investigação foram objetos de estudo deste trabalho a cinética de geração e consumo do MDG nas águas brancas e pretas e um estudo mais abrangente do ciclo biogeoquímico do mercúrio através das sub-bacias dos tributários do Rio Negro, incorporando características destas unidades hidrográficas à interpretação da dinâmica do mercúrio entre os diferentes compartimentos ambientais, procurando avaliar se a bacia hidrográfica do Rio Negro está ao longo do tempo agindo como sumidouro ou fonte de mercúrio.

2.2 - O MERCÚRIO E SEU CICLO BIOGEOQUÍMICO

O mercúrio é um poluente tóxico persistente no ambiente (Lin e Pehkonen, 1999; Meili *et alii*, 2003). A elevada pressão de vapor, a alta estabilidade química frente aos oxidantes geralmente encontrados na atmosfera e a baixa solubilidade em água (Hedgecock e Pirrone, 2001) fazem com que o mercúrio elementar (Hg^0) possua um tempo de residência na atmosfera de aproximadamente 1 a 2 anos, permitindo o seu transporte para locais distantes da fonte geradora (Slemr *et alii*, 1985; Lin e Pehkonen, 1999; Wang *et alii*, 2003). Estas características o qualificam como um poluente global, podendo contaminar áreas remotas (Fitzgerald *et alii*, 1998; Mason *et alii*, 2000).

Sobre o aspecto toxicológico, o metilmercúrio, gerado mediante complexas interações bióticas e abióticas, é a forma mais tóxica do mercúrio nos sistemas naturais e pode ser bioacumulado pelos seres vivos, aumentando sua concentração através dos níveis tróficos, processo conhecido como biomagnificação (Bisinoti e Jardim, 2003). No caso dos seres humanos, por exemplo, concentrações acima de 30 mg kg^{-1} de mercúrio no cabelo indicam que o indivíduo pode estar suscetível a sintomas clínicos. Em vista destes fatos a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece para os alimentos teor máximo recomendável de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de mercúrio. No Brasil, de acordo com Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a legislação estabelece um limite de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para peixes e produtos da pesca, exceto peixes predadores, cujo valor é de 1 mg kg^{-1} (Portaria N° 685 de 27 de Agosto de 1998). Desde a década de 60

a toxicidade do mercúrio tem recebido grande atenção da comunidade científica devido a acidentes como o da Baía de Minamata, Japão, onde uma fábrica de acetaldeído que usava mercúrio em seu processo industrial contaminou as águas e o sedimento da baía. Outros acidentes envolvendo a contaminação de alimentos também levaram à morte centenas de pessoas (Clarkson, 1993).

O mercúrio se distribui pelo planeta em variadas concentrações, podendo ser proveniente de fontes naturais ou antrópicas. Como fonte natural, o mercúrio pode ser encontrado no minério cinabre (HgS), em emissões vulcânicas, distribuído nas diferentes camadas dos solos, na coluna d'água de lagos, rios e oceanos. As fontes antrópicas principais são as atividades e produtos industriais como a combustão, o lixo municipal, as tintas, os fungicidas, entre outras (Lin e Pehkonen, 1999). Estima-se que após a revolução industrial a concentração de mercúrio na atmosfera aumentou em 4 vezes devido à influência antrópica. Outro aspecto importante desta influência é o da emissão indireta, ou seja, a reemissão do mercúrio de origem antrópica previamente depositada nos solos e águas superficiais para a atmosfera (Wallschlager *et alii*, 2000).

O mercúrio atmosférico é significativo para o ciclo global do mercúrio. O estoque do mercúrio na atmosfera varia em função das trocas deste metal entre a mesma e diferentes superfícies encontradas no meio ambiente (solo, vegetação e água). A deposição úmida de Hg^{2+} (dissolvido) e a deposição seca de Hg particulado são consideradas processos de transferência do Hg da atmosfera para os compartimentos terrestres. No caso do mercúrio elementar, pode haver um fluxo bidirecional entre atmosfera e as superfícies terrestres (água/atmosfera, solos/atmosfera e vegetação/atmosfera).

A produção biótica/abiótica de espécies voláteis do mercúrio formadas em ambientes aquáticos e genericamente classificadas como mercúrio dissolvido gasoso (MDG) resulta na supersaturação de águas superficiais que podem funcionar com fonte deste metal para atmosfera, remobilizando um eventual aporte, alimentando assim o ciclo global do mercúrio (Gardfeldt *et alii*, 2001a; Lamborg *et alii*, 1999; Vandal *et alii*, 1991). Mason *et alii* (1994) estimaram que aproximadamente 2000 t ano^{-1} são introduzidas na atmosfera pela interface

água/atmosfera, 4000 t ano⁻¹ de fontes antrópicas e 1000 t ano⁻¹ por emissões de fontes naturais terrestres. Portanto, aproximadamente 29% da emissão total do mercúrio para a atmosfera seriam provenientes de águas oceânicas. Ferrara *et alii* (2000) estimaram que o mercúrio liberado para a atmosfera via fluxo evasivo do MDG no Mar Mediterrâneo (que corresponde a cerca de 0,5% da superfície total dos oceanos) foi de $23 \cdot 10^3 \text{ ng m}^{-2}$, o que corresponde a cerca de 60 t ano⁻¹. Este valor de emissão corresponde a 3% da emissão total de mercúrio pelos oceanos, sendo a principal fonte de mercúrio de origem natural para a atmosfera do Mar Mediterrâneo. Por sua vez, Mason *et alii* (1994) ressaltaram que a massa de mercúrio advindo da interface água/atmosfera dos oceanos é aproximadamente igual à massa de mercúrio via deposição úmida, permanecendo num equilíbrio dinâmico.

Fadini e Jardim (2000b) estimaram as emissões de mercúrio na interface água/atmosfera para a bacia do Rio Negro entre 0,35 e 0,45 t ano⁻¹. Este valor foi considerado pequeno comparado com a estimativa que os mesmos autores fizeram da deposição úmida sobre a bacia, 14 t ano⁻¹. Vandal *et alii* (1991) concluíram que o mercúrio liberado pelas águas de lagos temperados nos EUA corresponde de 7 a 14% da deposição úmida deste metal. De um modo geral, emissões de mercúrio dos continentes, incluindo águas superficiais, correspondem a menos de 15% do aporte de mercúrio via deposição úmida nestes sistemas (Mason *et alii*, 1994).

O método utilizado para se estimar os fluxos do MDG na interface água/atmosfera, bem como os fatores envolvidos no seu comportamento, serão explorados no item 4.1.

2.3 - GERAÇÃO DE MERCÚRIO DISSOLVIDO GASOSO (MDG) EM ÁGUAS NATURAIS

Do ponto de vista operacional, o conjunto das espécies denominadas de MDG compreendem todas as formas mercuriais passíveis de amalgamação em colunas preenchidas com areia de quartzo recoberta com ouro, após serem

removidas do meio aquoso, através de arraste por um gás inerte. Embora dentre as espécies classificadas como MDG o mercúrio elementar seja a forma predominante, o cloreto de monometilmercúrio e o dimetilmercúrio são também amalgamáveis. Em águas naturais, a formação de MDG é atribuída a 3 fatores preponderantes: (i) presença de um substrato adequado, como Hg^{2+} (Amyot, *et alii*, 1997c; Rolffhus e Fitzgerald, 2001).; (ii) intensidade da luz solar na região do UV (Amyot, 1997a; Costa e Liss, 1999) e (iii) outros parâmetros como o pH e o carbono orgânico dissolvido (Amyot *et alii*, 1994). Processos bióticos, através de microorganismos e fitoplâncton, podem também levar à formação de MDG em águas naturais (Mason *et alii*, 1995).

Embora os mecanismos relacionados à geração de MDG em águas naturais não estejam ainda bem claros, é aceito que tais processos são induzidos e estimulados pela luz. Diversos autores têm chamado a atenção para as reações fotoquímicas que podem ocorrer em corpos aquáticos (Zafiriou *et alii*, 1984; Jardim e Campos, 1988). A hidrosfera abriga cerca de 70% da superfície da terra, e a zona fótica, embora sendo uma pequena fração superficial da coluna d'água, abriga um sistema diversificado. A energia luminosa proveniente do sol é responsável por inúmeros processos fotoquímicos nesta região, como a fotossíntese, as reações de óxido-redução e a fotodegradação da matéria orgânica.

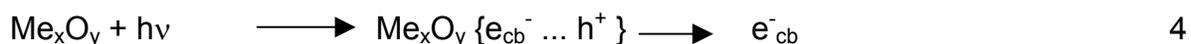
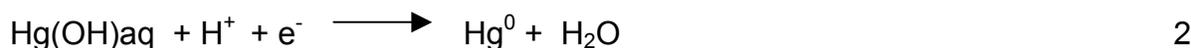
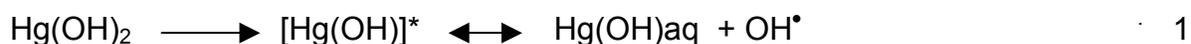
2.4 - FOTOQUÍMICA EM ÁGUAS NATURAIS

2.4.1 - GERAÇÃO E CONSUMO FOTOQUÍMICA DO MDG

A constatação da luz como mediadora em reações envolvendo a geração e o consumo do mercúrio em águas naturais estabelece uma relação entre a dinâmica do par redox Hg^0/Hg^{2+} e a fotoquímica em águas naturais, que se inicia quando os fótons de luz são absorvidos por compostos na coluna d'água, seguindo dois caminhos. Primeiro, pode ocorrer a fotólise direta. Neste caso a entidade que absorve diretamente a luz solar, chamada de cromóforo, sofre

subseqüente alteração química. Um outro mecanismo fotoquímico em águas naturais é a chamada fotólise indireta, onde o composto ao absorver energia luminosa não sofre modificação química em si mesmo, mas transfere esta energia para outras espécies em meio aquoso. Os compostos com esta propriedade são chamados de compostos fotossensíveis. Em ambos os casos, podem estar envolvidas espécies transientes como os elétrons hidratados, e^-_{aq} , o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$), entre outras (Zafiriou *et alii*, 1984; Jardim *et alii*, 1986).

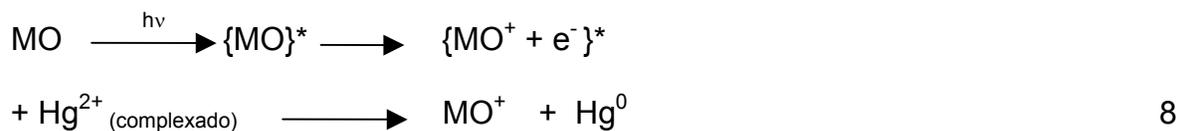
Os compostos mercuriais, por sua vez, podem sofrer fotólise em meio aquoso, como $Hg(OH)_2$, cujo mecanismo envolve os elétrons hidratados e os íons superóxido, descritos nas reações 1, 2 e 3 (Nriagu, 1994; Lin e Pehkonen, 1999; Beucher, 2002). Outro mecanismo de redução do íon Hg^{2+} se dá através dos óxidos metálicos como Fe_2O_3 e Al_2O_3 , os quais podem, em solução aquosa, quando fotoexcitados, agirem como semicondutores fornecendo elétrons que reduzem o Hg^{2+} a Hg^0 , conforme mostradas nas reações 4 e 5 (Litter *et alii* 1991).



Um outro aspecto importante da fotoquímica aquática surge quando são formados os complexos organometálicos, pois segundo Hoffmann (1980), traços de metais podem catalisar inúmeras reações envolvendo compostos orgânicos. Por exemplo, o par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} pode agir como catalisador em reações quando complexado com a matéria orgânica, utilizando o mecanismo de transferência de carga do ligante para o metal, aqui mostrado nas reações 6 e 7 (Zuo e Hoigné, 1992).



Através deste mecanismo o íon Hg^{2+} ao formar um complexo organometálico pode sofrer redução fotoquímica, principalmente com substâncias húmicas, possivelmente por mecanismo de acordo com a reação 8 (Nriagu, 1994; Allard e Arsine, 1991; Costa e Liss, 2000; Matthiessen, 1998; Rocha *et alii*, 2000).

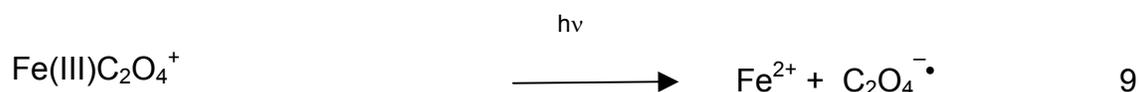


As substâncias húmicas possuem a capacidade de reduzir metais de transição em meio aquoso, como é o caso do Hg^{2+} a Hg^0 e do Fe^{3+} a Fe^{2+} . Em meio aquoso o potencial padrão (E°) de redução para os ácidos fúlvicos é 0,5 V e para os ácidos húmicos de 0,7 V, sendo agentes redutores mais fortes que íon Fe^{2+} e Hg^{2+} (Skogerboe e Wilson, 1981). As substâncias húmicas possuem diferentes grupos funcionais em sua molécula, os quais têm diferentes relações com o mercúrio. Os grupos tiofenólicos parecem ligar-se fortemente ao íon Hg^{2+} (Xia *et alii*, 1999), enquanto os grupos das semiquinonas teriam a capacidade de reduzi-lo, sendo que para os ácidos fúlvicos esta capacidade seria na ordem de 0,6 meq g^{-1} (Allard e Arsine, 1991). Rocha *et alii* (2000) encontraram para a redução do íon Hg^{2+} por substâncias húmicas extraídas do Rio Negro valores da constante de velocidade na ordem de 0,1 a 0,02 h^{-1} , que é cerca de 2 a 3 ordens de magnitude maior que o observado para outras substâncias húmicas.

Vários estudos têm destacado a geração de Hg^0 a partir das substâncias húmicas em sistemas aquosos não iluminados, muito embora a presença da luz provoque um significativo aumento na produção do mercúrio elementar (Allard e Arsine, 1991; Amyot *et alii*, 1994; Costa e Liss, 1999; Liss e Costa, 2000; Matthiessen, 1998; Rocha *et alii*, 2000). Costa e Liss (2000) demonstram que a capacidade de redução do íon Hg^{2+} pelas substâncias húmicas é diretamente

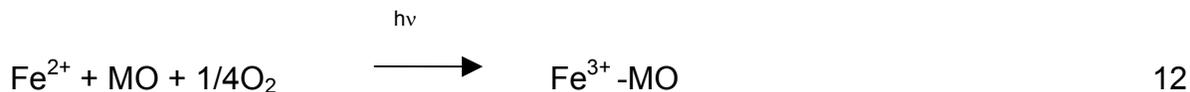
dependente da intensidade luminosa e decresce com o aumento do comprimento de onda (290nm > 360 nm > 400 nm > 600 nm). Segundo estudos realizados pelos mesmos autores em amostras de águas de mar que sofreram a adição de 5 mg C L⁻¹, a percentagem de Hg⁰ formado a partir da concentração inicial de Hg²⁺ foi de 15% para as amostras iluminadas, contra cerca de 1% das amostras não-iluminadas, para um tempo de exposição de aproximadamente 6 h.

Outro aspecto importante destes complexos em meio aquoso é a capacidade de promoverem o consumo da matéria orgânica em águas naturais. Zuo e Hoigné (1992) observaram a reação de descarboxilação da matéria orgânica ao estudarem o consumo do ácido oxálico em meio aquoso fotocatalisado pelo par redox Fe²⁺/Fe³⁺, conforme mostrado abaixo (9, 10 e 11).



É importante destacar que o grupo carboxilato, RC(O)O⁻, é um dos grupos funcionais mais comuns da matéria orgânica dissolvida em ambientes aquáticos, fazendo parte da estrutura dos ácidos húmicos, fúlvicos, entre outros (Feng e Nansheng, 2000). De modo similar à oxidação do oxalato vista acima, outros compostos carboxilados ao formarem complexos com o ferro podem sofrer fotodecomposição em águas naturais, seguindo o mecanismo de transferência de

carga do ligante para metal. Por exemplo, Miles e Brezonik (1981) verificaram o consumo de substâncias húmicas e O₂ dissolvido em lagos e rios da Flórida catalisado pelo par redox Fe²⁺/Fe³⁺, segundo as reações 12 e 13.



Desta discussão é importante ressaltar que na superfície das águas naturais o ciclo redox do ferro pode catalisar a oxidação de compostos orgânicos e aumentar a taxa de consumo de O₂ dissolvido (Gao e Zepp, 1998). Neste processo está envolvida uma série de espécies transientes, por exemplo, [•]OH, [•]HO₂⁻, H₂O₂ e R[•], que são fotoreagentes potenciais do mercúrio na coluna d'água. A Figura 1 mostra um esquema simplificado deste ciclo fotocatalítico para o Oxalato, Ox (Zuo e Hoigné, 1992). Neste esquema pode ser vista a fotólise direta do complexo Fe³⁺-Oxalato; a reação de radicais orgânicos reagindo com o O₂ formando o H₂O₂ e a subsequente reação deste fotoproduto com o Fe²⁺. Segundo os autores, a reação do Fe²⁺ com O₂ não foi colocada devido ao fato de ser muito baixa em pH < 6.

Dos intermediários fotoquímicos possíveis de se formarem em águas naturais o H₂O₂ é um dos mais estáveis. A formação deste composto está associada a processos fotoquímicos, biológicos e a reações de oxido-redução (Cooper e Lean, 1989; Grassi, 1994; Feng e Nansheng, 2000). Cooper *et alii* (1988) consideraram que o H₂O₂ é em parte gerado pelo desproporcionamento do íon superóxido, O₂^{•-}, o qual é formado pela redução do O₂ e seu ácido conjugado em águas naturais, segundo as reações 14 e 15 (Zepp *et alii*, 1987, Zuo e Hoigné, 1992).

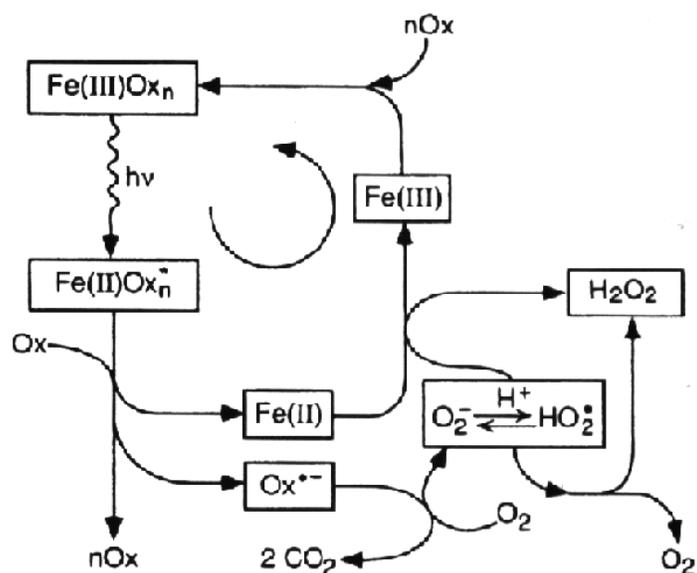
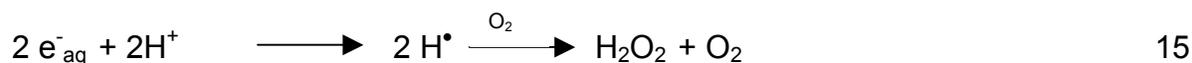
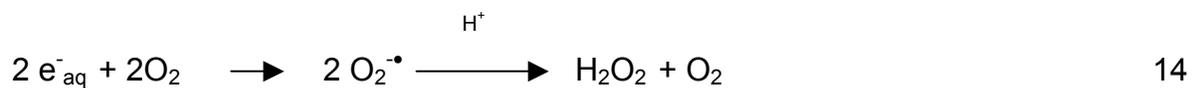
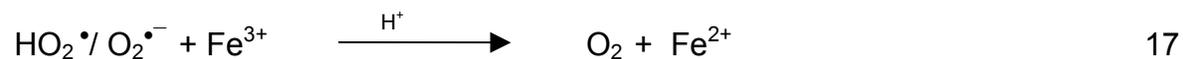
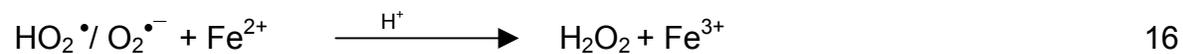


Figura 1 - Esquema do ciclo fotoquímico/químico do ferro em águas oxigenadas (Zuo e Hoigné, 1992). O Oxalato é representado por Ox.

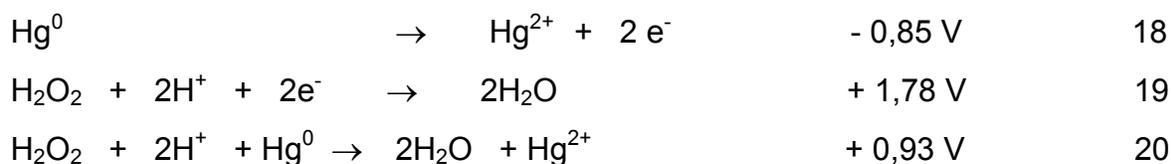


Estas reações podem ser influenciadas por metais de transição como Fe, Cr e Mn. O par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, por exemplo, pode reagir com $\text{HO}_2^{\bullet} / \text{O}_2^{\bullet-}$ formando H_2O_2 ou O_2 , segundo as reações 16 e 17.

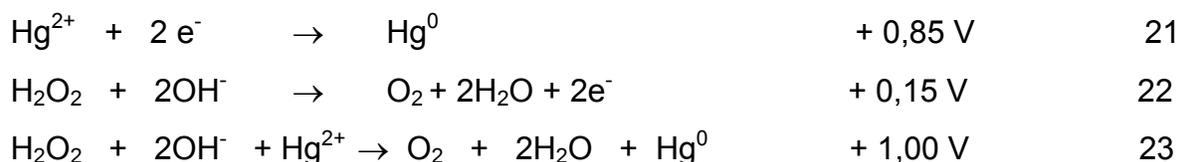


Diversos trabalhos demonstraram a dependência da matéria orgânica e da luz para a formação do H₂O₂ em águas naturais. A luz solar seria responsável pelo comportamento diurno deste fotoreagente em diversos lagos e rios estudados (Emmenegger *et alii*, 2001; Obernosterer *et alii*, 2001; Cooper *et alii*, 1988; Voelker *et alii*, 1997). Brosset (1987) e, posteriormente, Schroeder *et alii* (1992) apontaram a foto-produção de H₂O₂ como fator controlador da geração e consumo de Hg⁰, onde sua ação oxidante ou redutora seria determinada pelo pH das águas, conforme mostram as reações de 18 a 23.

a. em meio ácido:



b. em meio básico:



Por fim, é importante destacar que a química redox do mercúrio em águas naturais sofre a influência de inúmeros fatores como a luminosidade, o pH, a fotodegradação da matéria orgânica, entre outros. Um dos objetivos deste trabalho foi investigar o papel destes parâmetros em águas pretas e brancas, procurando esclarecer os mecanismos de geração e consumo do MDG nestes sistemas aquáticos. Esta investigação foi conduzida com estimativas de fluxos do MDG na interface água/atmosfera, medidas de parâmetros ambientais e experimentos com amostras de águas realizados *in situ*.

2.5 - GEOPROCESSAMENTO, SISTEMA DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS (SIG) E SENSORIAMENTO REMOTO (SR)

A análise e manipulação de dados em um contexto espacial iniciaram-se com a confecção de mapas. Os elementos de um mapa são armazenados de forma georeferenciada segundo um sistema de coordenadas (latitude, longitude e altitude). A criação de mapas exige coleta de dados, padronização, armazenamento e apresentação. Diferentes mapas podem ser processados de modo a correlacionar os dados neles contidos, sendo que inicialmente a manipulação de dados geográficos era um processo longo e laborioso feito sobre mapas de papel. Com o advento da informática e do sensoriamento remoto, os dados digitais coletados por sistemas de sensores permitiram um aumento significativo na velocidade de inúmeras tarefas manuais (delimitação de áreas, cálculo de áreas, etc), além de associar outras informações relevantes ao objeto estudado. As primeiras tentativas de automatizar estas tarefas ocorreram na Grã Bretanha e nos EUA na década de 50 (Câmara *et alii*, 1997). A partir da década de 80 o processamento de dados digitais ganhou uma abordagem mais ampla ao incorporar diversos dados geocodificados e a operar com um banco de dados georeferenciados, sendo denominado, desde então, de geoprocessamento. O geoprocessamento consiste, portanto, na utilização de técnicas matemáticas e computacionais para lidar com dados georeferenciados (Moreira, 2001).

Por sua vez, os Sistemas de Informação Geográfica (SIG) são sistemas automatizados usados para armazenar, analisar e manipular dados geográficos, que são representações de objetos e fenômenos cujas coordenadas geográficas são imprescindíveis para sua caracterização, e constitui-se um dos elementos que formam o geoprocessamento.

Segundo Câmara e Ortiz (1998), um sistema de informações geográficas constitui-se de quatro grupos de aptidões para manusear dados georeferenciados: entrada, gerenciamento, manipulação/análise e saída. Os dados utilizados por um SIG são as imagens de satélite, modelos numéricos de terreno, mapas temáticos, redes e dados tabulares. No caso das imagens de satélite, elas são obtidas por

meio do sensoriamento remoto, que é definido como um conjunto de técnicas utilizadas para obter algum tipo de informação de um objeto sem estar em contato físico com este, utilizando para isto diferentes regiões do espectro eletromagnético. Estes dados são manipulados por algoritmos específicos gerando diferentes informações, as quais podem ser consultadas, analisadas, visualizadas e impressas. Segundo Moreira (2001), um SIG é capaz de:

- Representar graficamente informações de natureza espacial, associando a estes gráficos informações alfanuméricas tradicionais;
- Representar informações gráficas sob a forma de vetores (pontos, linhas e polígonos) e/ou imagens digitais (matrizes de *pixels*);
- Recuperar imagens com base em critérios alfanuméricos;
- Realizar operações de aritmética de polígonos tais como união, interseção e diferença;
- Oferecer recursos de visualização dos dados geográficos na tela do computador, utilizando para isto uma variedade de cores;
- Interagir com o usuário através de uma interface amigável, geralmente gráfica;
- Oferecer recursos para entrada e manutenção de dados, utilizando equipamentos como mouse, mesa digitalizadora, GPS e *scanner*;
- Oferecer recursos para a composição de saídas e geração de resultados sob a forma de mapas, gráficos e tabelas, para uma variedade de dispositivos, como impressoras e *plotters*;

O primeiro SIG data da década de 60, desenvolvido no Canadá para criar um inventário automatizado dos recursos naturais, cujo principal objetivo era o planejamento de recursos naturais e o uso do solo (Câmara *et alii*, 1997). Nos anos 70 os SIGs eram restritos às grandes organizações. O recente desenvolvimento tecnológico no *hardware*, como o aumento da capacidade de armazenamento de dados, e no *software*, como algoritmos para manipulação de imagens digitais, tem tornado esta técnica mais comum e acessível, permitindo

sua aplicação em áreas como: demografia, cartografia, controle de tráfego, planejamento agrícola, monitoramento ambiental, etc. O SIG pode ser aplicado em objetos com a dimensão de um quarteirão, de uma bacia hidrográfica como a amazônica, atendendo interesses governamentais ou privados.

Segundo Câmara *et alli* (1997) os SIGs pode ser classificado em três gerações:

- Primeira Geração (1980-1990): baseada no CAD (*Computer Aided Design*) cartográfico, cujo uso principal é o desenho de mapas. Paradigma típico de trabalho é o mapa, herdeiro da tradição cartográfica. O trabalho é isolado e sem a preocupação de gerar arquivo digital;
- Segunda Geração (1990-1997): baseada em bancos de dados geográficos, concebidas para uso em ambiente cliente-servidor, cujo uso principal é a análise espacial;
- Terceira Geração: baseado em bibliotecas digitais geográficas, caracterizadas pelo gerenciamento de grande base de dados geográficos. O uso principal consiste na disponibilidade de dados georeferenciados através de redes locais e remotas. A terceira geração pode se entendida como sistemas orientados à relação entre instituição e demais agentes sociais.

As aplicações de um SIG em questões sócio-econômicas geralmente utilizam escalas grandes (1:200 a 1:20.000), enquanto as questões ambientais trabalham com escalas pequenas (1:20.000 ou menores), com conseqüente perda da resolução da medida. As aplicações ambientais podem ter escala global, continental, regional e local. Os dados são obtidos em geral via sensoriamento remoto (fotos de satélite e imagens de radar), associadas a parâmetros coletados em campo. Como exemplo de aplicação do SIG em questões ambientais pode-se citar:

- Formação de um banco de dados ambientais em escala continental, em reação aos problemas com chuva ácida, desenvolvido por países europeus (Mounsey, 1993);
- Estudo de impacto ambiental causado pelo zoneamento urbano na qualidade das águas nos EUA (Woodcock *et alii*, 1990);
- Criação de parques de vida selvagem na Nova Zelândia (Kliskey, 1994);
- Monitoramento das queimadas na Amazônia (INPE: www.inpe.br). Desde 1989 o INPE vem produzindo estimativas anuais das taxas de desflorestamento da Amazônia Legal. Até o ano de 2003, estas estimativas foram produzidas por interpretação visual de imagens. A partir dos incrementos do desflorestamento identificados em cada imagem, as taxas são estimadas para o ano de referência. Os resultados mais recentes indicam uma estimativa de taxa de desflorestamento para o período 2001-2002 de 25.400 km².
- Projeto: Brasil Visto do Espaço (Embrapa: www.embrapa.br). Pela primeira vez já é possível observar claramente a real situação de 100% do território nacional, 8.547.403,5 km². Mosaicos inéditos para todos os Estados brasileiros foram gerados a partir de imagens recentes dos satélites Landsat 5 e 7, e permitem ver, com detalhes, como está a situação de cada um deles. Exemplo desta imagem é dado pela Figura 3.

Neste trabalho foi aplicado um SIG desenvolvido pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE): o Spring 3.6. O foco desta aplicação foi à utilização das ferramentas disponíveis neste *software* para investigar a bacia do Rio Negro como uma unidade hidrográfica constituída de inúmeros conjuntos de dados georeferenciados: dados pedológicos, dados pluviométricos, dados hidrológicos, etc. Estes conjuntos de dados formam diferentes mapas que podem ser tratados como elementos sobreponíveis (Figura 2). A estes dados georeferenciados da bacia do Rio Negro foram atribuídos parâmetros ambientais coletados nas diferentes campanhas realizadas na bacia do Rio Negro como a concentração de

mercúrio total nas águas de chuvas. Por fim, este banco de dados georeferenciados foi manipulado para se encontrar respostas a alguns aspectos fundamentais da dinâmica biogeoquímica do mercúrio como fluxos inter-reservatórios e a massa de mercúrio exportada pelos fluxos evasivos do MDG nas sub-bacias dos tributários do Rio Negro, conforme será abordado no item 4.2

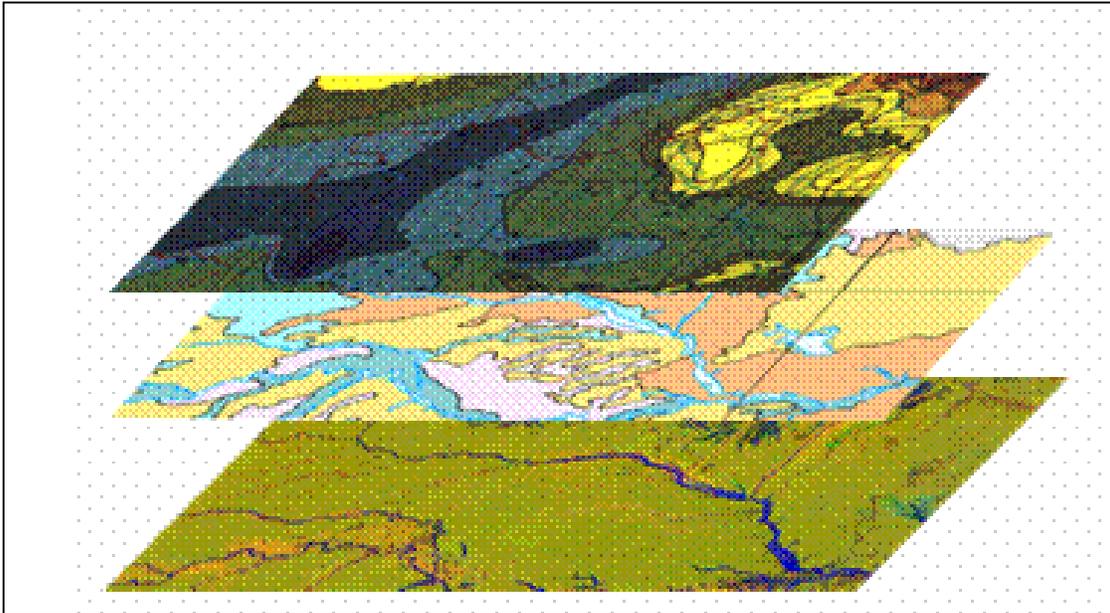


Figura 2: Diferentes atributos de um mesmo conjunto de coordenadas geográficas da bacia do Rio Negro. De baixo para cima: imagem de radar, mapa pedológico e mapa pluviométrico.

3 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INSTRUMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. Espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio, CVAFS, marca Brooks Rand®.

3.1.2. Seringa para injeção de vapor saturado de mercúrio, tipo “gas-tight”, de 10 e 25 µL, marca Hamilton.

3.1.3. Frasco gerador de vapor saturado de mercúrio, construído segundo Dumarey *et alii* (1985).

3.1.4. Condutivímetro, marca Hanna, modelo HI 8733.

3.1.5. Destilador construído em quartzo, para destilação sub-ebulição de HCl.

3.1.6. Analisador de carbono orgânico, marca Shimadzu, modelo TOC 5000.

3.1.7. Purificador de água marca Millipore MilliQ plus.

3.1.8. Areia recoberta por ouro (AFS-24), marca Brooks Rand®.

3.1.9. Bomba de ar portátil, marca Krypton Air, modelo 400.

3.1.10. Potenciômetro marca ATI ORION, modelo PerpHect 370.

3.1.11. Temporizador marca Chron Trol, modelo XT.

3.1.12. Medidor de vazão marca Gilmont.

3.1.13. Sistema de Posicionamento Global (GPS), marca Garmin, mod. GPS 45XL

3.2 - SOLUÇÕES E REAGENTES

3.2.1. Soluções e reagentes empregados para a determinação de mercúrio

3.2.1.1. Soluções de referência de íons Hg^{2+} , preparados diariamente a partir da diluição adequada de uma solução estoque marca Merck, de concentração igual a 1 g L^{-1} . Estas soluções de referência contêm ainda $50 \mu\text{L}/100 \text{ mL}$ de uma solução $0,5\% \text{ m/v}$ de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (AlfaAesar) e $1\text{mL}/100 \text{ mL}$ de HCl concentrado destilado (Merck).

3.2.1.2. Solução de Cloreto Estanoso (Aldrich) $10\% \text{ m/v}$ preparado em HCl (Merck) $10\% \text{ v/v}$, purgado por 45 minutos com N_2 purificado por meio de passagem através de coluna preenchida com areia recoberta com ouro, para uso como solução redutora do Hg^{2+} .

3.2.1.3. Solução de Cloreto de Bromo para determinação de mercúrio total, preparada através da dissolução de $11,0 \text{ g}$ de KBrO_3 (Alfa-Aesar) e $15,0 \text{ g}$ de KBr (Alfa-Aesar) em 200 mL de água destilada, seguida de cuidadosa e lenta adição de 800 mL de HCl (Merck), destilado sob condições sub-ebulição em destilador de quartzo.

3.2.1.4. Solução de Cloridrato de Hidroxilamina (Aldrich) $30\% \text{ m/v}$ empregado para eliminar o excesso de BrCl na determinação de mercúrio total por fluorescência atômica.

3.2.2. Soluções e reagentes empregados para a determinação de carbono orgânico dissolvido.

3.2.2.1. Solução estoque de carbono total, com concentração de 1000 mg L^{-1} , preparada pela dissolução de $2,125 \text{ g}$ de Biftalato de Potássio P.A., seco em estufa a 110°C por 2 horas, em um litro de água destilada.

3.2.2.2. Solução estoque de carbono inorgânico, com concentração de 1000 mg L⁻¹, preparado pela dissolução de 3,500 g de Bicarbonato de Sódio P.A., seco em estufa a 110 °C por 2 horas e 4,410 g de Carbonato de Sódio P.A. seco a 270 – 290 °C por 1 hora, em um litro de água destilada desaerada.

3.3 - DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DO MERCÚRIO E DE OUTROS PARÂMETROS AMBIENTAIS

As determinações das espécies do mercúrio e de outros parâmetros ambientais realizados neste trabalho foram conduzidas em campo, mediante um laboratório montado no interior da embarcação, e no Laboratório de Química Ambiental, na Unicamp. Na tabela 1 estão discriminados os tipos de análises e local em que foram realizadas.

Tabela 1 – Local e tipo das análises dos parâmetros ambientais em diferentes matrizes.

Local das análises	Matriz Ambiental		
	Águas superficiais	Águas de chuva	Atmosfera
Campo: <i>in situ</i> (embarcação)	-mercúrio dissolvido gasoso (MDG) -pH -OD -condutividade -temperatura -intensidade solar		-*mercúrio total (Hg _{atm})
Laboratório de Química Ambiental- Unicamp	-*mercúrio total (Hg _{total}) -*mercúrio reativo (Hg _{reativo}) -carbono orgânico reativo (COD)	- mercúrio total (Hg _{total})	

3.3.1. COLETA E DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM DIFERENTES MATRIZES AMBIENTAIS

O método utilizado para a determinação de mercúrio foi a Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio. No caso das amostras de água, o procedimento de coleta utilizou frascos de PET (polietileno tereftalato), previamente descontaminados segundo técnica estabelecida por Fadini e Jardim (2000a).

O Laboratório de Química Ambiental (LQA), vinculado ao Instituto de Química da UNICAMP, possui amplo conhecimento e longa experiência com métodos analíticos para concentrações de mercúrio na ordem de sub-ppt, amparado por periódicas comparações interlaboratoriais. Esta competência desenvolvida ao longo de mais de uma década, aliada aos estudos já realizados na bacia do Rio Negro, fornece uma base científica segura para os estudos realizados neste trabalho.

3.3.1.1. Determinação de mercúrio reativo em águas superficiais

Um volume de 100 mL de água foi colocado em um frasco, do tipo lavador provido de válvula de quatro vias, que recebeu a adição de 2 mL de uma solução de cloreto estanoso 20% m/v em ácido clorídrico 10% m/v, previamente purgado por 60 min com argônio fluindo a 500 mL min^{-1} . O frasco contendo a amostra foi purgado com argônio a uma vazão de 300 mL min^{-1} por 20 min, sendo o gás efluente levado até uma coluna de quartzo contendo 0,36 g de areia de ouro. O tempo de purga foi controlado manualmente, e uma vez encerrada, a coluna era desconectada do sistema de amalgamação e conectada ao sistema de detecção, onde era aquecida por 45 s, por uma tensão de 10 V dissipada em uma resistência de Ni/Cr de 1,2 Ohm enrolada à cela. Como gás de arraste foi utilizado argônio a uma vazão de 30 mL min^{-1} , para transportar o mercúrio liberado pelo aquecimento da coluna de amalgamação até a cela de detecção (Fadini, 1999).

Cada amostra de água acondicionada em garrafa PET de 600 mL foi congelada e transportada para o LQA, onde sofreu três determinações com alíquotas de 100 mL (n=3). Este foi também o número de repetições utilizadas para a determinação de Hg_{total} em todas as amostras de águas realizado neste trabalho.

3.3.1.2. Determinação de mercúrio total em águas superficiais

A determinação de mercúrio total foi obtida pela adição, ao frasco lavador contendo 100 mL da amostra previamente digerida, de 10 mL L^{-1} de uma solução de cloreto de bromo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, que em temperatura ambiente promove a oxidação das formas orgânicas de mercúrio em 30 min deixando o metal disponível para a redução com cloreto estanoso. É importante adicionar 0,4 mL de uma solução de 30 % (m/v) $NH_2OH.HCl$ para eliminar traços de halogênios formados a partir do cloreto de bromo que podem danificar a areia recoberta de ouro das colunas (Método 1631, US EPA, 1999).

3.3.1.3. Determinação de mercúrio dissolvido gasoso (MDG) em águas superficiais

Neste sistema determina-se ainda o mercúrio dissolvido gasoso (MDG) a partir da purga de 1,0 L de amostra em garrafa de PET por 30 min utilizando argônio a uma vazão de 500 mL min^{-1} . O mercúrio removido por arraste é pré-concentrado em uma coluna de ouro e posteriormente detectado conforme já descrito para mercúrio reativo (Fadini, 1999). A curva de calibração é feita segunda técnica descrita por Dumarey *et alii* (1980).

3.3.1.4. Determinação de mercúrio total na atmosfera

A quantificação de mercúrio na atmosfera é obtida pela passagem de um fluxo de ar atmosférico através de uma coluna de quartzo preenchida com areia recoberta de ouro, que se situa a 1 m sobre a superfície da água. O ar é aspirado

para dentro da coluna por meio de uma bomba de aquário portátil, a qual é colocada a uma distância de 2 m da coluna. A vazão é controlada por um medidor de vazão, conectado à bomba aspiradora, situada a cerca de 1 m da coluna de coleta. Mediante uma vazão entre 300 e 500 mL min⁻¹ e um tempo de amostragem entre 5 e 10 horas são coletados volumes de 90 L a 180 L de ar. Em seguida a coluna de amostragem é submetida ao mesmo procedimento descrito no item 3.3.1.1.

3.3.2. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) em águas superficiais

Frascos de vidro, com capacidade de 30 mL e tampas de polietileno revestidas com membrana de PTFE foram empregados, exibindo ausência de contaminação quando avaliados através de brancos de campo contendo água de alta pureza proveniente do equipamento MilliQ. Os frascos eram previamente lavados com água de alta pureza e secos em estufa a 110° C. As amostras de água foram filtradas no filtro Millipore com membrana de acetato de celulose 0,45 µm. As amostras de água foram preservadas mediante a adição de 300 µL de H₃PO₄ P.A e posterior congelamento. Estas foram transportadas até Campinas onde foram analisadas no Analisador de Carbono Orgânico.

3.4 - EXPERIMENTO FOTOQUÍMICO COM ÁGUAS DO RIO BRANCO E DO RIO CAURÉS: ADIÇÃO DE Fe²⁺

O Rio Branco é formado por águas brancas cujos parâmetros ambientais apresentados na campanha de Fevereiro de 2003 (período de seca) foram: pH = 6,8, COD = 3,5 mg C L⁻¹ e Hg_{total} = 0,8 ng L⁻¹. Por sua vez, o Rio Caurés é um rio de águas pretas cujos parâmetros foram: pH = 4,6, COD = 12,1 mg C L⁻¹ e Hg_{total} = 3,1 ng L⁻¹. Estes dois rios foram escolhidos por representarem os dois tipos predominantes de águas que formam os lagos e rios da bacia do Rio Negro. O objetivo do experimento foi avaliar a contribuição dos íons Fe²⁺ no mecanismo de oxidação e redução fotoinduzida.

Preparação das amostras: as amostras de água do Rio Branco foram coletadas e acondicionadas em garrafas PET de 1500 mL, sem *head space*. Quatro amostras de águas do Rio Branco receberam a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ e de $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. Quatro outras amostras receberam somente a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$.

Monitoramento das amostras: duas amostras, uma de cada grupo, tiveram a concentração de MDG medida logo após o procedimento acima. Estas amostras foram consideradas como “brancos” do experimento. Em seguida, as garrafas PET contendo as amostras foram mantidas imersas no início da coluna d’água, de tal modo que pudessem receber a radiação solar e mantivessem a mesma temperatura das águas do rio. Uma amostra representante de cada grupo foi embrulhada com papel alumínio, evitando-se assim a sua exposição à radiação solar. Em períodos de 2, 4 e 6 horas de exposição ao sol, as amostras eram retiradas e a concentração de MDG era determinada. As amostras embrulhadas com papel alumínio foram retiradas no final do experimento, sendo analisadas por último. Para o Rio Caurés, o experimento fotoquímico seguiu este mesmo procedimento.

3.5 - EXPERIMENTO FOTOQUÍMICO NAS ÁGUAS DO LAGO IARA E DO RIO BRANCO

Da mesma forma do item anterior, o Lago Iara e o Rio Branco foram escolhidos por representarem os dois tipos de águas que formam a bacia do Rio Negro. O Lago Iara apresentou durante a campanha de Janeiro de 2002 (período de seca) os seguintes parâmetros ambientais: $\text{pH} = 4,7$, $\text{COD} = 14,0 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{Hg}_{\text{total}} = 11,3 \text{ ng L}^{-1}$. Os mesmos parâmetros para o Rio Branco foram: $\text{pH} = 6,7$, $\text{COD} = 3,1 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{Hg}_{\text{total}} = 2,8 \text{ ng L}^{-1}$. O objetivo do experimento foi estudar tanto a influência do pH quanto da concentração da matéria orgânica no mecanismo de oxidação e redução fotoinduzida do mercúrio nestas águas.

Preparação das amostras: O primeiro experimento fotoquímico consistiu na remoção parcial da matéria orgânica das águas do Lago Iara mediante o uso de

colunas Sep Pak[®] C18. As águas coletadas em garrafas PET passaram através das colunas mediante o uso de uma bomba peristáltica a uma vazão de 3 mL min⁻¹. O segundo experimento consistiu na alteração do pH das amostras de águas do Lago Iara de 4 para 7 mediante a adição de NaOH 0,2 mol L⁻¹, enquanto para as amostras de águas do Rio Branco, o pH foi alterado de 7 para 4 mediante a adição de HCl 0,2 mol L⁻¹. Em ambos os experimentos as amostras de águas alteradas foram comparadas com as respectivas amostras de águas naturais. Um grupo de amostras de cada tipo foi acondicionada em garrafas PET de 600 mL, sem a presença de *head space*, onde todas sofreram a adição de 100 ng L⁻¹ Hg²⁺. Após esta preparação, as amostras foram acondicionadas na superfície dos lagos e monitoradas segundo o mesmo procedimento discutido no item anterior.

3.6 - DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS.

3.6.1 Área de estudo: a bacia do Rio Negro compreende uma área de 690.000 km² no território brasileiro, e na confluência com o Rio Solimões dá origem ao Rio Amazonas.



Figura 3 - Fotografia de satélite de parte da bacia do Rio Negro (ao Norte) e do Rio Solimões (ao Sul). A área em vermelho corresponde à bacia do Rio Negro. Alguns rios e lagos estudados neste trabalho são indicados.

3.7 CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES DE CAMPO.

As campanhas, num total de quatro, foram realizadas em Fevereiro e Julho de 2001, Janeiro/Fevereiro de 2002 e Janeiro/Feveiro de 2003. Os locais de coletas e um resumo das atividades são informados a seguir:

Tabela 2 - Campanhas realizadas na bacia do Rio Negro em Fevereiro de 2001: locais, datas e atividades.

Local	Posição	Data (2001)	Perfil 24 horas : Fluxo MDG	Perfil 24 horas : Hg_{atm}	Análise da água
Lago Iara	S: 01°20.010' W: 62°03.809'	11-12/02	x	x	x
Lago Ramada	S: 01°00.351' W: 62°44.925'	14-15/02	x	x	x
Foz do Rio Aracá	S: 00°46.223' W: 62°56.060'	16-18/02			x
Lago Fernandola	S: 00°46.223' W: 62°56.060'	17/02			x
Lago Nazaré	S: 00°58.006' W: 62°54.360'	19/02			x
Lago Iara	S: 01°20.010' W: 62°03.809'	20-21/02			x

Tabela 3 - Campanhas realizadas na bacia do Rio Negro em Julho de 2001: locais, datas e atividades.

Local	Posição	Data (2001)	Perfil 24 horas : Hg_{atm}	Análise da água
Lago Iara	S: 01°20.010' W: 62°03.809'	20-21/07		x
Rio Marauíá	S: 00°23.946' W: 62°12.255'	23/07	x	x
Rio Urubaxi	S: 00°32' W: 64°48'	24/07		x
Rio Daraá	S: 00°08.076' W: 64°06.319'	24/07		x
Rio Padaueri	S: 00°08.076' W: 64°06.319'	25/07		x
Rio Preto	S: 00°07.043' W: 62°56.060'	25-26/07	x	x
Rio Demene	S: 00°46.223' W: 62°56.060'	27-28/07		x
Rio Aracá	S: 00°46.223' W: 62°56.060'	27-28/07		x

Tabela 4 - Campanhas realizadas na bacia do Rio Negro em Janeiro/Fevereiro de 2002 : locais, datas e atividades.

Local	Posição	Data	Perfil 24 horas : Fluxo MDG	Perfil 24 horas : Hg _{atm}	Análise da água	Experimento fotoquímico
Lago Iara	S: 01°20, W: 62°03	03/02	x	x	x	x
Lago Araçá	S: 01°14, W: 61°50	31/01	x	x	x	
Rio Branco	S: 01°14, W: 61°50	31/01				x

Tabela 5 - Campanhas realizadas na bacia do Rio Negro em Janeiro/Fevereiro de 2003: locais, datas e atividades.

Local	Posição	Data	Perfil 24 horas : Fluxo MDG	Perfil 24 horas : Hg _{atm}	Análise da água	Experimento fotoquímico
Lago Iara	S: 01°20, W: 62°03	23/01	x	x	x	x
Lago Araçá	S: 01°14, W: 61°50	19/01	x	x	x	
Rio Branco	S: 01°14, W: 61°50	18/01				x
Rio Caurés	S: 01°79, W: 62°19	25/01				x
Rio Jaú	S: 01°54, W: 60°12	18/01			x	
Rio Juaperi	S: 01°26, W: 61°36	25/01			x	
Rio Unini	S: 01°40, W: °32.593'	18/01			x	

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados em dois itens. No primeiro item são apresentadas as estimativas dos fluxos do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera em águas brancas e pretas, cujo comportamento foi comparado com o de outros sistemas aquáticos do planeta. Em seguida, o comportamento do fluxo do MDG foi discutido à luz dos resultados dos experimentos realizados em diferentes campanhas na bacia do Rio Negro, onde se procurou esclarecer como os mecanismos fotoquímicos participam na especiação do mercúrio na coluna d'água. Esta análise desenvolveu-se mediante a comparação dos resultados das águas brancas e pretas, sendo que as últimas receberam uma atenção maior devido ao fato de apresentarem um comportamento diferenciado. No segundo item, foram discutidos os resultados concernentes à integração dos valores estimados dos fluxos do MDG e dos valores de parâmetros ambientais, como a concentração de mercúrio total, realizadas em diferentes compartimentos ambientais, com as características da bacia de drenagem de diferentes tributários do Rio Negro, incorporando informações georeferenciadas mediante o uso do Sistema de Informações Geográficas (SIG) e do Sensoriamento Remoto (SR). Enquanto no primeiro item a ênfase permaneceu na análise dos fluxos e suas causas, o segundo teve um caráter de síntese ao contextualizar os fluxos do MDG perante outros processos de transporte do mercúrio na bacia do Rio Negro, gerando por fim, subsídios à formulação de um modelo geral para o ciclo biogeoquímico do mercúrio neste ecossistema. O conjunto dos parâmetros ambientais medidos nas águas superficiais e na atmosfera nas quatro campanhas foi colocado como apêndice, constituindo-se em um banco de dados sobre a bacia do Rio Negro.

4.1 - FLUXOS DO MERCÚRIO DISSOLVIDO GASOSO (MDG) NA INTERFACE ÁGUA/ATMOSFERA NA BACIA DO RIO NEGRO.

Para se estimar os fluxos do MDG na interface água/atmosfera utilizou-se a Lei de Fick, a qual é governada pelo gradiente de concentração (ΔC) e a velocidade de transferência do gás (K), conforme equações 1 e 2.

$$F = - K \Delta C \quad 1$$

$$\Delta C = (C_{atm}/H - C_{\acute{a}gua}) \quad 2$$

onde F é o fluxo do MDG, sendo que o sinal (-) indica fluxo invasivo e (+) fluxo evasivo, sentido água/atmosfera; C_{atm} e $C_{\acute{a}gua}$ são as concentrações do gás na atmosfera e na coluna d'água, respectivamente, e H é a constante da lei de Henry, adimensional, calculada pela linearização dos valores da solubilidade do mercúrio metálico em função da temperatura (Sanema, 1975) de acordo com a equação 3:

$$\log H = -1002[1/T(K)] + 2,866 \quad 3$$

A constante de Henry é uma grandeza termodinâmica e estabelece as concentrações esperadas de um determinado gás na atmosfera e na água numa situação de equilíbrio. A partir do valor da constante de Henry e tendo sido medida a concentração do mercúrio na atmosfera (C_{atm}), pode-se calcular, mediante a equação 4, a concentração do mercúrio na água em uma situação de equilíbrio ($C_{\acute{a}gua}^{equil\acute{b}rio}$).

$$H = C_{atm} / C_{\acute{a}gua}^{equil\acute{b}rio} \quad 4$$

Com estes parâmetros é também possível calcular o grau de saturação do MDG na coluna d'água pela equação 5.

$$S(\%) = [C_{(\text{água})\text{medido}} / C_{(\text{água})\text{saturação}}] \times 100 \quad 5$$

Embora a constante da Lei de Henry forneça informações importantes sobre a distribuição do mercúrio na atmosfera e na água, ela não contempla o aspecto cinético e, portanto, é incapaz de prever o tempo necessário para um sistema em desequilíbrio, águas saturadas ou sub-saturadas, atingirem o equilíbrio mediante fluxos evasivos ou invasivos. Esta função está reservada para a velocidade de transferência (K). Segundo o modelo de troca gasosa do filme fino (Liss e Slater, 1974), o valor de K é a razão entre a difusividade do gás na água (D) e a espessura do filme fino (z) formada na interface água/atmosfera, onde ocorre o processo de difusão molecular do gás, ($K=D/z$). Na prática, um dos modelos utilizados para se estimar o valor de K para o mercúrio, proposto por Liss e Merlivat (Costa e Liss, 1999), utiliza o gás CO₂ como referência. O valor da velocidade de transferência para o CO₂ (K_{CO_2}) é estimado em função de três regimes de dinâmica de fluidos, descritos pelas equações 6, 7 e 8.

$$K_{\text{CO}_2} = 0,17v; v < 3,6 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{regime laminar}) \quad 6$$

$$K_{\text{CO}_2} = 2,85v - 9,65; 3,6 \text{ ms}^{-1} < v < 13 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{regime turbulento}) \quad 7$$

$$K_{\text{CO}_2} = 5,90v - 49,3; v > 13 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{regime ondulado}) \quad 8$$

onde K é a velocidade de transferência do CO₂ (K_{CO_2}) em cm h⁻¹ e v é velocidade do vento (m s⁻¹).

Uma vez calculada a velocidade de transferência do CO₂ (K_{CO_2}) é possível estimar a do mercúrio (K_{Hg^0}) através das equações 9 e 10, onde o último termo foi normalizado para o número de Schmidt, dado pela razão entre a viscosidade da água (η) e a difusividade do gás nesta mesma água (D), a uma determinada

temperatura, (η/D) . O número de Schmidt para o CO_2 em águas continentais é 600, e para as águas oceânicas 660, a 20 °C. Como exemplo do número de Schmidt (Sc) para o mercúrio, pode-se citar o trabalho de Costa e Liss (1999) no Mar do Norte, $K_{\text{Hg}}^0 = 370$ ($\eta = 1,0717 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $D = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

$$K / K_{\text{CO}_2} = (Sc_{\text{Hg}}^0 / Sc_{\text{CO}_2})^{-2/3} \quad (\text{regime laminar}) \quad 9$$

$$K / K_{\text{CO}_2} = (Sc_{\text{Hg}}^0 / Sc_{\text{CO}_2})^{-0,5} \quad (\text{regime turbulento}) \quad 10$$

Além do modelo de Liss e Merlivat, existe o proposto por Wanninkhof (1992), expresso pela equação 11:

$$K = 0,31 \nu^2 (Sc_{\text{Hg}}^0/660)^{-0,5} \quad 11$$

Ambos os modelos derivam de dados experimentais e têm sido utilizados para se estimar os fluxos do mercúrio, apesar do modelo de Wanninkhof poder apresentar valores de K cerca de 8 vezes maior do que o de Liss e Merlivat (Rolfhus e Fitzgerald, 2001). Na tabela 6 constam as estimativas da velocidade de transferência do mercúrio em diferentes corpos aquáticos e a correspondente velocidade do vento. Por exemplo, Lindberg e Zhang (2000) ao investigarem os fluxos do MDG nos Everglades, Flórida, trabalharam com a equação de Wanninkhof e com uma velocidade do vento de $3,9 \text{ m s}^{-1}$, que corresponde a valores de K_{Hg}^0 de $5,9 \text{ cm h}^{-1}$. Vandal *et alii* (1991) ao estudarem lagos temperados nos EUA, cuja velocidade média dos ventos era de 2 m s^{-1} , adotaram o valor de K_{Hg}^0 de $1,5 \text{ cm h}^{-1}$. Os autores consideraram que o valor de $1,5 \text{ cm h}^{-1}$ seria aproximadamente cerca de 10 vezes inferior ao valor que predomina nos oceanos, cuja velocidade média dos ventos é de $7,4 \text{ m s}^{-1}$. Na bacia do Rio Negro, a velocidade média dos ventos está abaixo da $3,6 \text{ m s}^{-1}$, sendo que para o caso específico da cidade de Manaus, esta velocidade é de $2,4 \text{ m s}^{-1}$. Em função da inexistência de uma base de dados da velocidade dos ventos nas regiões estudadas neste trabalho, bem como estimativas do número de Schmidt para as

suas águas, este trabalho adotou o mesmo valor utilizado por Vandal *et alii* (1991), $1,5 \text{ cm h}^{-1}$, em vista de serem águas continentais e com velocidade do vento semelhante à bacia do Rio Negro, além ter sido utilizada por Fadini (1999) nas estimativas anteriores de fluxos nestes corpos aquáticos, o que é útil para este trabalho para fins de comparação.

Tabela 6 - Valores da velocidade de transferência (K) para diferentes sistemas aquáticos do planeta.

Local	Velocidade do vento (m s^{-1})	Modelo	Velocidade de transferência do mercúrio (cm h^{-1})	Referência
Everglades-EUA	3,9	Wanninkhof	5,9	Lindberg e Zhang, (2000)
Long Island-EUA	4,5	Wanninkhof	5,6	Rolfhus e Fitzgerald, (2001)
	6,4		13,8	
	3,6		6,1	
Lagos-EUA	2,0	Wanninkhof	1,5	Vandal <i>et alii</i> (1991)
Long Island-EUA	4,5	Liss e Merlivat	2,0	Rolfhus e Fitzgerald, (2001)
	6,4		7,3	
	3,6		0,8	

De acordo com a discussão acima, para se estimar os fluxos do MDG neste trabalho foi utilizada a Lei de Fick (equação 1). Para isto foi realizada a seguinte seqüência: a) medição da temperatura da água na interface água/atmosfera, para através da equação 3 se calcular a constante de Henry, H; b) medição da concentração do mercúrio total da atmosfera, C_{atm} , e da concentração do MDG na coluna d'água, $C_{\text{água}}$, para mediante a equação 2 se calcular o gradiente de concentração entre a atmosfera e a coluna d'água.

Um aspecto importante da aplicação da Lei de Fick é a grande diferença gerada pelas estimativas do valor da velocidade de transferência, que constitui uma causa de incerteza nos valores dos fluxos do MDG. Não obstante, quando estas estimativas são utilizadas de modo relativo como no caso da comparação

dos fluxos do MDG noturnos e diurnos, bem como na comparação dos fluxos do MDG em águas pretas e brancas, a Lei de Fick é um importante método para se esclarecer, de modo padronizado, os mecanismos envolvidos na exportação/importação de MDG em corpos aquáticos.

Por meio desta lei foram estimados os fluxos do MDG no Lago Araçá durante as campanhas de Fevereiro de 2002 (Figura 4) e Janeiro de 2003 (Figura 5), o que permitiu observar um comportamento diuturno bem definido destes fluxos, com valores diurnos variando de 0,47 a 7,19 $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, e valores noturnos menores do que o limite de quantificação (0,45 $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Estes valores de fluxo do MDG encontram-se na mesma ordem de muitos sistemas aquáticos do planeta (Tabela 7).

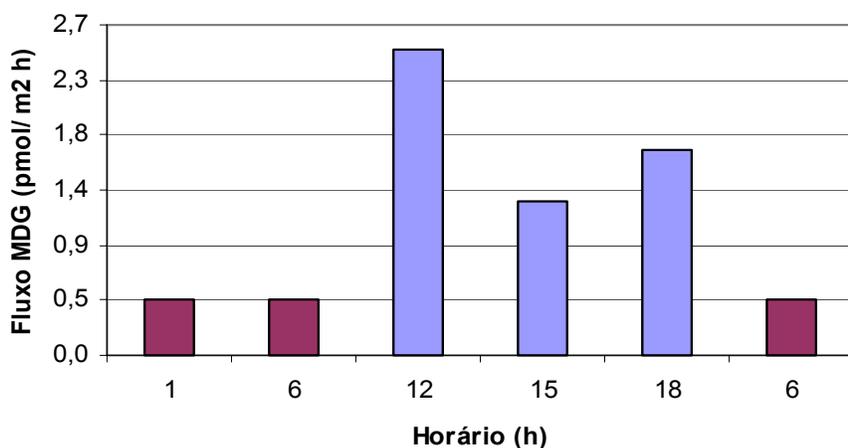


Figura 4 - Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera do Lago Araçá. As atividades iniciaram-se à 1 h do dia 21 de Janeiro de 2002. Os fluxos foram estimados utilizando-se a equação 1: $k = 1,5 \text{ cm h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 7,0 \text{ pmol m}^{-3}$.

A saturação do MDG em águas naturais durante o período diurno e por conseqüência a geração de fluxos evasivos do MDG têm constituído a regra em termos de fluxos do mercúrio na interface água/atmosfera (Amyot *et alii*, 1997a, b e c; Ferrara *et alii*, 2000; Hedgecock e Pirrone, 2001; Vandal *et alii*, 1991; Lindberg e Zhang, 2000).

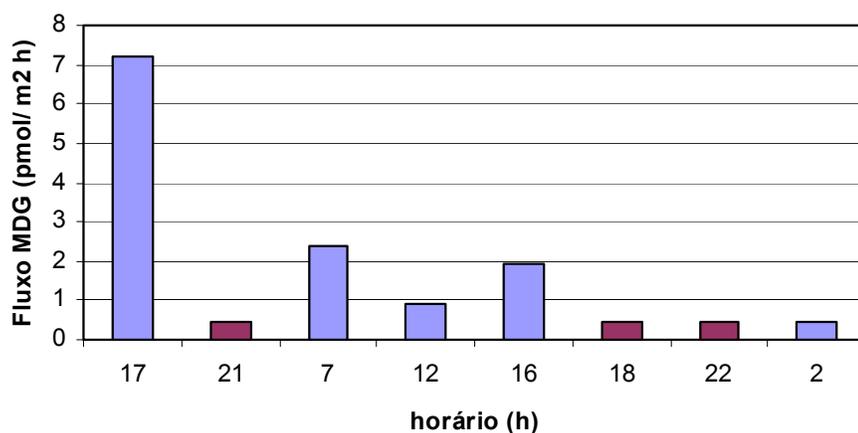


Figura 5 - Fluxos do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera do Lago Araçá. As atividades iniciaram-se às 17 h do dia 31 de Janeiro de 2003. Os fluxos foram estimados utilizando-se a equação 1: $k = 1,5 \text{ cm h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 7,9 \text{ pmol m}^{-3}$.

Tabela 7 - Valores do fluxo de mercúrio dissolvido gasoso (MDG) em diversos sistemas aquáticos do planeta.

Local	Fluxo MDG pmol m ⁻² h ⁻¹	Referência
Little rock lake	1 a 4,16	Vandal <i>et alii</i> (1991)
Flórida Everglades	< 15	Lindberg e Zhang (2000)
Região Marítima Costeira da Suécia	3	Gardfeldt <i>et alii</i> (2001a)
Mar Tyrrheniam- Europa (inverno)	3,5- 10	Ferrara <i>et alii</i> (2001)
Bacia do Rio Negro-Amazônia	2,7	Fadini (1999)
Bacia do Rio Negro-Amazônia	2,2	Este trabalho

Vandal *et alii* (1991) investigaram diversos lagos temperados nos Estados Unidos e observaram que em geral estes sistemas aquáticos estão supersaturados de MDG, atingindo valores maiores durante o verão e decrescendo em função do pH. Costa e Liss (2000) ao estudarem a geração de MDG em águas salgadas argumentam que a redução fotoinduzida mediada pelas substâncias húmicas seria responsável pelo comportamento diurno destes sistemas aquáticos, visto que os fluxos do MDG durante o dia foram superiores

aos noturnos. Schroeder *et alii* (1992) ao estudarem a volatilização do MDG no lago Eagle, Canadá, também verificaram que, além do comportamento sazonal do fluxo do MDG na interface água/atmosfera, havia um comportamento diurno com fluxos maiores durante o período iluminado. Para explicar este fato, os autores reportaram-se ao estudo realizado por Cooper e Lean (1989), no qual foi observado um comportamento diurno do H_2O_2 no lago Jacks, Canadá. A partir deste ponto, houve uma associação entre o H_2O_2 fotogerado na coluna d'água e o comportamento redox do mercúrio, conforme expresso na reação 23 apresentada na introdução deste trabalho. Deste modo, a fotoredução do mercúrio manteve-se associada às substâncias húmicas e ao H_2O_2 fotogerado.

As estimativas dos fluxos do MDG discutidos até aqui derivaram de medidas *in situ*, e para comprovar a validade das hipóteses acerca da redução fotoinduzida em águas brancas, atribuída como causa destes fluxos evasivos, foram utilizados experimentos fotoquímicos. Vale observar previamente que todos os experimentos fotoquímicos contidos neste trabalho envolveram a coleta e a manipulação das amostras de águas no laboratório instalado na embarcação. A incerteza analítica destas medidas baseou-se nos desvios-padrão da determinação de Hg_{total} nas amostras de águas pretas e brancas, e em média correspondem a um valor de 10% do resultado encontrado. Enfim, os resultados destes experimentos em dois anos consecutivos, campanhas de Janeiro de 2002 e 2003, demonstraram uma tendência temporal crescente da concentração do MDG, comportamento este que corrobora o mecanismo de redução fotoinduzida (Figura 6). Por sua vez, as amostras não iluminadas não demonstraram o mesmo desempenho, o que pode ser atribuído à ausência da ação indutora da radiação solar.

De um modo geral, os estudos que se sucederam a estas abordagens pioneiras realizadas sobre os fluxos do MDG na interface água/atmosfera em lagos, rios e oceanos seguem um modelo que pode ser resumido da seguinte for-

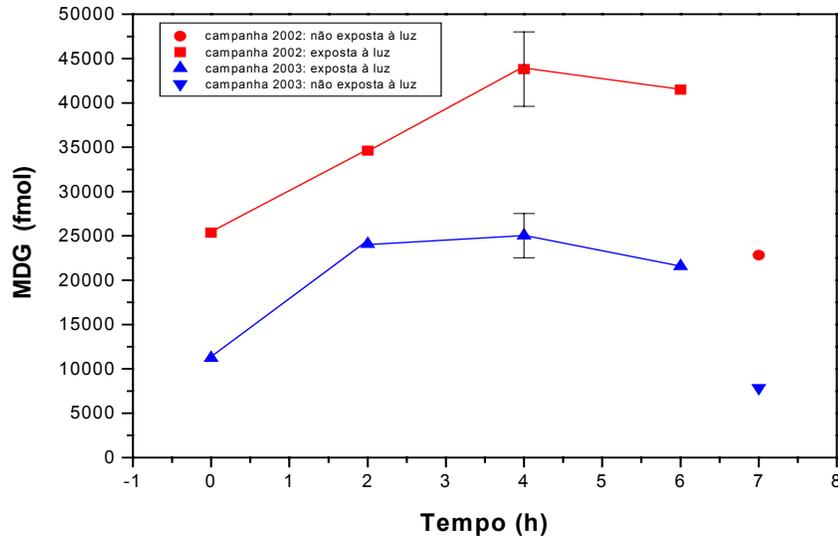


Figura 6 - Evidência experimental da redução fotoinduzida em águas brancas do Rio Branco durante as campanhas de Janeiro de 2002 e 2003. Ambas tiveram a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$. A média da intensidade solar foi 3 mW cm^{-2} (365 nm).

ma: 1) os fluxos do MDG apresentam um comportamento diuturno, com valores máximos durante o dia; 2) os fluxos do MDG apresentam um comportamento sazonal, com valores máximos durante o verão; 3) as reações fotoinduzidas desempenham um papel principal na formação de MDG na coluna d'água e 4) a matéria orgânica contribui para a formação do MDG (Vandal *et alii* 1991; Schroeder *et alii* 1992; Poissant e Casimir, 1997; Ferrara e Mazzolai, 1998; Ferrara *et alii*, 2000; Lindberg e Zhang, 2000; Marks e Beldowska, 2001; Gardfeldt *et alii*, 2001a).

Quando as estimativas dos fluxos do MDG foram realizadas para corpos aquáticos formados por águas pretas, os resultados demonstraram um comportamento diuturno que não se enquadrou no modelo discutido acima, visto não ter apresentado fluxos evasivos durante o período diurno. Exemplo deste comportamento é dado pelo Lago Ramada (Figura 7), onde os fluxos noturnos foram evasivos e menores do que $4,95 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, e os fluxos diurnos atingiram valores de $-0,27 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. É importante observar que o limite de quantificação da estimativa do fluxo do MDG pela Lei de Fick varia em função da C_{atm} . Outro

exemplo é o Lago Iara, com fluxos noturnos que atingiram $7,19 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, e diurnos menores que $0,45 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Figura 8).

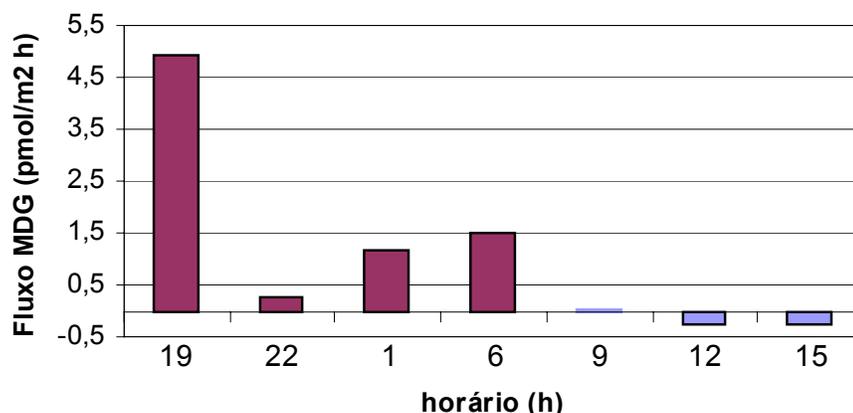


Figura 7 - Fluxos de mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na interface água/atmosfera do Lago Ramada (águas pretas). As atividades iniciaram-se às 19:00 h do dia 14 de Fevereiro de 2001. Os fluxos foram estimados utilizando-se a equação 1: $k = 1,5 \text{ m h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 22,5 \text{ pmol m}^{-3}$.

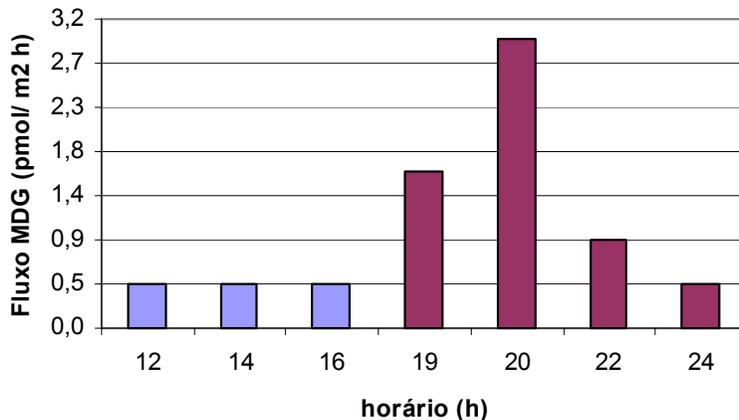


Figura 8 - Estimativa dos fluxos do MDG na interface água/atmosfera no Lago Iara (águas pretas), bacia do Rio Negro, durante a campanha de 2003. Os fluxos foram estimados utilizando-se a equação 1: $k = 1,5 \text{ cm h}^{-1}$ e $C_{\text{Hg atm}} = 5 \text{ pmol m}^{-3}$.

Estes resultados eram os esperados diante do fato de que as estimativas dos fluxos diurnos realizadas nestas águas por Fadini (1999) terem apresentado a primeira evidência em águas naturais da oxidação fotoinduzida do Hg^0 a Hg^{2+}

pelo H_2O_2 fotogerado (Brosset, 1987; Schroeder *et alii*, 1992), de acordo com a reação 20 apresentada na introdução deste trabalho.

É importante destacar que as águas pretas se diferenciam no complexo cenário das águas que formam a bacia do Rio Negro pela elevada concentração de matéria orgânica dissolvida, $\text{COD} = 15 \text{ mg C L}^{-1}$, as quais são constituídas por cerca de 50% de substâncias húmicas (Leenher, 1980), e pela acidez de suas águas, com pH próximo de 4. Com o objetivo de investigar a influência desta matéria orgânica na fotoprodução do MDG foi realizado um experimento fotoquímico durante a campanha de Janeiro de 2003 com as águas do Lago Lara, onde a matéria orgânica foi parcialmente removida ao passar por uma coluna Sep Pak[®] C18. O objetivo do experimento foi analisar o efeito da concentração de COD na geração/consumo do MDG na coluna d'água. Deste modo, o conteúdo original de matéria orgânica, $\text{COD} = 15 \text{ mg C L}^{-1}$, foi reduzido para 9 mg C L^{-1} . Os resultados deste experimento demonstraram, para ambas as situações, uma tendência temporal decrescente da quantidade de MDG (Figura 9), sendo que as amostras que sofreram remoção parcial da matéria orgânica apresentaram um decaimento menos acentuado. Para melhor compreender estes resultados é importante considerar a fotoquímica destas águas.

Amon e Benner (1996) estudaram a fotoreatividade destas águas e verificaram altas taxas de consumo de matéria orgânica, $4,7 \mu\text{M C h}^{-1}$. Este valor foi cerca de oito vezes superior à mesma taxa de consumo das amostras de águas não iluminadas. Neste experimento observou-se também um significativo consumo de O_2 dissolvido, apresentando para as amostras iluminadas um consumo na ordem de $3,7 \mu\text{M O}_2 \text{ h}^{-1}$, e para as amostras não iluminadas de $0,3 \mu\text{M O}_2 \text{ h}^{-1}$. Segundo os autores, a elevada fotoreatividade da matéria orgânica das águas pretas pode ser explicada pela descarboxilação fotoquímica, RC(O)O^- , observada em vários estudos (Miles e Brezonik, 1981; Amon e Benner, 1996). Esta descarboxilação fotoquímica ocorre devido à presença do ciclo redox do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, o qual pode mineralizar a matéria orgânica e consumir O_2 dissolvido em águas naturais.

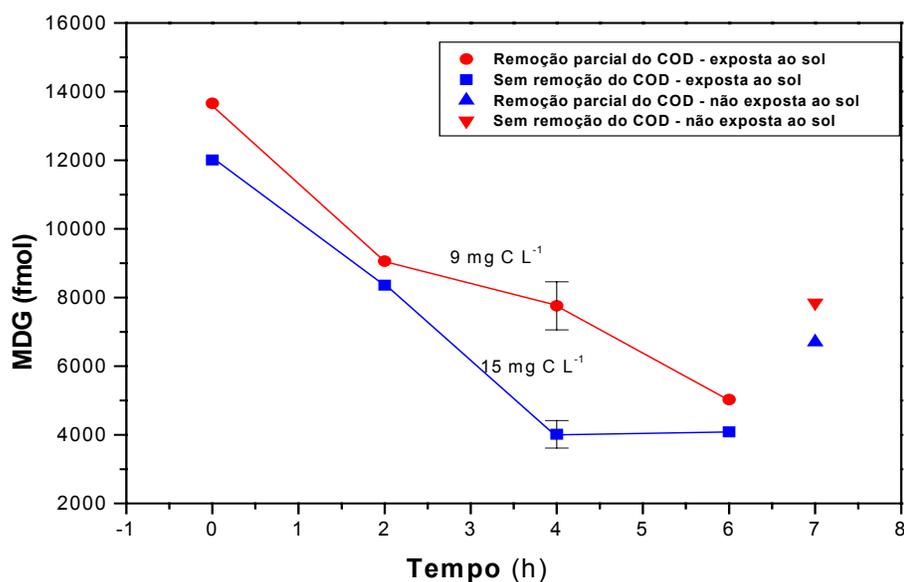
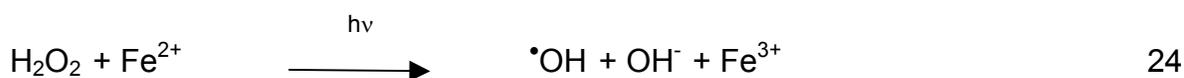
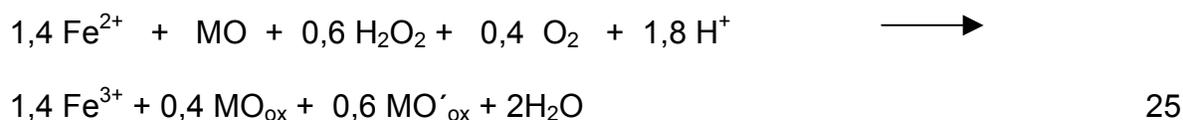


Figura 9 - Comparação entre a oxidação fotoinduzida do mercúrio nas águas do Lago Iara em diferentes concentrações de matéria orgânica. Ambas tiveram a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$. A média da intensidade solar foi $2,8 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).

Deste ciclo fotoinduzido são geradas espécies transientes como o H_2O_2 e o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pode ser gerado mediante a reação de Fenton (reação 24), na qual o H_2O_2 oxida o íon Fe^{2+} . Zepp *et alii* (1992) estudaram a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em solução aquosa (pH 3-8) por este mecanismo e observaram que ao serem iluminadas, as amostras sofriam um aumento significativo na produção destes radicais. Este mecanismo de foto-oxidação foi chamado de reação Foto-Fenton. Em recente trabalho, Southworth e Voelker (2003) demonstram que para sistemas aquosos com características representativas de águas naturais ácidas e com concentração de ferro na ordem de micromolar a reação Foto-Fenton pode ser o processo mais importante na formação de radicais hidroxila e no consumo do H_2O_2 .



Vários estudos têm analisado a cinética de oxidação do íon Fe^{2+} pelo H_2O_2 (King e Farlow, 2000; Voelker *et alii*, 1997; Santana-Casiano *et alii*, 1990). Segundo Voelker e Sulzberger (1996), a presença dos ácidos fúlvicos pode aumentar a velocidade da reação de Fenton mediante a formação de um complexo Fe^{2+} -Fulvato que reage mais rapidamente com o H_2O_2 do que com o íon Fe^{2+} hidratado. Os autores também apontaram para o fato de que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formado pela reação de Fenton poderia reagir novamente com ácidos fúlvicos, gerando radicais orgânicos. Estes, por sua vez, poderiam reduzir o O_2 dissolvido e formar o íon superóxido, $\text{O}_2^{\cdot-}$, que em seguida regeneraria o H_2O_2 . O H_2O_2 poderia, finalmente, oxidar o íon Fe^{2+} . O efeito global deste ciclo envolve o consumo do H_2O_2 e pode ser expresso pela reação 25, onde o MO'_{ox} representa os produtos da reação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com ácidos fúlvicos que não resultaram na formação do íon superóxido, $\text{O}_2^{\cdot-}$. Os autores compararam esta reação com aquela proposta por Miles e Brezonik (1981), os quais assumiram um mecanismo onde o O_2 reagia diretamente com o íon Fe^{2+} . Todavia, em condições ácidas a reação entre o íon Fe^{2+} e O_2 possui uma cinética lenta. Zuo e Hoigné (1992) já haviam levantado esta hipótese da formação de íon superóxido a partir da redução do oxigênio dissolvido pelos radicais orgânicos ao analisarem a formação de H_2O_2 em águas de chuva.



Deve-se acrescentar que, além da reação de Fenton, outros mecanismos podem gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em águas naturais. Por exemplo, a fotólise direta dos hidroxos complexos de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, dos óxidos, Fe_2O_3 e dos oxihidróxidos de ferro, FeOOH (Feng e Nansheng, 2000).

Neste contexto, é relevante considerar a especiação química do ferro em águas superficiais ricas em O_2 dissolvido para verificar se suas espécies podem sustentar a reação de Fenton. O ferro dissolvido pode existir em dois estados de

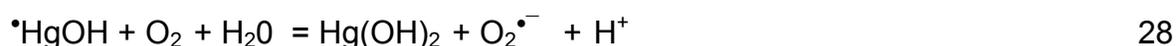
oxidação em águas naturais, o íon Fe^{2+} e o íon Fe^{3+} . O íon Fe^{3+} é termodinamicamente mais estável em águas oxigenadas. Sung e Morgan (1980) ao estudarem a cinética de consumo do íon Fe^{2+} em sistema aquoso propuseram a seguinte equação para um meio homogêneo:

$$-d[\text{Fe}^{2+}] / dt = k[\text{OH}^-]^2 P_{\text{O}_2} [\text{Fe}^{2+}] \quad 12$$

Portanto, a oxidação do íon Fe^{2+} em águas naturais depende fortemente do pH do meio e da concentração de O_2 dissolvido na coluna d'água. Em sistemas aquáticos aeróbios os íons Fe^{2+} são rapidamente oxidados pelo O_2 dissolvido em pH próximo do neutro (Emmenegger *et alii*, 1998), e em pH ácido, a velocidade da reação decresce (Voelker *et alii*, 1997). Devido a este fato, o íon Fe^{2+} pode atingir significativas concentrações em águas naturais ácidas (Barry *et alii*, 1994). Além disso, existem vários processos que são capazes de reduzir o íon Fe^{3+} a Fe^{2+} (Santana-Casiano *et alii*, 2000). Theis e Singer (1974) demonstraram que apreciáveis concentrações de íon Fe^{2+} podem ser mantidas em meio aquoso rico em O_2 dissolvido na presença de determinadas espécies orgânicas, por exemplo, o ácido tânico, embora outras possam acelerar a taxa de oxidação (Santana-Cassiano, 2000). Quando processos fotoquímicos estão envolvidos na presença de ligantes orgânicos como ácido oxálico, húmicos e fúlvicos, tem sido demonstrado um aumento da fotoprodução do íon Fe^{2+} , uma vez que estes compostos organometálicos podem aumentar a solubilidade do íon Fe^{3+} , a absorção da radiação solar e o rendimento quântico (Southworth e Voelker, 2003). Hardison *et alii* (2003) demonstraram a existência da fotoprodução de íon Fe^{2+} em amostras de águas de chuva, atribuindo como um dos responsáveis pela redução do Fe^{3+} a presença de complexos organometálicos formados entre outros compostos pelo oxalato e as substâncias húmicas. Outro processo importante como fonte de íon Fe^{2+} em águas naturais é a dissolução fotoinduzida, quando íons férricos são liberados das estruturas cristalinas dos óxidos de ferro, como exemplo, a hematita, a goetita e a magnetita (Barry *et alii*, 1994, Kwan e Voelker, 2003).

Os processos fotoquímicos em águas naturais são, portanto, capazes de gerar significativas concentrações de íons Fe^{2+} , podendo proporcionar um comportamento diurno para esta espécie. Por exemplo, Barry *et alii* (1994) ao estudaram a cinética de oxidação do íon Fe^{2+} no lago Cristallina, Suíça, com pH em torno de 5,2, observaram um comportamento diurno para a concentração deste metal com aumento durante o período diurno. Não obstante é preciso observar que o H_2O_2 fotogerado em águas superficiais se contrapõe a esta tendência e contribui para a oxidação do íon Fe^{2+} .

Retomando a química redox do mercúrio, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) poderia constituir-se em mais uma espécie oxidante deste metal (reação 26), além do H_2O_2 , uma vez que as águas pretas, ácidas e ricas em matéria orgânica, são propícias a sua geração, através da reação de Fenton. Alguns trabalhos têm explorado este tema. Sommar *et alii* (2001) estudaram a oxidação do Hg^0 pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em meio aquoso, sendo que o processo inicia-se pela formação do composto radicalar $\cdot\text{HgOH}$, que na presença de oxigênio é oxidado a Hg^{2+} , conforme as reações 27 e 28. Zhang e Lindberg (2001) investigando a geração de MDG no Lago Superior, EUA, também argumentaram que os radicais hidroxila seriam responsáveis pela oxidação do Hg^0 nestas águas.



Outra consequência da presença dos radicais hidroxila, além de oxidar o Hg^0 , é o fato destes poderem destruir o metilmercúrio, gerando o íon Hg^{2+} (Gardfeldt *et alii*, 2001b). Ambos os processos têm consequências ecotoxicológicas importantes: o primeiro por aumentar a concentração do íon Hg^{2+} , precursor do metilmercúrio, e o segundo por destruir esta espécie organometálica.

A tendência temporal decrescente da concentração do MDG observado nos resultados expressos no experimento da Figura 9 pode, portanto, ser atribuído às reações de oxidação citadas acima, promovidas pelas espécies fotogeradas: H_2O_2 e $\cdot\text{OH}$. A razão das amostras com menor concentração de COD terem seu poder oxidante diminuído deve-se ao fato de que uma menor concentração de matéria orgânica gera menos espécies transientes ao sofrerem fotodegradação catalisada pelo par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Nas amostras não iluminadas, o que se pode inferir é que na ausência da fotoindução as condições não são propícias à geração das espécies transientes, conseqüentemente, a capacidade de oxidação do Hg^0 a Hg^{2+} fica comprometida nestas águas, de tal modo que as concentrações do MDG permanecem maiores que as das amostras iluminadas. Estes argumentos a favor da oxidação fotoinduzida são também válidos para os resultados observados no experimento realizado com as águas pretas do Rio Caurés durante a campanha de Janeiro de 2003 (Figura 10, pontos em vermelho), onde também houve um consumo do MDG com a exposição à radiação solar e constitui-se mais uma evidência experimental deste mecanismo fotoquímico.

Uma questão importante que emerge das hipóteses levantadas é se os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) poderiam agir como oxidantes do Hg^0 em águas brancas à semelhança do que ocorre em águas pretas. Deve-se notar que as águas brancas possuem uma menor concentração de COD, cerca de 3 mg C L^{-1} , e pH mais alcalino, em torno de 7, que não são condições propícias à reação de Fenton, o que pode implicar numa concentração insuficiente de radicais hidroxila capazes de sustentar a oxidação fotoinduzida. Este fato pode ser uma das razões de prevalecer nestas águas a redução fotoinduzida.

Da discussão feita até agora se esperava que a adição de íons Fe^{2+} nas águas brancas e pretas tornasse as condições mais propícias para a reação de Fenton, gerando uma maior concentração de radicais hidroxila que consumissem uma maior concentração de MDG. Nesta linha de argumentação foi conduzido um experimento fotoquímico no qual foi comparada a oxidação fotoinduzida do mercúrio nas águas pretas do Rio Caurés com o efeito provocado sobre esta oxidação pela adição do íon Fe^{2+} (Figura 10) e, de modo similar, entre a redução

fotoinduzida do mercúrio nas águas brancas do Rio Branco e o efeito provocado sobre esta redução pela adição do íon Fe^{2+} (Figura 11). Os resultados indicam que em ambos os corpos aquáticos as amostras iluminadas apresentaram um comportamento onde a presença de íons Fe^{2+} causou um decréscimo da concentração de MDG, fato este que pela seqüência da argumentação corresponde à conversão do H_2O_2 ($E = + 1,77 \text{ V}$) no $\cdot\text{OH}$ ($+ 2,8 \text{ V}$), um oxidante muito mais forte.

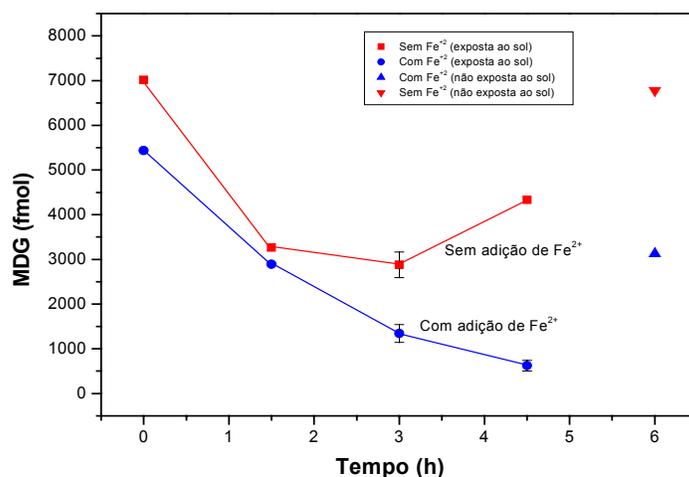


Figura 10 - Evidência da oxidação fotoinduzida do mercúrio (linha vermelha) nas águas pretas do Rio Caurés e o efeito provocado sobre essa oxidação pela adição do íon Fe^{2+} (linha azul). A média da intensidade solar foi $2,8 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).

Foi investigado também o papel regulador do pH na química redox do mercúrio. A idéia básica do experimento, realizado durante a campanha de Janeiro de 2002, foi elevar o pH das águas pretas para o valor das águas brancas, com o objetivo de converter a oxidação fotoinduzida em redução fotoinduzida, enquanto para as águas brancas foi abaixado o pH, para converter a redução em oxidação fotoinduzida. Para as águas brancas, os resultados atenderam as expectativas e pode-se verificar que o pH mais alcalino foi condição necessária para a geração de MDG nestas águas (Figura 12). Aliás, tanto nas estimativas de fluxos quanto nos experimentos fotoquímicos, as águas brancas têm apresentado um comportamento regular.

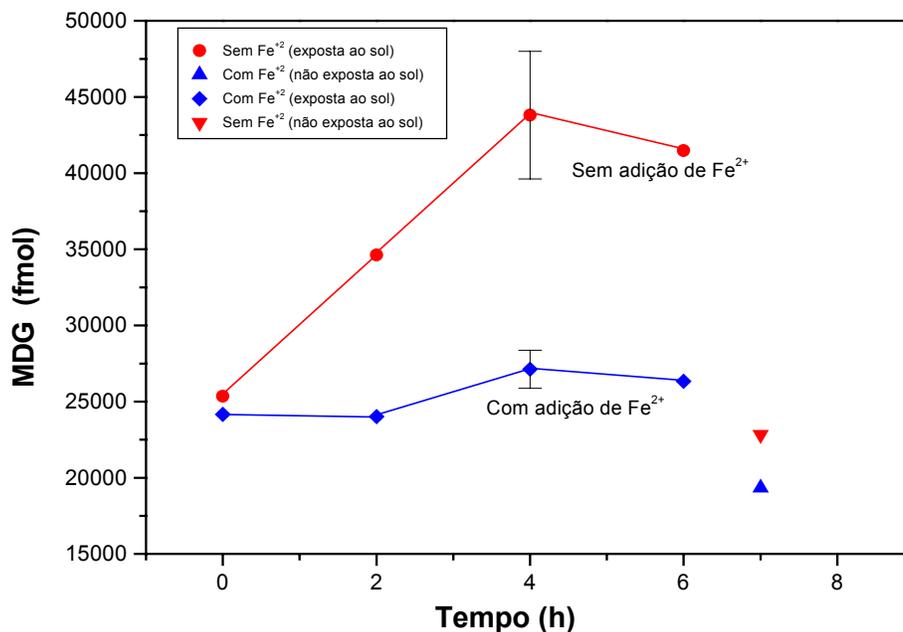


Figura 11 - Evidência da redução fotoinduzida do mercúrio (linha vermelha) nas águas brancas do Rio Branco e o efeito provocado sobre essa redução pela adição do íon Fe^{2+} (linha azul). Todas as amostras receberam a adição de $100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$. A média da intensidade solar foi $2,8 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).

No caso das águas pretas, tanto em seu pH natural (pH = 4) quanto no seu pH modificado (pH = 7), iluminadas ou não, as amostras não apresentaram tendências crescentes ou decrescentes, indicando a inexistência de geração ou consumo do MDG (Figura 13). Esperava-se neste caso um decréscimo temporal da concentração do MDG, caso ocorresse a oxidação fotoinduzida, responsável pela sub-saturação do MDG e pelos fluxos invasivos observados durante o dia nestas águas, comportamento este considerado típico deste sistema, em face das observações feitas em diversas campanhas. Além deste resultado inesperado, acrescenta-se um outro que reforça a presença da redução fotoinduzida, observada durante a campanha de Fevereiro de 2002, que foi o perfil diuturno vertical do MDG na coluna d'água (Figura 14). Neste caso, a presença da radiação solar provocou dois efeitos sobre o perfil do MDG. Primeiro, fez com que os perfis

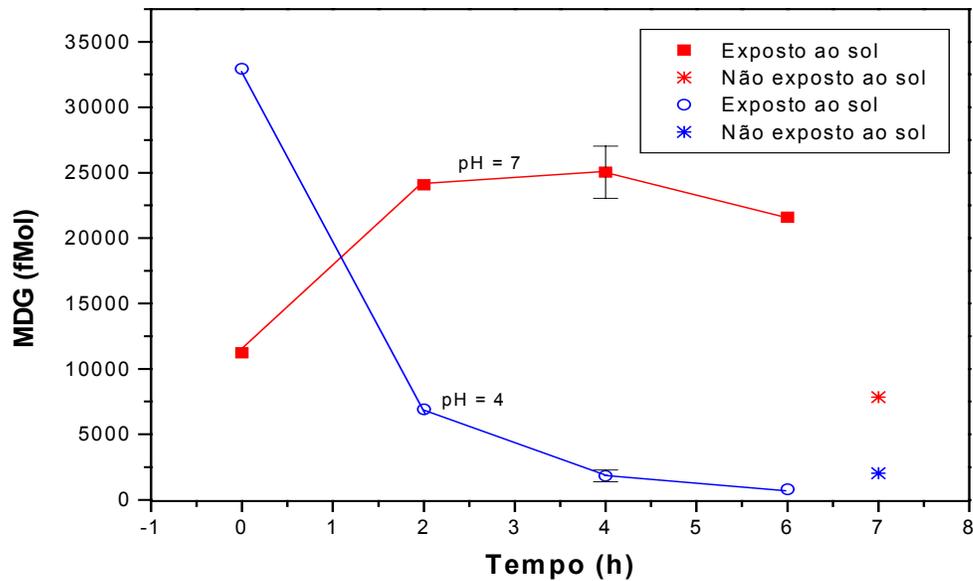


Figura 12 - Comparação entre a redução fotoinduzida do mercúrio nas águas brancas do Rio Branco (linha vermelha) e o efeito provocado sobre esta oxidação pela modificação do pH, de 7 para 4, com HCl 0,1 mol L⁻¹, durante campanha de Fevereiro/Janeiro de 2002. As amostras sofrem adição de 100 ng L⁻¹ de Hg²⁺. A média da intensidade solar foi 3,5 mW cm⁻² (365 nm).

diurnos tivessem valores de concentração de MDG maiores do que o perfil noturno. Segundo, que a concentração do MDG fosse decrescendo com a profundidade, uma vez que este decréscimo é função da absorção UV pela matéria orgânica, reduzindo a disponibilidade da radiação solar para a redução fotoinduzida do mercúrio com o aumento da profundidade. Estes argumentos também foram utilizados por Amyot *et alii* (1997c) ao analisarem os perfis verticais de MDG nos lagos temperados Range e Jacks, os quais apresentaram perfis verticais decrescentes de MDG semelhantes ao perfil do Lago Iara.

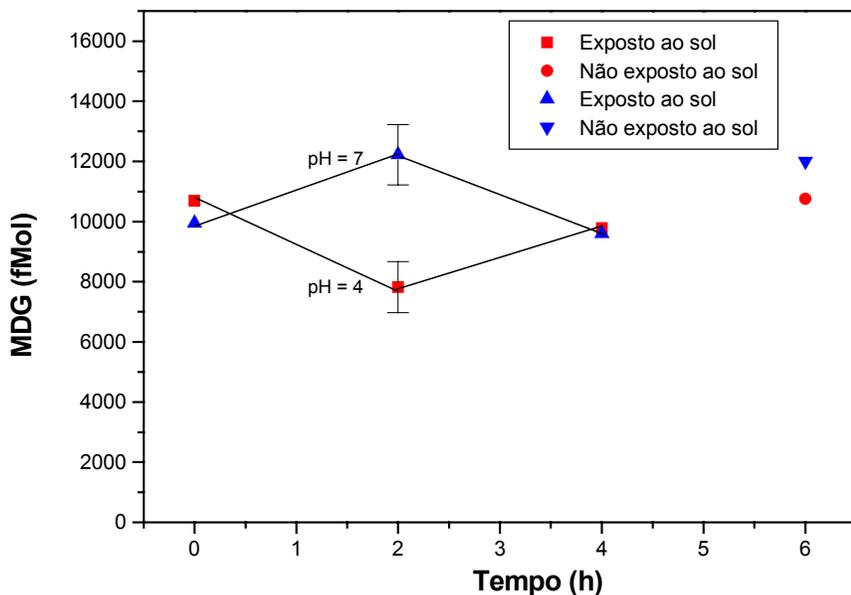


Figura 13 Comportamento do MDG nas águas pretas do Lago Iara durante campanha de Janeiro/Fevereiro de 2002 frente à mudança do pH. As amostras sofreram adição de 100 ng L^{-1} de Hg^{2+} e o pH foi aumentado com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de 4 para 7. A intensidade solar foi $3,5 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).

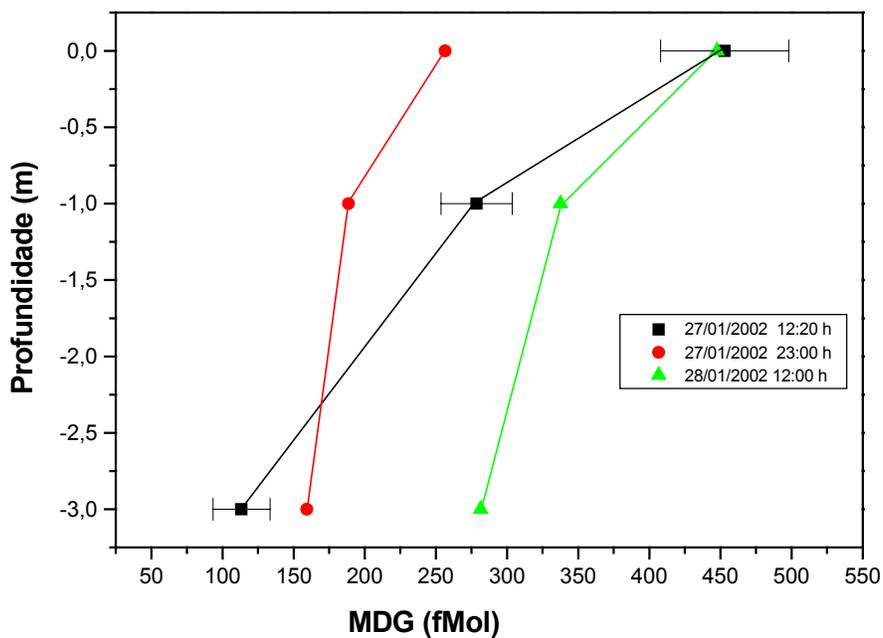


Figura 14 - Perfil vertical dos valores de MDG na coluna d'água do Lago Iara. Campanha de Janeiro de 2002.

A partir destas evidências experimentais, notou-se a existência de um comportamento redox atípico para as espécies aquosas do mercúrio nestas águas pretas, muito embora se enquadrasse nas observações da literatura, e das águas brancas da bacia do Rio Negro, isto é, a redução fotoinduzida, que neste caso deve ser atribuída à presença das substâncias húmicas, e não ao H_2O_2 fotogerado, já que prevalece o meio ácido. É importante destacar que a luz solar tem uma dupla influência com relação à fotoquímica do mercúrio em águas naturais. Ela pode agir tanto no sentido da redução quanto da oxidação fotoinduzida. O que definirá o predomínio de um mecanismo sobre o outro são as características destas águas (Gardfeldt *et alii*, 2001a). No caso das águas pretas, um aspecto que pode ser o responsável pela dualidade das reações redox estaria relacionado à matéria orgânica dissolvida (COD), a qual possui uma forte afinidade pelo mercúrio.

Na relação do mercúrio com a matéria orgânica surgem dois aspectos inter-relacionados: o transporte do mercúrio da bacia de drenagem para as águas superficiais e a cinética de geração/consumo do MDG. Com relação ao primeiro, o complexo Hg-matéria orgânica é muito estável, com uma constante de ligação na ordem de $10^{11,4} - 10^{13,2}$, no caso da matéria orgânica isolada dos Everglades, Flórida (Benoit *et alii*, 2001). Esta matéria orgânica, portanto, pode ser a responsável pelo transporte deste metal da bacia de drenagem para os lagos e rios.

Com relação à influência da matéria orgânica na química redox do mercúrio, é importante considerar suas características estruturais. A matéria orgânica dos lagos e rios é heterogênea e pode ser dividida em lábil e refratária. A matéria orgânica lábil seria principalmente de origem autóctone, derivada do fitoplâncton e das macrófitas, enquanto a de origem alóctone, geralmente é considerada mais refratária em função de ter sido exposta à degradação microbiológica e à transformações antes de atingir os corpos aquáticos, e em grande parte é formada por tecidos vegetais de plantas vasculares (Lindell *et alii*, 1995). Esta matéria orgânica refratária, todavia, constituída na sua maior parte de

substâncias húmicas, pode ainda sofrer subsequente fotodegradação quando exposta à radiação UV na coluna d'água, decompondo-se em unidades moleculares menores e carbono inorgânico dissolvido, CO e CO₂ (Miller e Zepp, 1995; Zuo e Jones, 1997). Estes fotoprodutos podem incluir compostos biologicamente assimiláveis e compostos de menor peso molecular, em geral compostos carbonilados, por exemplo, ácido cítrico, ácido acético, acetona (Moran e Zepp, 1997). No caso das águas pretas, a produção autóctone de matéria orgânica é considerada pobre devido ao baixo teor de nutrientes minerais e, portanto, a maior parte é predominantemente de fontes alóctones.

A composição qualitativa e a idade da matéria orgânica das águas superficiais estão associadas ao regime hidrológico dos rios que compõem a bacia do Rio Negro, marcada no primeiro semestre do ano por um período de chuvas e enchente, capazes de transportar e renovar a matéria orgânica da bacia de drenagem para os corpos aquáticos, e um segundo semestre marcado por um período de vazante, onde esta renovação tende a diminuir. Para o Rio Jaú, por exemplo, a variação da cota anual entre cheia e vazante oscila entre 5 e 7 metros, durante os quais são formadas as planícies de inundação, ao passo que o início da enchente é caracterizado por um breve período de estiagem, chamada localmente de *repiquete*, quando as águas estabilizam e diminuem (Fundação Vitória Amazônica, Parque Nacional do Rio Jaú).

Neste contexto apresentado para as águas pretas, é razoável argumentar que durante o período de enchente ocorra um significativo aporte de matéria orgânica nos lagos e rios da bacia do Rio Negro, que ao sofrer fotodegradação geram as espécies transientes capazes de oxidar o Hg⁰ a Hg²⁺, sub-saturando estas águas de MDG. Por sua vez, no período de vazante, à medida que a matéria orgânica vai envelhecendo na coluna d'água e, portanto, esgotando sua capacidade fotodegradativa, o declínio da concentração das espécies transientes permitiria a saturação destas águas que seriam liberadas para a atmosfera via fluxo evasivo do MDG.

Por fim, com o objetivo de integrar todas as observações dos resultados tanto das estimativas de fluxos do MDG realizados neste trabalho como daqueles

obtidos por Fadini (1999), juntamente com os experimentos fotoquímicos em águas superficiais, foi proposto um modelo para o comportamento do fluxo do MDG na interface água/atmosfera para toda a bacia hidrográfica do Rio Negro. Neste modelo, o comportamento dos fluxos do MDG apresenta características distintas para águas brancas e pretas. As águas brancas apresentam fluxos evasivos durante o dia, devido à redução fotoinduzida (figura 15) regida pelo H_2O_2 fotogerado e matéria orgânica, e durante a noite, estes fluxos tornam-se invasivos. Este comportamento se enquadra nas observações de outros corpos aquáticos já estudados em várias regiões do planeta. Por sua vez, nas águas pretas, durante o período noturno, os fluxos são evasivos, devido à redução do Hg^{2+} pelas substâncias húmicas, enquanto durante o dia, dois comportamentos podem ocorrer: 1- os fluxos são invasivos (oxidação fotoinduzida, figura 16b), comportamento este considerado típico destas águas e oposto ao das águas brancas e 2- os fluxos de MDG são evasivos (redução fotoinduzida, figura 16a).

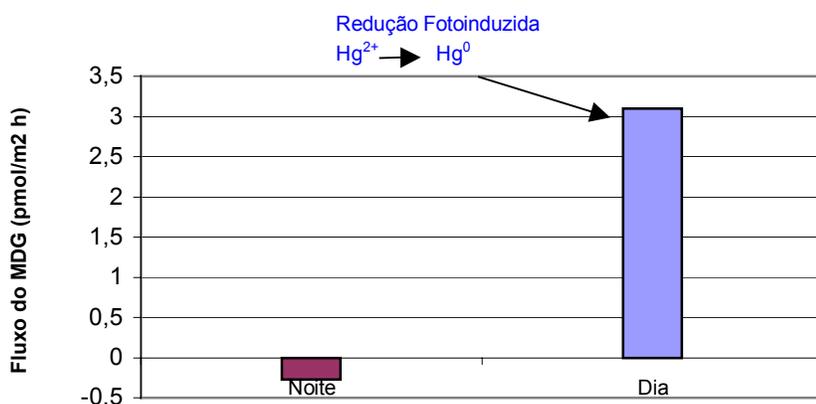


Figura 15 - Modelo do comportamento dos fluxos do MDG na interface água/atmosfera em sistemas aquáticos formados por águas brancas da bacia do Rio Negro

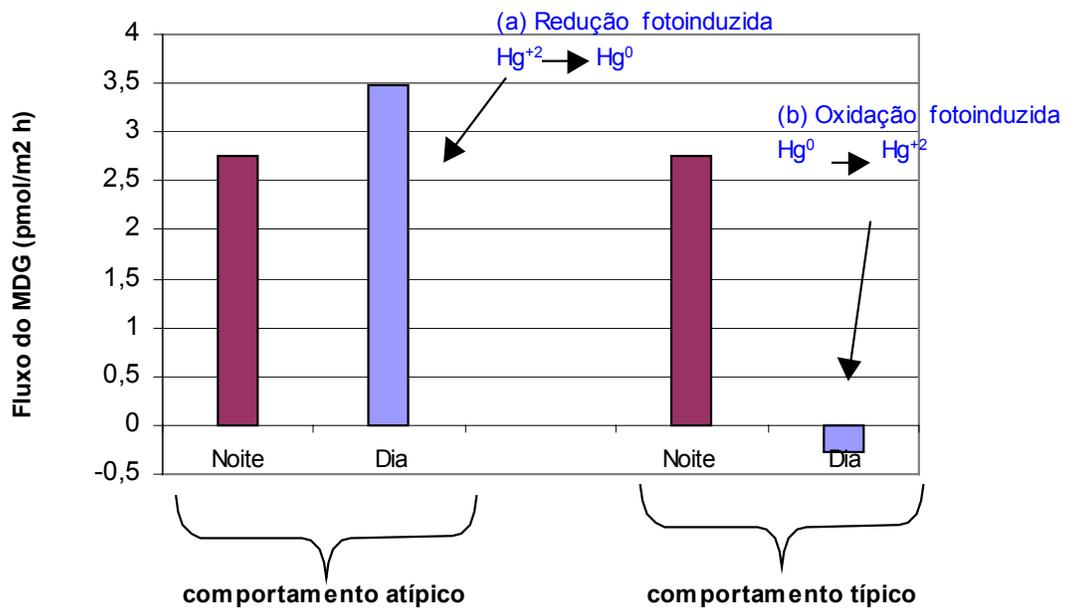


Figura 16 - Modelo do comportamento dos fluxos do MDG na interface água/atmosfera em sistemas aquáticos formados por águas pretas da bacia do Rio Negro.

4.2 - APLICAÇÃO DO SISTEMA DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS (SIG) E DO SENSORIAMENTO REMOTO (SR) NA INTERPRETAÇÃO DO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO MERCÚRIO NA BACIA DO RIO NEGRO.

Após investigar o comportamento dos fluxos do MDG na interface água/atmosfera e a respectiva cinética de geração e consumo nas águas pretas e brancas, este capítulo pretende contextualizar o significado destes fluxos para o ciclo biogeoquímico do mercúrio observando a bacia do Rio Negro como uma unidade geográfica que compartilha um conjunto de características estruturais em constante interação, como pedologia, regime hidrológico, regime pluviométrico, entre outras. Para tanto, foram utilizados os recursos das técnicas do Sistema de Informações Geográficas (SIG) mediante o uso do software SPRING 3.6 (Sistema de Processamento de Informações Geográficas) desenvolvido pelo INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) e do Sensoriamento Remoto (SR).

Nesta direção, uma primeira etapa visou a estimar a massa de mercúrio exportada para a atmosfera anualmente via fluxo do MDG na interface água/atmosfera em cada uma das sub-bacias de 18 tributários do Rio Negro, considerando o período de cheia, Maio a Julho, quando esta interface atinge sua maior dimensão em função das áreas inundadas que envolvem as florestas adjacentes ao leito dos rios, chamadas de igapós. Para isto, primeiramente obteve-se o tipo de cobertura da bacia do Rio Negro durante o período de cheia, fornecida pela imagem da bacia Amazônica gerada pelo projeto Global Rain Forest Mapping Project South América, 1995-1996, Volume AM-1 (Figura 17), obtida pelo satélite japonês JERS-1. O sensor deste satélite fez uso da técnica SAR (*synthetic aperture radar*), a qual tem a capacidade de distinguir as áreas que não são inundadas, chamadas de florestas de terra-firme, daquelas que foram inundadas (Kasischke *et alii*, 1997). Esta capacidade deve-se ao uso do radar para varrer a superfície investigada, gerando uma imagem composta por muitos *pixels*, sendo que cada um deles representa um brilho diferente numa escala cinza em função do retorno das microondas (*backscatter*) incididas sobre diferentes

superfícies: áreas escuras da imagem de radar representam superfícies lisas que fornecem um retorno muito baixo, como rios e lagos; áreas brilhantes podem representar florestas inundadas, devido à interação da superfície das águas com os troncos das árvores; e áreas com brilho médio representam florestas não inundadas, cujo dossel fornece razoável retorno das microondas, porém inferior àquele fornecido pelas florestas inundadas (Wang *et alii*, 1995). A imagem de radar composta por diferentes níveis de cinza não é reconhecida com facilidade pelo olho humano, o que levou à aplicação de composições coloridas para facilitar a interpretação dos dados. Esta composição é o resultado da combinação das bandas espectrais vermelho (R), verde (G) e azul (B) na imagem original. A imagem AM-1 é colorida em função deste processo.

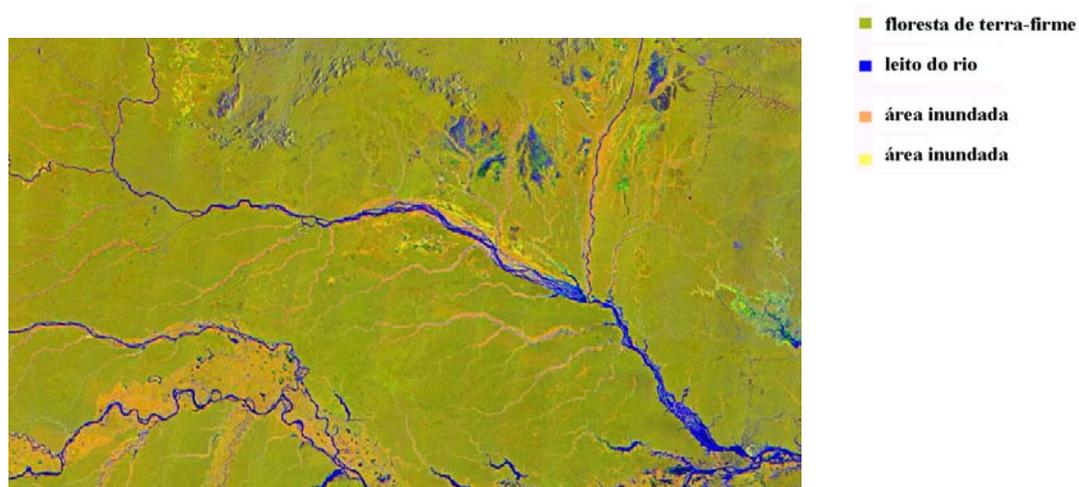


Figura 17 - Imagem AM-1 da bacia do Rio Negro com os diferentes tipos de cobertura. Mosaico composto de imagens obtidas no período de seca, Setembro a Dezembro de 1995 e no período de cheia, Maio a Julho de 1996. As áreas inundadas apresentam cores alaranjadas e amareladas em função dos diferentes tipos de florestas inundadas.

A partir da imagem AM-1 devidamente georeferenciada, os tipos de cobertura foram classificados mediante a elaboração de um mapa temático, chamado de MapaTiposCobertura, com as respectivas classes: floresta de mata firme, área inundada e leito do rio (Figura 18). De um modo geral, o objetivo deste

tipo de mapa é gerar classes que podem ser manipuladas como elementos algébricos pelo SPRING 3.6, possibilitando, entre outras operações, o cruzamento entre diferentes classes temáticas.

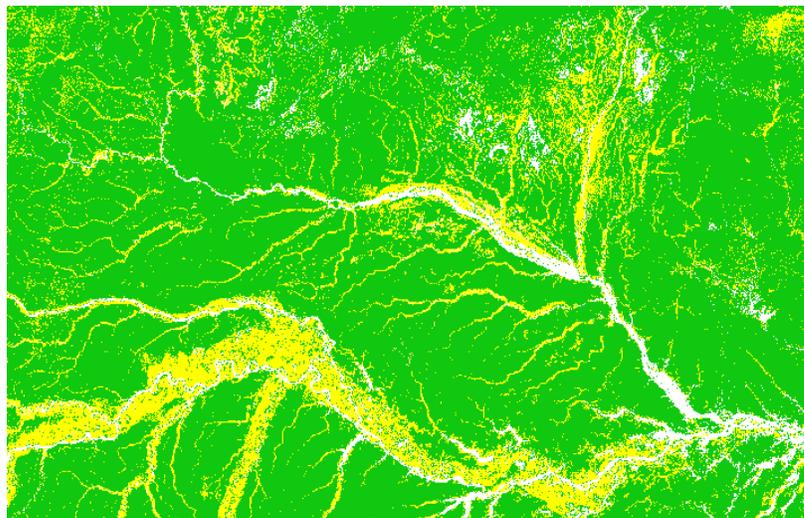


Figura 18 - Mapa temático da bacia do Rio Negro com as classes que representam diferentes tipos de cobertura (MapaTiposCobertura): floresta de mata-firme (verde), áreas inundadas (amarelo) e leito dos rios e regiões não-classificadas (branco). O esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 encontra-se no Apêndice I.

Desde que foi possível discriminar as áreas inundadas de outros tipos de cobertura, um próximo passo foi delimitar a área de drenagem de cada uma das 18 sub-bacias: rios Marauaiá, Tea, Uneiuxi, Aiuanã, Urubaxi, Cuini, Caurés, Unini, Jaú, Carabinani, Puduari, Jauaperi, Branco, Jufari, Demini, Aracá, Padaueri e Preto. Para isto foi construído um outro mapa temático, MapaPolígonos, com polígonos representando cada uma das 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro, delineados mediante o contorno da rede hidrográfica de cada tributário (Figura 19), fornecido pela imagem AM-1. Depois de definidos estes polígonos, a aplicação de uma das funções do Spring 3.6 permite calcular suas áreas em km^2 (Figura 20). Destas áreas de drenagem destaca-se a do Rio Branco, maior tributário do Rio Negro, com 160000 km^2 .

Os polígonos são aproximações da área de drenagem destas sub-bacias, já que não foi utilizado um modelo numérico de terreno (MNT) para sua estimativa, através dos quais pode-se, usando cotas de altitude, definir precisamente a área de drenagem. A incerteza associada a este tipo de abordagem pode ser avaliada para dois tributários, o Rio Padaueri e o Rio Demini, os quais abrigam estações pluviométricas da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Pelos números da tabela 8 nota-se que as diferenças estão na ordem de $\pm 13\%$, valores estes que não comprometem as conclusões posteriores deste trabalho.

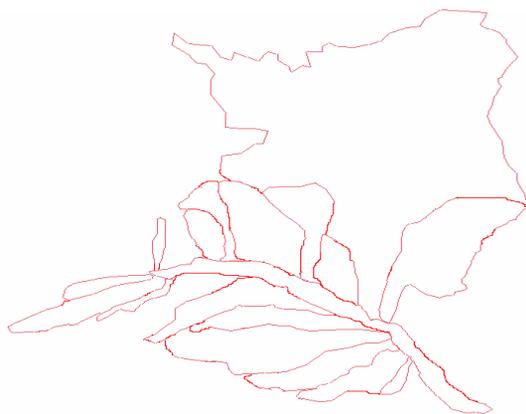


Figura 19 – Polígonos representando as áreas de drenagem das 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro (MapaPolígonos). Margem esquerda (superior, da esquerda para direita): rios Marauaiá, Preto, Padaueri, Aracá, Demini, Jufari, Branco e Jauaperi. Margem direita (inferior, da esquerda para direita): rios Tea, Uneiuxi, Aiuanã, Urubaxi, Cuini, Caurés, Unini, Jaú, Carabinani e Puduari.

O Spring 3.6 tem o recurso de combinar informações georeferenciadas através de operações algébricas booleanas e matemáticas entre mapas, capazes de sobrepor mesmas áreas geográficas com diferentes atributos, gerando novas classes temáticas. Este processo denomina-se cruzamento entre mapas e constitui-se uma função disponível, desde que os mapas temáticos tenham a mesma base georeferencial. Deste modo, o cruzamento do mapa temático contendo as classes que representam os tipos de cobertura da bacia do Rio Negro, entre elas as áreas inundadas com o mapa temático contendo os 18 polígonos que representam as áreas de drenagem das sub-bacias, forneceu a razão entre a área inundada e a área da sub-bacia (Figura 21). A razão (área inun-

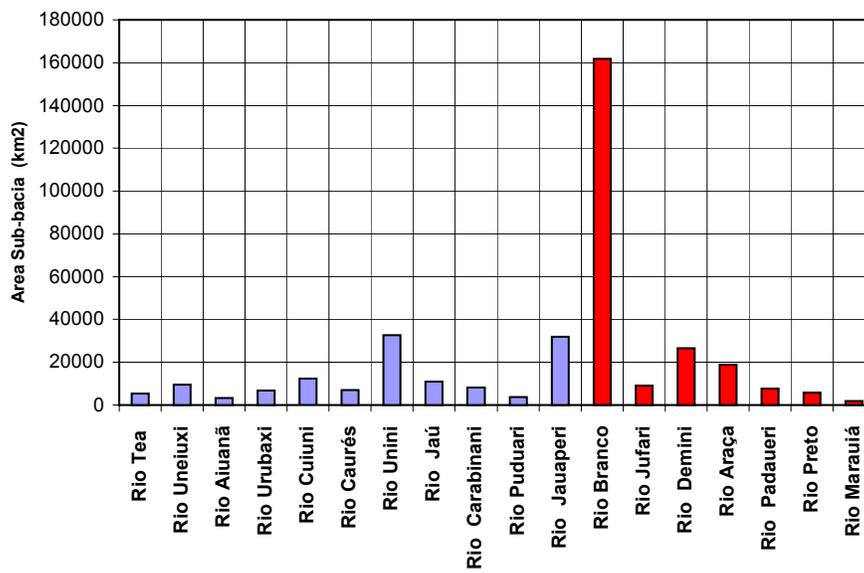


Figura 20 - Estimativa das áreas das sub-bacias de 18 tributários do Rio Negro. As colunas vermelhas representam os tributários da margem esquerda e as azuis representam os tributários da margem direita.

Tabela 8 - Comparação entre diferentes métodos de estimativa da área de drenagem dos rios Padaueri e Demini.

	Rio Padaueri	Rio Demini	Referência
Área de Drenagem (km ²): contorno da rede hidrográfica da imagem AM-1	7659	26552	Este trabalho
Área de Drenagem (km ²): modelo numérico de terreno (MNT)	6735	23477	Aneel (estações pluviométricas) -Rio Demini: Jalalauca (o 00° 18' 04"; s 62° 45' 44") e Posto Ajuricaba (o 00° 53' 03"; s 62° 37' 19"). -Rio Padaueri: Vila Conceição (o 00° 07' 48" ; s 63° 57' 38").'
Erro Relativo	-13,7%	13%	

dada/área sub-bacia) oscilou entre 0,05 a 0,17, sendo que o valor médio foi de aproximadamente 0,1. Adotando este valor médio para toda a bacia do Rio Negro,

pode-se considerar que 10% da área total deste sistema hidrográfico no período de cheia estão inundadas, o que corresponde a 69000 km².

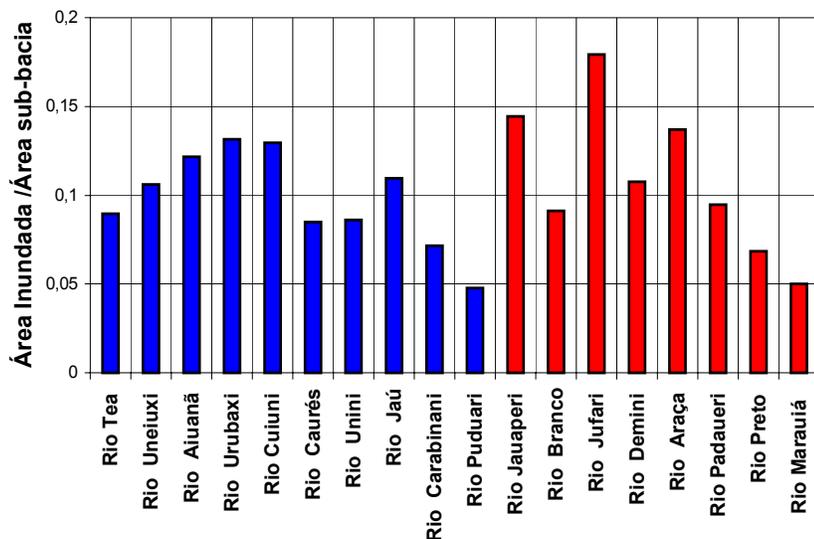


Figura 21 - Razão entre a área inundada/área total da sub-bacia para os 18 tributários do Rio Negro. As colunas vermelhas representam os tributários da margem esquerda e as azuis representam os tributários da margem direita.

Os valores dos fluxos evasivos do MDG estimados nas quatro campanhas variaram entre 0,47 pmol m⁻² h⁻¹ até 7,9 pmol m⁻² h⁻¹, apresentando um valor médio de 2,2 pmol m⁻² h⁻¹. Este valor foi escolhido como base de cálculo para se estimar a massa de mercúrio exportada anualmente pelas águas superficiais para a atmosfera, calculada através do produto da área inundada pelo valor médio do fluxo do MDG, 2,2 pmol m⁻² h⁻¹ (Tabela 9). O Rio Branco, por exemplo, maior tributário do Rio Negro, exporta 70,1 kg de mercúrio para a atmosfera anualmente.

Tabela 9 - Massas de mercúrio exportado para a atmosfera via fluxo do MDG na interface água/atmosfera pelas áreas inundadas da bacia do Rio Negro.

Rio	Área Inundada (km ²)	Massa de Mercúrio exportada (kg ano ⁻¹)
Tea	473	2,7
Uneiuxi	989	5,6
Aiuanã	405	2,3
Urubaxi	883	5,0
Cuiuni	1456	8,3
Caurés	426	2,4
Unini	2678	15,2
Jaú	948	5,4
Carabinani	953	5,4
Puduari	178	1,0
Jauaperi	4237	24,1
Branco	12314	70,1
Jufari	1634	9,3
Demini	2650	15,1
Araçá	2391	13,6
Padaueri	676	3,8
Preto	345	1,6
Marauia	95	0,4

Uma outra informação substancial além da massa de mercúrio exportada anualmente pelas águas superficiais de cada sub-bacia dos tributários do Rio Negro é a massa total de mercúrio exportada por toda a bacia. Este valor foi obtido pelo produto da área inundada total da bacia do Rio Negro, 69.000 km²,

pela média do fluxo do MDG, $2,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, o que resulta numa massa total de mercúrio exportado de $0,26 \text{ t ano}^{-1}$ (Tabela 10). É importante comparar esta massa de mercúrio exportada para a atmosfera pelas águas superficiais do Rio Negro com a massa de mercúrio aportada via deposição úmida, de tal modo que se possa entender até que ponto a remoção do mercúrio é maior ou menor do que o seu aporte, e se esta bacia é uma fonte ou um sumidouro de mercúrio. Para isto, o SIG continua sendo um elemento fundamental, pois através dele foram incorporadas informações pluviométricas georeferenciadas que foram utilizadas para a estimativa da deposição úmida de mercúrio. O mapa da pluviosidade anual da região do Rio Negro (Sombroek, 2000), MapaChuva, divide-se em classes temáticas que correspondem a diferentes regimes pluviométricos, cujos valores variam de 1200 mm a 6000 mm anuais de chuva (Figura 22). Para cada região foi atribuído um valor de deposição úmida de mercúrio através do produto do índice pluviométrico pela média da concentração de Hg_{total} encontrado nestas águas, $9,8 \pm 2,1 \text{ ng L}^{-1}$ ($n=9$, tabela 11). O cruzamento destas classes com as áreas das sub-bacias (MapaPolígonos) forneceu o valor de deposição úmida para as 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro (Figura 23).

Tabela 10 - Estimativa da massa de mercúrio exportada para a atmosfera via fluxo do MDG na interface água/atmosfera de lagos e rios da bacia do Rio Negro.

Valor média da razão (área inundada/área total da sub-bacia)	0,1
Área da bacia do Rio Negro (km^2)	690.000
Área inundada total da bacia do Rio Negro (km^2)	$(690.000) \times 0,1 = 69.000$
Massa total de mercúrio exportada da coluna d'água para a atmosfera (t ano^{-1})	$(69.000 \text{ km}^2 \times 2,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}) \times 1,71 \cdot 10^{-6} = 0,26 \text{ t ano}^{-1}$

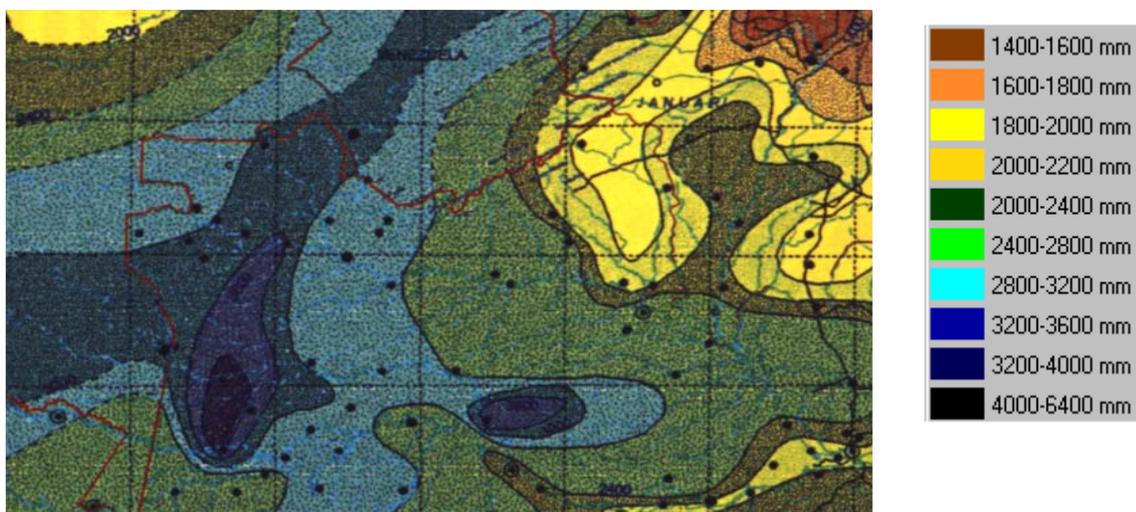


Figura 22 - Mapa temático com classes representando diferentes índices pluviométricos (MapaChuva). O esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6 encontra-se no Apêndice II. Fonte: Sombroek (2000).

Tabela 11 - Concentração de mercúrio em águas de chuva na bacia do Rio Negro. Valor médio $9,8 \pm 2,1 \text{ ng L}^{-1}$.

Data	Hg _{total} (ng L ⁻¹)	Localização	Referência
Fevereiro/1997	9,2±0,9	Sta Isabel do Rio Negro S 0°25 W 64°30'	Fadini, 1999
Fevereiro/1997	11,2±1,0	Sta Isabel do Rio Negro S 0°25 W 64°30'	Fadini, 1999
Fevereiro/1997	8,5±0,8	Sta Isabel do Rio Negro S 0°25 e W 64°30'	Fadini, 1999
Fevereiro/1997	9,6±0,9	Sta Isabel do Rio Negro S 0°25 e W 64°30'	Fadini, 1999
Junho/ 1997	10,0±0,9	Rio Jaú S 01°57 e W 61°47'	Fadini, 1999
Julho /2001	13,8±0,8	Trecho Rio Negro: 300 km a partir de Sta Isabel do Rio Negro (S 0°25 e W 64°30').	Este trabalho
Julho /2001	9,8±0,7	Trecho Rio Negro: 100 km, próximo a Barcelos (S :1°00' e W : 63°00')	Este trabalho
Fevereiro/2002	6,1±0,5	S 1°00' W :63°00'	Este trabalho
Janeiro/2003	11,0±1,2	Lago Iara	Este trabalho

n = 9 medidas

As deposições úmidas de mercúrio sobre as 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro variaram entre 17 e 27 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, com um valor médio de 22,9 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Este valor médio de deposição úmida de mercúrio sobre toda a área da bacia do Rio Negro corresponde a uma aporte de 15,8 t ano^{-1} . As sub-

bacias dos tributários da margem esquerda do Rio Negro, do Rio Branco ao Rio Marauaiá, apresentaram valores menores de deposição úmida, como consequência de um menor índice pluviométrico sobre estas áreas. Este valor médio da deposição úmida encontra-se próximo daquele estimado por Jardim e Fadini (2001), $20,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$, os quais consideraram que a deposição úmida de mercúrio nesta bacia se compara àquelas encontradas em regiões industrializadas (Mason *et alii*, 1997).

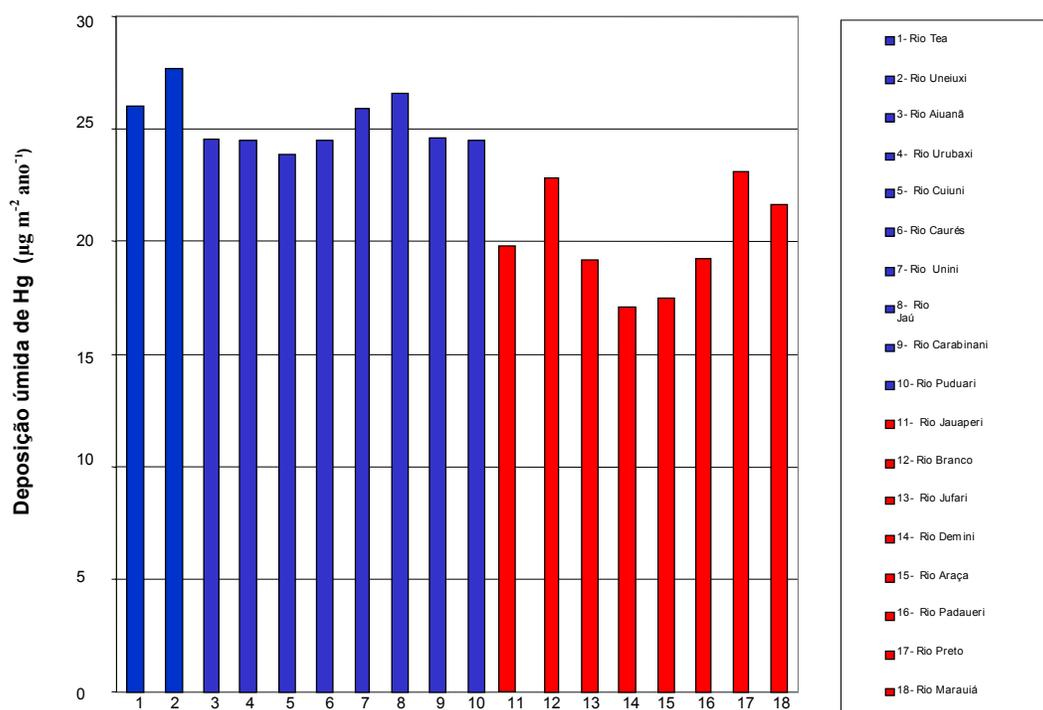


Figura 23 - Deposição úmida de mercúrio total (Hg_{total}) nas sub-bacias dos tributários do Rio Negro. Colunas vermelhas são os tributários da margem esquerda e colunas azuis são os tributários da margem direita.

O aporte de mercúrio sobre a bacia do Rio Negro, além da deposição úmida, pode dar-se através da deposição seca de Hg^0 sobre a superfície vegetal, a qual não é significativa a menos que a concentração atmosférica exceda 10 ng m^{-3} (Bullock *et alii*, 1995), sendo que para a bacia do Rio Negro este valor é em média 1 ng m^{-3} . Para regiões não industrializadas ou urbanas, e com altos índices pluviométricos, como é o caso desta bacia, a deposição de mercúrio

particulado (Hg_p) não é relevante (Forlano *et alii*, 2000). Portanto, a bacia do Rio Negro parece ter como via dominante de deposição atmosférica a deposição úmida. Este processo, no entanto, necessita ser melhor estudado.

Observa-se que a deposição úmida total sobre a bacia do Rio Negro é de $15,8 \text{ t ano}^{-1}$, cerca de 60 vezes superior à massa de mercúrio exportada pelo fluxo do MDG na interface água/atmosfera. Isto implica que o mercúrio proveniente das águas superficiais via fluxo do MDG é desprezível frente à grande massa de mercúrio depositada anualmente sobre esta bacia de drenagem. O fluxo do mercúrio na interface solo/atmosfera também está sendo estudado por outros autores (Magarelli e Fostier, 2003) e os resultados preliminares indicam que eles estão na mesma ordem de grandeza do fluxo água/atmosfera e, portanto, não teria condições de contrabalançar a deposição úmida de mercúrio. Nesta análise, ainda é necessário considerar que além da remoção do mercúrio do interior da bacia hidrográfica pelos fluxos superfície/atmosfera, existe a remoção via fluvial das espécies aquosas do mercúrio. O grau com que esta remoção ocorre em relação à massa depositada pela chuva anualmente determina se o mercúrio está sendo retido ou liberado no interior da bacia de drenagem. Para elucidar este processo foi adotado o conceito de rendimento do transporte do mercúrio (R_{Hg}), o qual determina a massa de mercúrio removida de uma determinada área de drenagem através das águas do respectivo tributário (equação 13), e o da eficiência do transporte (Tr_{Hg}), que expressa a relação entre o rendimento e a deposição úmida de mercúrio (Hurley *et alii*, 1995), conforme a equação 14.

$$R_{Hg} = [Hg]V/A, \quad 13$$

onde R é o rendimento da sub-bacia ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), $[Hg]$ é concentração de mercúrio total na foz do rio ($\mu\text{g m}^{-3}$), A é a área da sub-bacia (m^2) e V é a vazão do rio ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$).

$$Tr_{Hg} = R_{Hg} / DU \quad 14$$

onde Tr_{Hg} é a eficiência do transporte na respectiva sub-bacia (sem unidade), R_{Hg} é o rendimento da sub-bacia ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e DU é a deposição úmida de Hg ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$).

Nas estimativas da eficiência do transporte do mercúrio, realizadas a seguir, foram desconsideradas as contribuições do fluxo do mercúrio na interface água/atmosfera, aproximadamente 1,6% da deposição úmida, dos fluxos do mercúrio na interface solo/atmosfera e a deposição seca de mercúrio. No presente trabalho foi calculado o rendimento (R_{Hg}) e a eficiência do transporte (Tr_{Hg}) do mercúrio para os rios Demini e Padaueri, tributários da margem esquerda do Rio Negro, e para o próprio Rio Negro, representando toda a área de drenagem da respectiva bacia hidrográfica. Os Rios Padaueri e Demini foram selecionados devido ao fato de possuírem estações fluviométricas da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). A ANEEL forneceu as médias das vazões destes rios no período de 1/1/1981 a 1/12/1999, para o Rio Padaueri (coordenada da estação fluviométrica: n 00 07 48 e o 63 57 38), e de 1/1/1980 a 1/10/1996, para o Rio Demini (coordenada da estação fluviométrica: n 00 18 04 e o 62 45 44). A média das vazões para estes rios, considerando os períodos de cheia e de seca, corresponde a $139 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o Rio Padaueri, $520 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o Demini, e $29000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o Rio Negro (tabela 12).

Os valores de rendimento para as bacias dos rios Padaueri, Demini e Negro são respectivamente $2,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$, $2,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ e $5,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ (Tabela 13). Estes dados também permitem estimar a eficiência do transporte do mercúrio para estas bacias, cujos valores são: 0,16 para o Rio Demini, 0,14 para o Rio Padaueri e 0,28 para o Rio Negro (tabela 13). O fato da eficiência do transporte do Rio Negro ser maior do que as dos rios Padaueri e Demini pode ser atribuído à exclusão do aporte do mercúrio fluvial proveniente da parte do Rio Negro exterior à área de 690000 km^2 , que corresponde apenas à parte brasileira desta bacia hidrográfica. Feita esta ressalva, os valores da eficiência do transporte indicam que aproximadamente 85% do mercúrio depositado sobre a bacia do Rio Negro está sendo acumulado no interior da mesma, apresentando comportamento similar

a outras bacias hidrográficas, segundo a comparação feita na tabela 14 (Mason e Sullivan, 1998, Mason *et alii*, 2000; Hurley *et alii*, 1995).

Tabela 12 - Características das sub-bacias dos rios Padaueri, Demini e Negro.

	Rio Negro	Rio Padaueri	Rio Demini
Vazão ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	29000	139	520
Área (km^2)	690000	7659	26552
Deposição úmida ($\text{t km}^{-2} \text{ano}^{-1}$)	$2,29 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$
Deposição úmida ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$)	22,9	19,2	17,1
[Hg _{total}] na coluna d'água (ng L^{-1})	4,5	4,3	3,4
Massa Hg depositada por ano (t)	160	0,14	0,45
% Solos com horizonte B latossolos	-	72	63
COD (mg C L^{-1})	-	10	6

Tabela 13 - Rendimento e eficiência do transporte de Hg_{total} das sub-bacias dos rios Padaueri, Demini e Negro.

	R _{Hg} ($\text{t km}^{-2} \text{ano}^{-1}$)	R _{Hg} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$)	Tr _{Hg}
Rio Negro	$5,3 \cdot 10^{-6}$	5,3	0,28
Rio Demini	$2,8 \cdot 10^{-6}$	2,8	0,16
Rio Padaueri	$2,2 \cdot 10^{-6}$	2,2	0,14

Tabela 14 - Comparação do rendimento e eficiência do transporte de diferentes bacias hidrográficas.

	R _{Hg} ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$)	Tr _{Hg}	
Rio Negro	5,3	0,28	Este trabalho
Rio Demini	2,8	0,16	Este trabalho
Rio Padaueri	2,2	0,14	Este trabalho
Tributários da Baía de Chesapeake	3-10	<0,3	Lawson <i>et alii</i> (2000)
Rios Mississipi, Minnesota e St. Croix	0,43-1,4	<0,1	Balogh <i>et alii</i> (1998)

Este processo de acumulação do mercúrio no interior da bacia de drenagem está diretamente ligado à distribuição dos tipos de solos, os quais passam a agir como filtros naturais, retendo grande parte do mercúrio aportado com as águas das chuvas. A capacidade da fase sólida do solo de reter metais da fase aquosa é o mais importante processo que controla a disponibilidade do mercúrio nesta matriz. Este processo de retenção pode ocorrer principalmente por mecanismo de troca catiônica, por adsorção ou complexação com a matéria orgânica. Entre estes mecanismos têm-se destacado a adsorção e acumulação do mercúrio pelos oxi-hidroxos de ferro e alumínio na coluna do solo de regiões tropicais (Roulet *et alii*, 1998; Hylander *et alii*, 2000; Fadini e Jardim, 2001), entre estas, a Amazônica, a qual é caracterizada pela dominância, na fração argila, destes compostos metálicos (Dematté, 1988). Nesta paisagem amazônica destacam-se os solos latossólicos e podzólicos que, segundo estudo feito por Leenher (1980), estão associados às características das águas brancas e pretas, respectivamente. Segundo o autor, nos latossolos a matéria orgânica retida pela fração argila não é disponibilizada para os corpos aquáticos, enquanto nos podzólicos a capacidade de retenção já foi saturada, permitindo que o excesso dos complexos organometálicos sofram migração, tornando-se a fonte da elevada concentração da matéria orgânica encontrada nas águas pretas.

Por fim, uma vez que a matéria orgânica surge como a responsável pelo transporte do mercúrio da bacia de drenagem até os lagos e rios, é razoável propor que uma maior percentagem de latossolos em uma bacia de drenagem proporcione menor aporte de matéria orgânica e mercúrio em suas águas. Nesta direção, procurou-se correlacionar a percentagem dos solos com horizonte B latossolos em cada sub-bacia com os valores de matéria orgânica dissociada (COD) e mercúrio total (Hg_{total}) das águas do respectivo tributário. Para isto, foi incorporado à base de dados do Spring 3.6 o mapa temático dos tipos de solos da bacia do Rio Negro, MapaSolos (Figura 24), através do qual, pelo cruzamento com o MapaPolígonos, obtém-se como produto final a distribuição dos tipos de solos por sub-bacias (Figura 25). Nota-se que os tributários da margem esquerda

possuem tipos de solos distintos dos tributários da margem direita, com predomínio de solos com horizonte B diagnóstico latossolos.

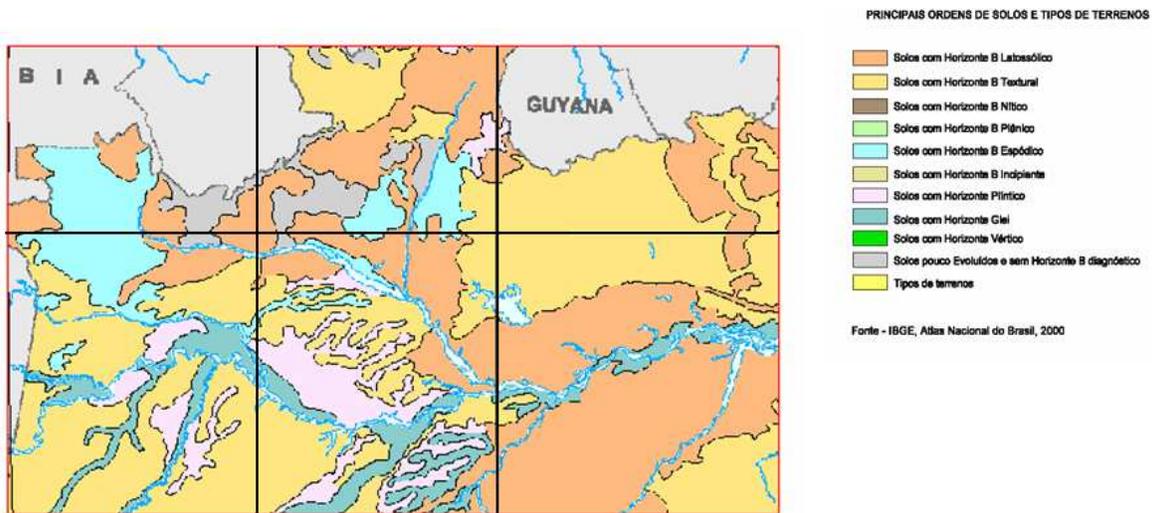


Figura 24 - Mapa temático com os diferentes tipos de solos da bacia do Rio Negro (MapaSolos). O esquema lógico utilizado pelo Spring encontra-se no Apêndice III.

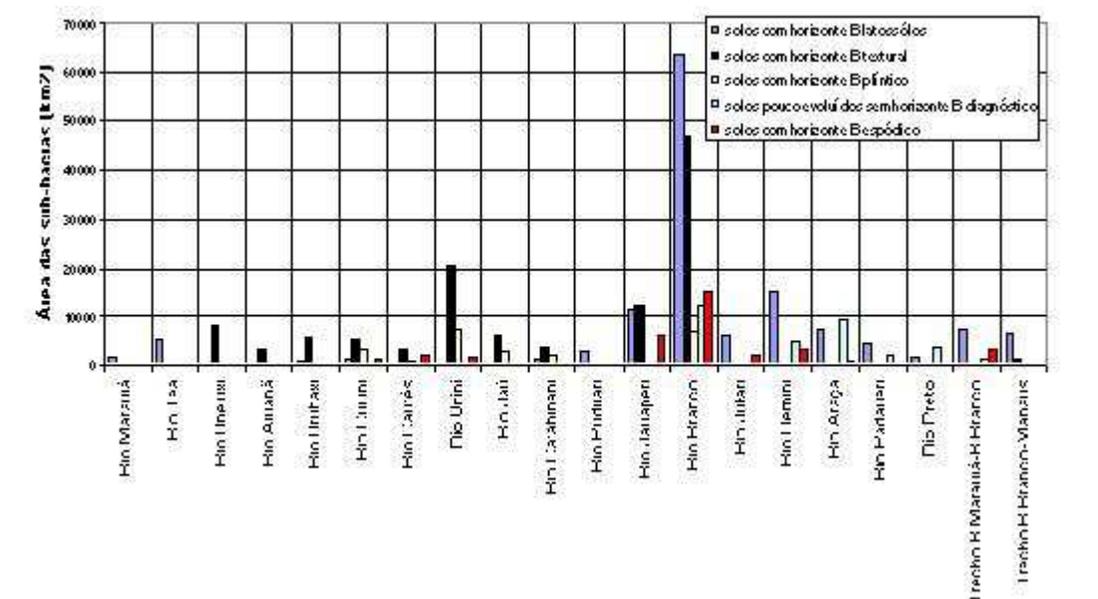


Figura 25 - Áreas dos diferentes tipos de solos em cada sub-bacia dos tributários do Rio Negro obtido pelo cruzamento do MapaSolos com o MapaPolígono.

Do conjunto dos 18 tributários estudados neste trabalho, foram selecionados cinco: Rios Marauíá, Padaueri, Demini, Preto e Aracá. Estes tributários foram escolhidos porque suas águas foram analisadas durante o período de cheia de Julho de 2003 (tabela 15) e pelo fato de todos possuírem solos com horizonte B latossolos. Ao se correlacionar a percentagem destas áreas de solos com horizonte B latossolos com as concentrações de COD, foi obtida uma correlação de $R^2 = 0,7$ (Figura 26), e com Hg_{total} de $R^2 = 0,83$ (Figura 27).

Tabela 15 - Valores de COD, Hg_{total} , % solos com horizonte B latossolos.

	Hg_{total} (ng L ⁻¹)	COD (mg C L ⁻¹)	% solos com horizonte B latossolos
Marauíá	4,7±0,26	6,0	62
Padaueri	4,3±0,35	9,5	72
Preto	11,9±0,50	16,2	27
Aracá	6,3±0,42	14,9	42
Demini	3,4±0,22	5,0	63

Portanto, os tipos de solos que constituem as sub-bacias são importantes para o ciclo biogeoquímico do mercúrio, tendo dupla função: atuam como um sumidouro do mercúrio aportado pela deposição úmida (latossolos) e como fonte de mercúrio para os corpos aquáticos ao liberar uma pequena fração do seu estoque (podzolos), estimado em 126.000 t Hg_{total} no primeiro metro de solos (Fadini e Jardim, 2001).

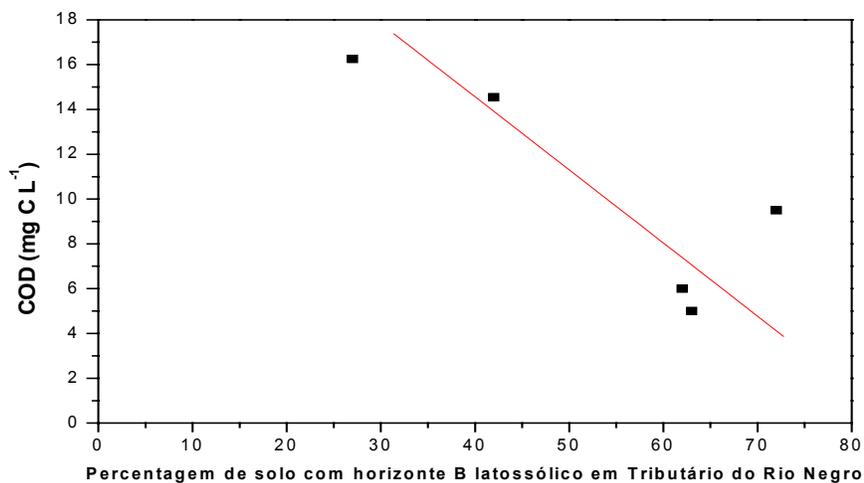


Figura 26- Regressão linear entre a percentagem de solos com horizonte B latossolos (em relação à área total da sub-bacia) e COD nos respectivos tributários ($R^2 = 0,70$).

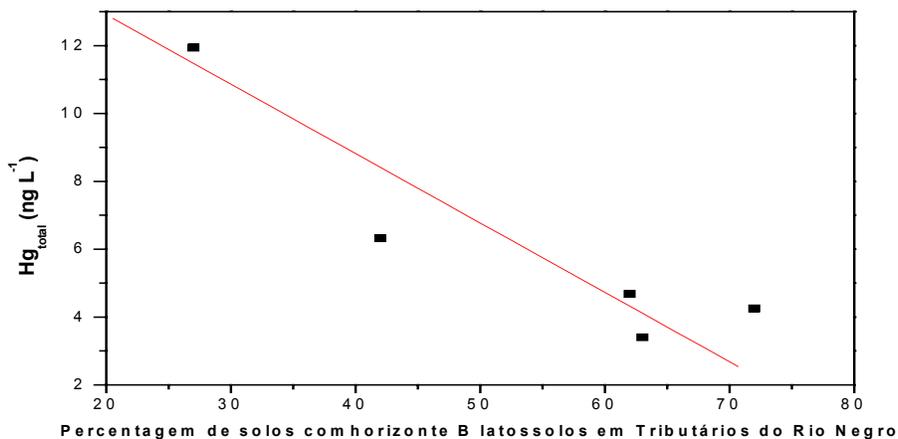


Figura 27 - Regressão linear entre a percentagem de solos com horizonte B diagnóstico (em relação à área total da sub-bacia) e Hg_{total} nos respectivos tributários ($R^2 = 0,83$)

5 – A DINÂMICA DO MERCÚRIO NA BACIA DO RIO NEGRO: CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As águas pretas e brancas possuem comportamentos distintos quanto à geração do MDG na coluna d'água. As diferentes características destas, como quantidade da matéria orgânica e pH, proporcionam mecanismos específicos de geração e consumo do MDG. Os processos de formação do MDG nestes sistemas mostraram-se fortemente influenciados pela fotoquímica destas águas. Para as águas brancas, o mecanismo observado foi a redução fotoinduzida do Hg^{2+} , enquanto para as águas pretas predominou a oxidação fotoinduzida do Hg^0 . Nestas últimas, devido à elevada fotodegradação da matéria orgânica, é possível a formação dos radicais hidroxila, $\cdot\text{OH}$.

Com relação ao efeito dos íons Fe^{2+} na fotoquímica do mercúrio, estes podem gerar radicais hidroxila, via reação de Fenton, capazes de oxidar o Hg^0 a Hg^{2+} , tal qual observado em experimentos com águas brancas e pretas. Todavia, a reação de Fenton deve ser significativa nas águas pretas, devido ao pH ácido e à alta concentração de matéria orgânica. Isto provoca uma sub-saturação do MDG na interface água/atmosfera, evitando o fluxo evasivo deste metal para a atmosfera e aumentando a concentração do substrato, íon Hg^{2+} , precursor do metilmercúrio. Por outro lado, o mesmo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pode destruir o metilmercúrio, convertendo-o em Hg^{2+} . Logo, ainda permanece parcialmente obscura a influência dos radicais hidroxila no ciclo do Hg na bacia do Rio Negro. Em resumo, deve-se ressaltar que o íon Fe^{2+} é um co-fator importante no comportamento fotoquímico do mercúrio e, assim sendo, atividades naturais e antrópicas que possam aportar ferro em lagos e rios merecem um cuidado especial.

Os resultados dos experimentos fotoquímicos realizados *in situ* demonstraram que a radiação solar, o pH, a matéria orgânica e íons Fe^{2+} influenciam a sub-saturação/saturação das águas brancas e pretas, e permitiram entender o comportamento dos fluxos evasivos/invasivos do MDG na interface água/atmosfera nestes sistemas. O valor médio dos fluxos estimados em águas

brancas e pretas foi de $2,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Enquanto as águas brancas demonstraram um fluxo diurno com valores máximos durante o dia, enquadrando-se no comportamento observado em outros corpos aquáticos do mundo, os lagos e rios de águas pretas, por sua vez, têm-se mostrado mais complexos, apresentando fluxos diurnos ora invasivos ora evasivos, com predomínio do primeiro. Este fato parece estar intimamente relacionado com a qualidade da matéria orgânica aportada nestas águas. A fotodegradação da matéria orgânica, recém aportada nos lagos e rios de águas pretas, poderia gerar espécies transientes capazes de oxidar o Hg^0 a Hg^{2+} . Por fim, este conjunto de evidências, constituído pelos experimentos fotoquímicos e as estimativas dos fluxos gerou um modelo para o comportamento dos fluxos na interface água/atmosfera para os lagos e rios de águas pretas e brancas da bacia do Rio Negro (figura 28, 29 e 30).

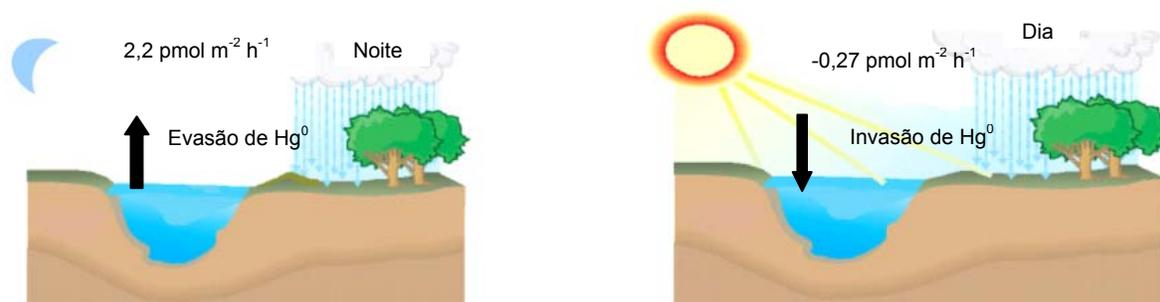


Figura 28: Comportamento diurno típico do fluxo do MDG nas águas pretas da bacia do Rio Negro.

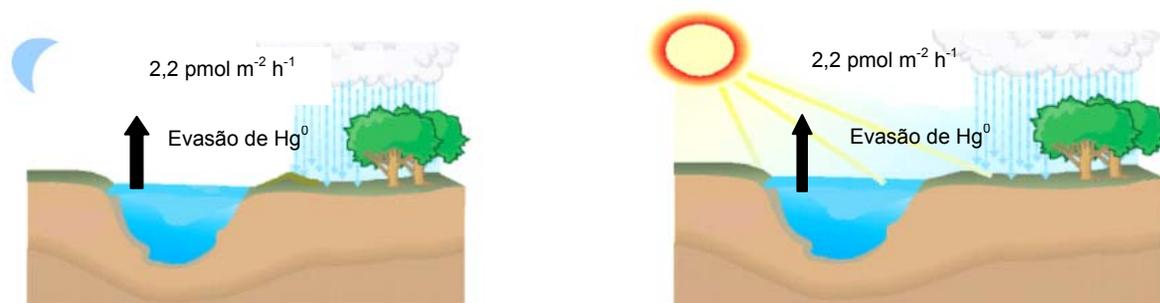


Figura 29: Comportamento diurno atípico do fluxo do MDG nas águas pretas da bacia do Rio Negro. Este comportamento foi observado somente durante a campanha de Janeiro/Fevereiro de 2002.

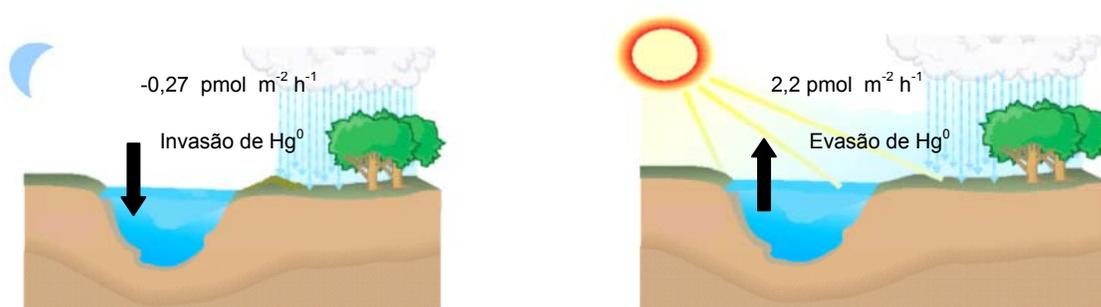


Figura 30: Comportamento diuturno do fluxo do MDG nas águas brancas da bacia do Rio Negro. Assumiu-se que o fluxo invasivo noturno foi igual ao observado em águas pretas, $-0,27 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Considerando que atividades antrópicas na bacia do Rio Negro sejam incipientes e não constituam fontes pontuais de mercúrio, o aporte deste metal para a bacia de drenagem ocorre, principalmente, pela deposição úmida, aproximadamente $22,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, o que resulta em algo próximo de $15,8 \text{ t ano}^{-1}$. Os fluxos evasivos na interface água/atmosfera totalizaram $0,26 \text{ t ano}^{-1}$, constituindo cerca de 1,6% da deposição úmida. Deste modo, o mercúrio evadido das águas superficiais desta bacia não representa um aporte significativo para a atmosfera, corroborando os resultados de Fadini e Jardim (2000b). Os resultados do rendimento, próximo a $2,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, e da eficiência de transporte, cerca de 0,15, evidenciam que a maior parte do mercúrio advindo da deposição úmida é retido no interior das sub-bacias dos rios Demini e Padaueri. Se este valor puder ser extrapolado para toda a bacia do Rio Negro, significaria que o mercúrio está sendo acumulado no solo, sedimentos e na biota a uma taxa total aproximada de $13,4 \text{ t ano}^{-1}$. Deste modo, as águas do Rio Negro exportam anualmente 2,4 t. Deve-se ressaltar que estes resultados são estimativas baseadas em valores médios da deposição úmida, da vazão dos rios e da eficiência de transporte. Se, por exemplo, a eficiência do transporte do mercúrio variar de 0,15 para 0,30, a massa de mercúrio exportada pelas águas do Rio Negro seria cerca de $4,7 \text{ t ano}^{-1}$. Segundo esta hipótese, o aporte de mercúrio no interior da bacia do Rio Negro tem necessariamente uma fonte difusa externa, já que as fontes internas de mercúrio para a atmosfera, fluxos superfície/atmosfera, têm-se mostrado significativamente pequenos frente à deposição úmida de mercúrio (Figura 31).

A eficiência e o rendimento do transporte são funções das características de uma determinada bacia de drenagem. Para as 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro foram estimados: área total, área inundada, tipos de solos, deposição úmida. Destas características, a que apresentou uma maior variação entre os tributários e demonstrou estar diretamente associada à concentração de Hg_{total} e matéria orgânica (COD) na coluna d' água para os rios Demini, Preto, Marauaiá, Aracá e Padaueri, foi o tipo de solo. Quanto maior a porcentagem da área de solos com horizonte B latossolos em uma sub-bacia, menor a concentração de Hg_{total} e COD observados. Este fato pode ser atribuído à retenção da matéria orgânica pela argila.

A eficiência do transporte e o rendimento do mercúrio em uma determinada sub-bacia são indicadores importantes para o monitoramento deste metal. Atividades antrópicas em uma sub-bacia que venham modificar a capacidade de retenção do mercúrio, como desmatamento ou troca de cobertura vegetal, atividade de mineração, além do represamento dos corpos lóticos, certamente contribuirão para a modificação destes parâmetros.

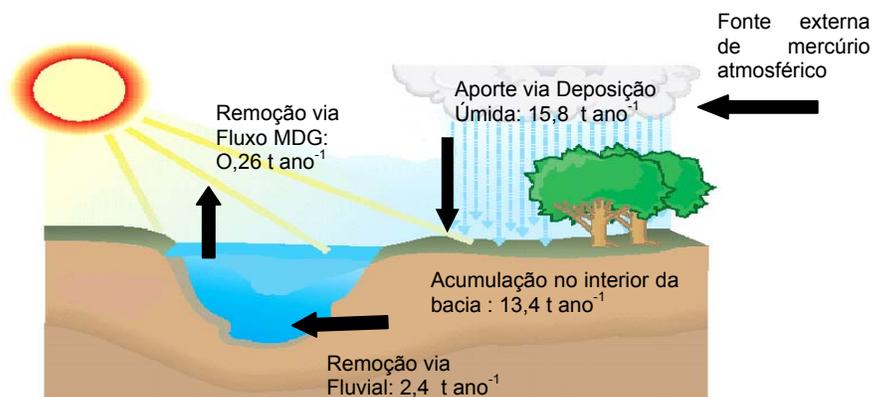


Figura 31: A dinâmica biogeoquímica do mercúrio na bacia do Rio Negro, excluindo-se a contribuição da área de terra-firme no processo. O aporte de mercúrio via fluxo invasivo na interface água/atmosfera foi considerado desprezível.

Como linhas de pesquisa que merecem aprofundamento no futuro inclui-se a caracterização e estudo da matéria orgânica e sua fotodegradação na coluna d'água de lagos e rios em diferentes estágios do ciclo hidrológico e sua relação com a produção do MDG; a relação entre Hg_{total} e COD das águas superficiais das sub-bacias e sua relação com tipos de solos entre outras características, utilizando SIG/SR; o levantamento do rendimento e eficiência de transporte do mercúrio das sub-bacias dos tributários do Rio Negro, subsidiando o monitoramento ambiental.

X - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allard, B. e Arsenie, I. (1991) "Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system: an important process for the mercury cycle". *Water Air Soil Pollut*, 56: 457-464.

Amon, R.M.W. e Benner, R. (1996) "Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon river system". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: (10) 1783-1792.

Amyot, M., Gill, G.A. e Morel, F.M.M. (1997b) "Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater". *Environ. Sci. Technol.*, 31: 3606-3611.

Amyot, M., Lean, D.R.S. e Mierle, G. (1997a) "Photochemical formation of volatile mercury in high Arctic lakes". *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 2054 – 2063.

Amyot, M.; Lean, D.R.S.; Mierle, G. e McQueen, D.J. (1997c) "Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes". *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 61: 975 – 987.

Amyot, M.; Mierle, G.; Lean, D.R.S. e McQueen, D.J. (1994) "Sunlight-Induced Formation of Dissolved Gaseous Mercury in Lake Waters". *Environ. Sci. Technol.*, 28 (13): 2366-2371.

Balogh, S.; Meyer, M. e Johnson, K. (1998) "Diffuse and point source mercury inputs to the Mississippi, Minnesota, and St. Croix Rivers". *Environ. Sci. Technol.*, 213: (10) 109-113.

Barbosa, A.C., Souza, J.R., Dorea, J.G., Jardim, W.F. e Fadini, P.S. (2003). "Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil." *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, in press.

Barbosa, C.C.F. (1997) "Álgebras de mapas e suas aplicações em sensoriamento remoto e geoprocessamento". Tese de Mestrado, INPE.

Barry, R.C.; Schnoor, J.L.; Sulzberger, B. e Stumm, W. (1994) "Iron oxidation kinetics in an acidic Alpine lake". *Wat. Res.*, 28: (2) 323-333.

Benoit, J.M.; Mason, R.P.; Gilmour, C.C. e Aiken, G.R. (2001) "Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the Florida Everglades". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: (24) 4445-4451.

Beucher, C.; Wong-Wah-Chung, P.; Richard, C.; Mailhot, G.; Bolte, M. e Cossa, D. (2002) "Dissolved gaseous mercury formation under UV irradiation of unamended tropical waters from French Guyana". *Sci. Tot. Environ*, 290: 131-138.

Bisinoti, M.C. e Jardim, W.F. (2003) "Production of organic mercury from Hg^0 : experiments using microcosms". *J. Braz. Chem. Soc.*, 14: (2) 244-248.

Brosset, C. (1987) "The mercury cycle". *Water, Air and Soil Pollut.*, 34: 145-166.

Bullock O.R, Jr.; Katherine, A.B. e Mapp, G.R. (1998) "Langragian modeling of mercury air emission, transport and deposition: an analysis of model sensitivity to emissions uncertainty". *Sci. Total Environ.*, 213: 1-12.

Câmara, G. e Ortiz, M.J. (1988) "Sistemas de informações geográficas para aplicações ambientais e cadastrais: uma visão geral". In: Souza e Silva, M., "Cartografia, sensoriamento e geoprocessamento". Cap. 2, pp. 59-88. Lavras-MG, UFLA/SBEA.

Câmara, G.; Casanova, M.A.; Hemerly, A.; Medeiros, C.M.B.M. e Magalhães, G. C. Anatomia de Sistemas de Informação Geográfica . UNICAMP IX Escola de Computação, 1996 (1a. ed.). SAGRES Editora, Curitiba, 1997 (2a. ed.).

Clarkson, T. W. (1993) "Mercury: major issues in environmental health". *Environ. Health Perspect.*, 100: 31-38.

Cooper, W. e Lean, D.R.S. (1989) "Hydrogen peroxidase concentration in a Northern lake: Photochemical formation and diel variability". *Environ. Sci. Technol.*, 23: (11) 1425-1428.

Cooper, W.; Zika, R.G.; Petasne, R.G. e Plane, J.M.C. (1988) "Photochemical formation of H₂O₂ in natural waters exposed to sunlight". *Environ. Sci. Technol.*, 22: (10) 1156-1160.

Costa, M. e Liss, P. S. (1999) "Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg⁰ air-sea fluxes". *Mar. Chem.* 68: 87-95.

Dematté, J.L.I. (1988) "Manejos de solos ácidos dos trópicos úmidos, região Amazônica". Fundação Cargill, Campinas-SP.

Dumarey, R., Temmerman, E., Dams, R. e Hoste, J. (1985) "The Accuracy of The Vapor-Injection Calibration Method for the Determination of Mercury by Amalgamation Cold-Vapour Atomic-Absorption Spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 170: (APR) 337-340.

Emmenegger, L.; Schonenberger, L. S. e Sulzberger, B. (2001) "Light-induced redox cycling of iron in circumneutral lakes". *Limnol. Oceanogr.*, 46: (1) 49-61.

Emmenegger, L; King, D.W.; Sigg, L. e Sulzberger, B. (1998) "Oxidation kinetics of Fe (II) in a eutrophic Swiss lake". *Environ. Sci. Technol.*, 32: (19) 2990-2996.

Fadini, P.S. (1999) "Comportamento Biogeoquímico do Mercúrio na bacia do Rio Negro (AM)". Tese de Doutorado, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas.

Fadini, P.S. e Jardim, W.F. (2000a) "Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles". *Analyst*, 125: 549-551.

Fadini, P.S. e Jardim, W.F. (2001). "Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?".. *Sci. Tot. Environ*, 275, (1-3), 71-82.

Fadini, P.S. e Jardim, W.F.(2000b) "Dissolved gaseous mercury (DGM) fluxes in Negro River basin, Brazilian Amazon". In: 11th 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).

Feng, W e Nansheng, D. (2000) "Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview". *Chemosphere*, 41: 1137-1147.

Ferrara, R. e Mazollai, B. (1998) "A dynamic flux chamber to measure mercury evasion from aquatic systems". *Sci. Tot. Environ*. 215: 51-57.

Ferrara, R.; Mazzolai, B.; Lanzilotta, E.; Nucaro, E. e Pirrone, N. (2000) "Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters". *Sci. Tot. Environ*. 259: 183-190.

Fitzgerald, W. F.; Engstrom, R.; Mason, R. P. e Nater, E. A. (1998) "The case for atmospheric mercury contamination in remote areas". *Environ. Sci. Technol.*, 32: (1) 1-7.

Forlano, L.; Hedgecock, I.M. e Pirrone, N. (2000) "Elemental gas phase atmospheric mercury as it interacts with the ambient aerosol and its subsequent speciation and deposition". *Sci. Tot. Environ.*, 259: 211-222.

Forsberg, B.R.; Jardim, W.F. e Zeidemann, V.K. (1999) "The biogeochemistry of mercury in the Negro River basin (Brazilian Amazon)". In: Barbosa, J.; Melamed, R. e Vilas Bôas, R.; editores. Mercury as a global pollutant – 5th International Conference, 23-27 de Maio de 1999, Rio de Janeiro, Brasil. CETEM-Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, Brasil, 1999; 153-:592.

Gao, H. e Zepp, R.G. (1998) "Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the Southeastern United States". *Environ. Sci. Technol.*, 32: (19) 2940-2946.

Gardfeldt, K.; Feng, X.; Sommar, J. e Lindqvist, O. (2001a) "Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions". *Atmos. Environ.*, 35: 3027-3038.

Gardfeldt, K.; Sommar, J.; Stromberg, D. e Feng, X. (2001b) "Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radical and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase". *Atmos. Environ.*, 35: 3039-3047.

Grassi, M.T. (1994) "Fotoprodução de peróxido de hidrogênio em águas naturais sob a ação da luz solar". Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP.

Hedgecock, I.M. e Pirrone, N. (2001) "Mercury and photochemistry in the marine boundary layer-modelling studies suggest the in situ production of reactive gas phase mercury". *Atmos. Environ.*, 35: 3055-3062.

Hoffmann, M. R. (1980) "Trace metal catalysis in aquatic environments". *Environ. Sci. Technol.*, 14: (9) 1061-1066.

Hurley, J.P.; Benoit, J.M.; Babiarz, C.L.; Shafer, M.M.; Andren, A.W.; Sullivan, J.R.; Hammond, R. e Webb, D.A. (1995) "Influences of Watershed Characteristics on Mercury Levels in Wisconsin Rivers". *Environ. Sci. Technol.*, 29: (7), 1867-1875.

Hylander, L.D.; Meili, M.; Oliveira, L.J.; Silva, E.C.; Guimarães, J.R.D.; Araujo, D.M.; Neves, R.P.; Stachiw, R.; Barros, A.J.P. e Silva, G.D. (2000) "Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil". *Sci. Total Environ.*, 260: 97-107

Jardim, W.F. e Campos, M.A.M. (1988) "Photodegradation of some naturally occurring organic compounds and their metal complexes". *Sci. Tot. Environ.*, 75: 243-248.

Jardim, W.F.; Soldá, M.I. e Gimenez, M.N. (1986) "The role of cupric ions in the generation of superoxide in natural waters" *Sci. Tot. Environ.*, 58: 47-54.

Kasischke, E.S.; Melack, J.M. e Dobson, M.C. (1997) "The use of imaging radars for ecological applications-a review". *Remote Sens. Environ.*, 59: 141-156.

Kliskey, A. "A Comparative Analysis of Approaches to Wilderness Perception Mapping." *J. Environ. Management*, 41:199-236, 1994

King, D.W. e Farlow, R. (2000) "Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe(II) by H₂O₂". *Mar. Chem.*, 70: 201 – 209.

- Kwan, W.P. e Voelker, B.M. (2003) "Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems". *Environ. Sci. Technol.*, 37: (6) 1150-1158.
- Lamborg, C.H.; Rolfus, K.R.; Fitzgerald, W.F. e Kim, G. (1999) "The atmospheric cycling and air-sea exchange of mercury species in the South and equatorial Atlantic Ocean". *Deep-Sea Res.*, 46: 957-977.
- Lawson, N.M.; Mason, R.P. e Laporte, J.M. (1997) "The Fate and Transport of mercury, Methylmercury, and Other Trace Metal in Chesapeake Bay Tributaries". *Wat. Res.*, 31: (2), 501-515.
- Leenheer, J. A. (1980) "Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin". *Acta Amazonica*, 10: (3) 513-526.
- Lin, C. -J. e Pehkonen, S.O. (1999) "The chemistry of atmospheric mercury: a review" *Atmos. Environ.*, 33: 2067-2079.
- Lindberg, S.E. e Zhang, H. (2000) "Air/water exchange of mercury in the Everglades II: measuring and modeling evasion of mercury from surface waters in the Everglades Nutrient Removal Project". *Sci. Total Environ.*, 259: 121 – 131.
- Lindel, M.J.; Granéli, W. e Tranvik, L.J. (1995) "Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter". *Limnol. Oceanogr.* 40: (1) 195 – 199.
- Liss, P. S. e Slater, P. G. (1974) "Flux gases across the air-sea interface". *Nature*, 274: 181 – 184.

Liss, P.S. e Costa, M., (2000) "Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg(0) air-sea fluxes". *Mar. Chem.* 68: 87-95.

Litter, M.I.; Baumgartner, G.A.U. e Blesa, M.A. (1991) "Photodissolution of iron oxides. 3: Interplay of photochemical and thermal processes in maghemite/carboxylic acid systems". *Environ. Sci. Technol.*, 1907-1913.

Magarelli, G. e Fostier, A.H. (2003) Fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera na bacia do Rio Negro, Amazônia". Apresentado na Apresentado na 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Poços de Caldas-MG, realizado de 26-29 de Maio de 2003.

Malm, O. (1998) "Gold Mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon". *Environ. Res. Section A*, 77: 73-78

Marks, R. e Beldowska, M. (2001) "Air-sea exchange of mercury vapour over the Gulf of Gdansk and southern Baltic Sea". *J. Mar.Syst.*, 27: 315-324.

Mason, R.P. e Sullivan, K.A. (1998) "Mercury and methylmercury transport through an urban watershed". *Wat. Res.* 32: (2) 321-330.

Mason, R.P.; Fitzgerald, W. F. e Morel, F. M. M. (1994) "The biogeochemical cycling of elemental mercury – antropogenic influences". *Geochim. Cosmoc. Acta*, 58: 3191-3108.

Mason, R.P.; Lawson, N.M. e Sheu, G.R. (2000) "Annual and seasonal trends in mercury deposition in Maryland". *Atmos. Environ.*, 34: 1691-1701.

Mason, R.P.; Lawson, N.M. e Sullivan, K.A. (1997) "The concentration, speciation and sources of mercury in Chesapeake Bay precipitation". *Atmos. Environ.* 31: 3541-3550.

Mason, R.P.; Morel, F.M.M. e Hemond, H. F. (1995) "The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters". *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 775 – 787.

Matthiessen, A. (1998) "Reduction of divalent mercury by humic substances – kinetic and quantitative aspects". *Sci. Total Environ.*, 213: 177 – 183.

Meili, M.; Bishop, K.; Bringmark, L.; Johansson, K.; Munthe, J.; Sverdrup, H. e Vries, W. (2003) "Critical levels of atmospheric pollution: criteria and concepts for operational modelling of mercury in forest and lake ecosystems". *Sci. Total Environ.*, 304: 83 – 106.

Miles, C.J. e Brezonik, P.L. (1981) "Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle". *Environ. Sci. Technol.*, 15: (9) 1089-1095.

Miller, W.L. e Zepp, R.G. (1995) "Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle". *Geophys. Res. Lett.* 22: 417-420.

Moran, M.A. e Zepp, R.G. (1997) "Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter". *Limnol. Oceanogr.* 42: (6) 1307-1316.

Mounsey, H. Multisource, Multinational Environmental GIS: Lessons learnt from CORINE. In D. Maguire, M. Goodchild, e D. Rhind, editors, Geographical Information Systems- Volume II, pages 185-200. John Wiley and Sons, 1993

Nriagu, J. O. (1994) "Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters". *Sci. Total Environ.*, 154: 1- 8.

Obernosterer, I.; Ruardij, P. e Herndl, G.J. (2001) "Spatial and diurnal dynamics of dissolved organic matter (DOM) fluorescence and H₂O₂ and the photochemical oxygen demand of surface water DOM across the subtropical Atlantic Ocean". *Limnol. Oceanogr.*, 46: (3) 632-643.

Ouyang, Y. (2003) "Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river". *Wat. Res.*, 37: 823-832.

Poissant, L. e Casimi, R. A. (1998). "Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites". *Atmos. Environ.*, 32: (5) 883-893.

Rocha, J. C.; Sargentini, E. Jr.; Zara, L. F.; Rosa, A. H.; Santos, A. e Burba, P. (2000) "Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – A possible process of mercury cycle in Brazil". *Talanta*, 53: 551 – 559.

Rolfhus, R.K. e Fitzgerald, W.F. (2001) "The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in Long Island Sound, CT-NY". *Geoquim. Cosmoch. Acta*, 65: 407-418.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rhéault, I.; Farella, N.; Da Silva, E. J.; Dezencourt, J. ; Passos, C.-J. S.; Soares, G. S.; Guimarães, J.-R.D.; Mergler, D. e Amorim, M. (1988) "The geochemistry of mercury in central amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil". *Sci. Tot. Environ.*, 223: 1-24.

Sanemasa, I. (1975) "The solubility of elemental mercury vapor in water". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48: 1795 – 1798.

Santana-Casiano, J. M.; González-Dávila, M.; Rodriguez, M. J. e Milelero, F. J. (2000) "The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe (II)". *Mar. Chem.* 70: 211-222.

Schroeder, W.; Lindqvist, O; Munthe, J e Xiao, Z. (1992) "Volatilization of mercury from lake surfaces". *Sci. Total Environ.*, 125: 47 – 66.

Skogerboe, R. K. e Wilson, S. A. (1981) "Reduction of ionic species by fulvic acid". *Anal. Chem.*, 53: 228-232.

Slemr, F; Schuster, G. e Seiler, W. (1985) "Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury". *J. Atmos. Chem.*, 3: 407 – 434.

Sombroek, W. (2001) "Spatial and temporal patterns of Amazon rainfall: consequences for the planning of agricultural occupation and the protection of primary forests". *Ambio*, 30: (7) 388-396.

Sommar, J; Gardfeldt, K; Stromberg, D. e Feng, X. (2001) "A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury". *Atmos. Environ.*, 35: 3049-3054.

Southworth, B.A. e Voelker, B.M. (2003) "Hydroxyl radical production via the Photo-Fenton reaction in the presence of fulvic acid". *Environ. Sci. Technol.*, 37: (6) 1130-1136.

Sung, W. e Morgan, J.J. (1980) "Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems". *Environ. Sci. Technol.*, 14: (5) 561-568.

Theis, T.L e Singer, P. C. (1974) "Complexation of iron (II) by organic matter and its effect on iron (II) oxygenation". *Environ. Sci. Technol.*, 8: (6) 569-573.

Vandal, G.M.; Mason, R.P. e Fitzgerald, F. (1991) "Cycle of volatile mercury in temperate lakes". *Wat. Air and Soil Pollut.*, 56: 791 – 803.

Voelker, B. M.; Morel, F. M. M. e Sulzberger, B. (1997) "Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light". *Environ. Sci. Technol.*, 31: (4) 1004-1011.

Wallschlager, D.; Kock, H.H. e Schroeder, W.H. (2000) "Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe". *Atmos. Environ.*, 34: 3745-3755.

Wang, D.; Shi, X. e Wei, S. (2003) "Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil". *Sci. Total Environ.*, 304: 209 – 214.

Wang, Y.; Hess, L.L.; Filoso, S. e Melack, J.M. (1995) "Understanding the radar backscattering from flooded and nonflooded Amazonian Forests: results from canopy backscatter modeling" *Remote Sens. Environ.*, 54: 324-332.

Wanninkhof, R. (1992) "Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean". *J. Geophys. Res.* 97: (C5) 7373-7382.

Woodcock, C.; Shaw, C. e Shaw, B. Comments on Selecting a Geographic Information System for Environmental Management. *Environmental Management*, 14 (3): 307-315, 1990.

Xiao, Z.F., Munthe, J.; Schroeder, W.H. e Lindqvist, O. (1991). "Vertical Fluxes of Volatile Mercury Over Forest Soil And Lake Surfaces In Sweden". *Tell. Series B-Chem. Phys. Meteo.*, 43: (3) 267-279.

Zafirou, O.C.; Jousot-Dubien, J.; Zepp, R.G. e Zika, R.G. (1984) "Photochemical of natural waters". *Environ. Sci. Technol.*, 18: (12) 358A-371A.

Zepp, R.G.; Braun, A.M.; Hoigné, J. e Leenheer, J.A. (1987) "Photochemical of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments". *Environ. Sci. Technol.*, 21: (5) 485-490.

Zepp, R.G.; Faust, B.C. e Hoigné, J. (1992) "Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction". *Environ. Sci. Technol.*, 26: (2) 313-319.

Zhang, H. e Lindberg, S. E. (2001) "Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater". *Environ. Sci. Technol.*, 35: (5) 928-935.

Zhang, H. e Lindberg, S.E. (2000) "Air/water exchange of mercury in the Everglades I: the behavior of dissolved gaseous mercury in the Everglades Nutrient Removal Project". *Sci. Tot. Environ.* 259, 123-133.

Zuo, Y. e Hoigné, J. (1992) "Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalic complexes". *Environ. Sci. Technol.*, 26: (5) 1014-1022.

Zuo, Y. e Jones, R. D. (1997) "Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters-production of carbon monoxide". *Wat. Res.* 31: (4) 850-858.

Apêndice I

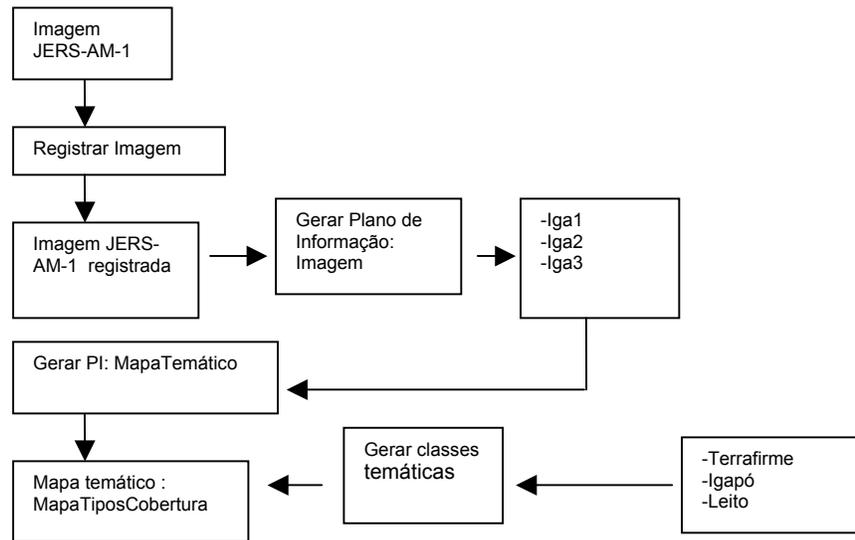


Figura 1: Esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6. Utilizando a imagem AM-1 como referência foram delineados os polígonos referentes às 18 sub-bacias dos tributários do Rio Negro, gerando o mapa temático MapaPolígonos.

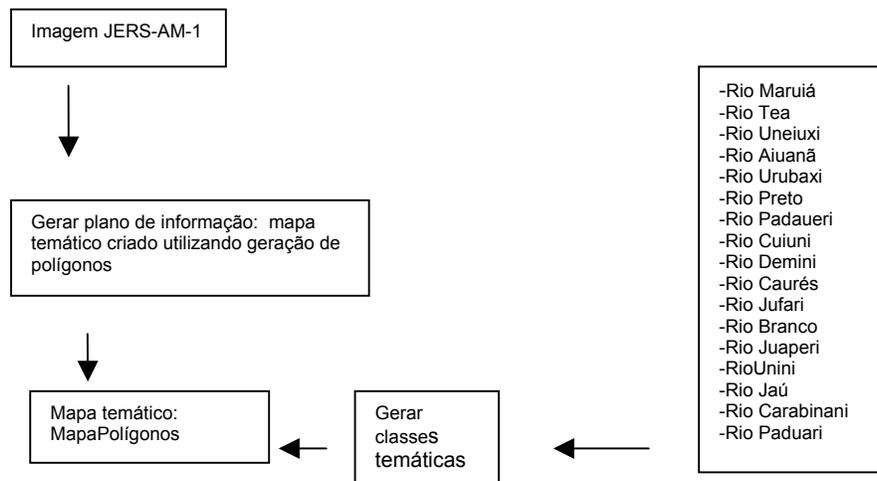


Figura 2 - Esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6. A imagem AM-1 foi georeferenciada e posteriormente transformada em o mapa temático MapaTipoCobertura.

Apêndice II

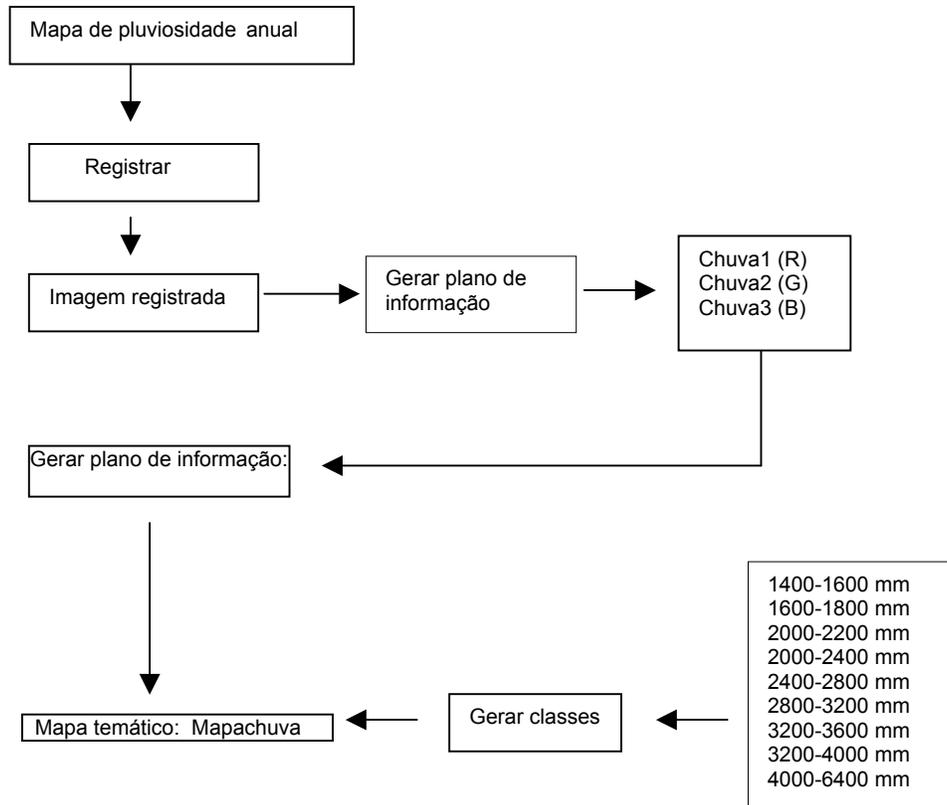


Figura 1 - Esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6. O mapa de pluviosidade anual foi digitalizado, georeferenciado e convertido em um mapa temático com as mesmas classes originais, gerando o MapaChuva.

Apêndice III

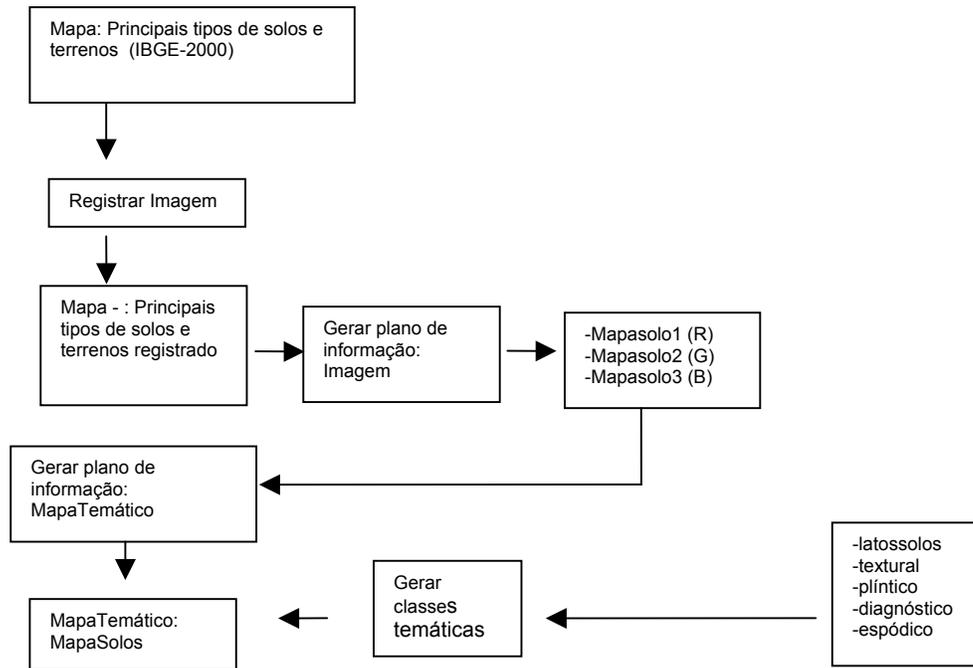


Figura 1 - Esquema lógico utilizado pelo Spring 3.6. O mapa dos principais tipos de solos e terrenos foi digitalizado, georeferenciado e convertido em um mapa temático com as mesmas classes originais, gerando o MapaSolos.

APÊNDICE IV

Dados referentes à campanha realizada no período de seca (Fevereiro de 2001) em lagos da bacia do Rio Negro-Amazonas.

Tabela 1 – Parâmetros ambientais do Lago Iara medidos no período de 11/02/01 a 12/02/01.

Horário	pH	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Medida de Secci (m)	Intensidade da radiação solar (mW cm^{-2} , 365 nm)
10:00 h	4,09	14,3	0,9	2,0 3,7
13:00 h	4,02	14,1	0,7	3,5 4,0
16:00 h	3,69	14,7	0,8	x
19:00 h	4,22	17,0	x	x
24:00 h	3,43	19,0	x	x
5:00 h	3,88	18,5	x	x
9:00 h	3,81	15,1	0,6	1,5 2,6
13:00 h	3,64	16,9	0,7	3,0 4,2

Tabela 2 - Parâmetros ambientais do Lago Ramada medidos no período de 14/02/01 a 15/02/01.

Horário	Temp. (° C)	pH	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Medida de Secci (m)	Intensidade da radiação solar (mW cm^{-2} , 365 nm)
19:00 h	31,0	4,10	11,5	x	x
22:00 h	30,0	4,27	13,6	x	x
01:00 h	29,5	4,19	13,3	x	x
06:00 h	29,0	4,10	13,3	x	x
09:00 h	29,0	4,13	11,6	0,75	0,9 0,9
12:00 h	30,5	4,20	12,3	0,90	3,7 3,7
15:00 h	32,5	4,27	11,5	0,90	1,8 2,7

Tabela 3 - Parâmetros ambientais do Lago Ávida medidos em 17/02/01.

	Temp. (° C)	pH	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)
15:50 h		4,72	10,4

Tabela 4 - Parâmetros ambientais do Lago Zamula medidos em 16/02/01.

	Temp. (° C)	pH	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	Intensidade da radiação solar (mW cm^{-2} , 365 nm)
-	31,5	4,35	13,6	3,8

Tabela 5 - Parâmetros ambientais do Lago Fernandola medidos em 17/02/01.

	Temp. (° C)	pH	Cond. (µS/cm)	Medida de Secci (m)	Intensidade da radiação solar (mW cm ⁻² , 365 nm)
12:00 h	31,0	6,08	13,1	1,40 m	4,0 1,9

Tabela 6 - Parâmetros ambientais do Lago Nazaré medidos em 19/02/01 às 12:30 h

	TOC (mg C L ⁻¹)	DOC (mg C L ⁻¹)
Superfície	16,2	15,3
1 m	16,0	15,0
2 m	17,0	15,3
3 m	16,8	15,8

Tabela 7 - Parâmetros ambientais do Lago Iara medidos no período de 11/02/01 a 12/02/01.

	TOC (mg C L ⁻¹)	DOC (mg C L ⁻¹)
10:00 h	16,4	15,0
13:00 h	15,2	12,7
16:00 h	14,8	12,8

Tabela 8 - Parâmetros ambientais do Lago Ramada medidos em 14/02/01 às 19:00 h

	TOC (mg C L ⁻¹)	DOC (mg C L ⁻¹)
superfície	14,1	11,9

Tabela 9 - Parâmetros ambientais do Lago Fernandola medidos em 17/02/01 às 12:00 h.

	TOC (mg C L ⁻¹)	DOC (mg C L ⁻¹)
superfície	4,5	3,8

Tabela 10 - Concentração de Mercúrio Atmosférico em diferentes locais da bacia do Rio Negro (AM).

	Data Amostragem	Período de Amostragem	Hg (ng m ⁻³)
Lago Iara	11/02-12/02	14:49 h -1:30 h	3,5
Lago Iara	20/02	9:00 h – 18 h	0,5
Lago Ramada	14/02 – 15/02	16:37 – 24:11 h	5,6
Lago Ramada	14/02 – 15/02	17:22 h – 24:20 h	6,9
Lago Ramada	15/02	6:56 h – 16:33 h	1,2
Lago Ramada	15/02	7: 05 h – 16:47 h	0,9
Mata Boca do Aracá	16/02 – 17/02	18:15 h – 9:0 h	2,5
Mata Boca do Aracá	17/02 – 18/02	18:00 h – 9:30 h	1,3
Mata Boca do Aracá	16/02	14:00 h – 18:00 h	1,9
Mata Boca do Aracá	17/02	9:00 h – 18:00 h	1,7
Mata Carvoeiro	20/02	8:15 h – 15:36 h	2,6

Tabela 11 - Concentração de Hg_{total} e Hg_{reativo} em lagos da bacia do Rio Negro (AM).

Local	Data	Horário	Profundidade	Hg Total (ng L ⁻¹)	Hg reativo (ng L ⁻¹)
Lago Nazaré	19/02/01	12:30 h	superfície	13,1±0,8	<0,4
Lago Nazaré	19/02/01	12:30 h	1 m	10,8±0,7	0,6±0,2
Lago Nazaré	19/02/01	12:30 h	2 m	10,2±0,7	0,5±0,1
Lago Nazaré	19/02/01	12:30 h	3 m	8,2±0,3	<0,4
Lago Iara	11/02/01	10:00 h	superfície	10,5±0,3	3,1±0,5
Lago Iara	11/02/01	13:00 h	superfície	10,3±0,7	0,9±0,1
Lago Iara	11/02/01	16:00 h	superfície	9,7±0,5	0,9±0,2
Lago Ávida	16/02/01	16:40 h	superfície	11,1±0,4	<0,4
Lago Ramada	14/02/01	19:00 h	superfície	8,1±0,6	1,2±0,3
Lago Fernand.	17/02/01	11:20 h	superfície	4,6±0,2	<0,4
Lago Zamula	16/02/01	14:42 h	superfície	8,5±0,5	0,5±0,1

APÊNDICE V

Dados referentes à campanha realizada no período de seca (Julho de 2001) em lagos da bacia do Rio Negro-Amazonas.

Tabela 1- Parâmetros ambientais das águas de rios da bacia do Rio Negro.

Local	Data	T (° C)	pH	Cond. (µS cm ⁻¹)	Medida de Secci (m)	Intensidade da radiação solar (mW cm ⁻² , 365 nm)
Foz do Rio Marauíá	23/07/01	28,6	4,89	7,0	x	x
Rio Padaueri	25/07/01		4,09	7,0	x	2,0 3,2
Rio Preto	25/07/01	29,0	3,85	27,5	x	x
Rio Jurubaxi	24/07/01	28,0	4,19	12,0	1,10	2,7 3,1
Rio Daraá	24/07/01		3,96	19,0	1,00	1,1 1,2
Rio Aracá	27-28/07/01	28,4	3,90	21,0	x	x
Rio Demene	27-28/07/01	27,2	4,93	10,0	x	x
Lago Iara	20/07/01	29,9	3,92	14,6	x	3,2 3,4

Tabela 2 - Parâmetros ambientais das águas de rios da bacia do Rio Negro (AM).

Local	Data	Horário da coleta	pH	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Hg _{Total} (ng L^{-1} l)	Hg _{Reativo} (ng L^{-1} l)	TOC (mg C L^{-1})
Rio Marauaiá	23/07/01	13:00 h	5,48	7,0	4,7 \pm 0,3	1,3 \pm 0,1	6,0
Rio Padaueri	25/07/01	8:00 h	4,09	7,0	4,3 \pm 0,2	<0,4	9,5
Rio Preto	25/07/01	8:00 h	3,85	27,5	12,0 \pm 0,4	<0,4	16,3
Rio Jurubaxi	24/07/01	13:00 h	4,19	12,0	2,0 \pm 0,1	<0,4	6,8
Rio Daraá	24/07/01	13:00 h	3,96	19,0	2,7 \pm 0,2	0,6 \pm 0,1	11,4
Rio Rio Aracá	27-28/07/01	15:00 h	3,9	21,0	6,3 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	14,9
Rio Demene	27-28/07/01	15 :00 h	4,93	10,0	3,4 \pm 0,2	<0,4	x
Lago Iara	20/07/01	11:00 h	3,92	14,6	6,9 \pm 0,2	0,7 \pm 0,1	9,0

Tabela 3 - Concentração de Mercúrio Atmosférico.

Local	Data	Hg _{atmosfera} (ng m^{-3})	Período
Rio Marauaiá	23/07/01	1,9	Dia
Rio marauaiá	23-24/07/01	1,0	Noite
Rio Preto	26/07/01	0,7	Dia
Rio Preto	25-26/07/01	0,9	Noite
Rio Aracá	28/07/01	1,0	Dia
Rio Aracá	27-28/07/01	0,6	Noite

APÊNDICE VI

Dados referentes a campanha realizada no período de seca (Janeiro/Fevereiro de 2002) em lagos da bacia do Rio Negro-Amazonas.

Tabela 1 - Perfil vertical do Lago Iara: 27/01/2002-12:20 h-Medida secchi = 1m - T= 29,6 °C.

Profundidade	pH	Cond . ($\mu\text{S/cm}$)	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	MDG (fMol L^{-1})	Fluxo MDG ($\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{total} (ng L^{-1})
Superfície	4,67	11,8	4,26	452,9	6,54	0,5 \pm 0,1	11,3 \pm 0,6
1 metro	4,7	12,3	4,96	278,6	x	0,4 \pm 0,1	9,7 \pm 0,3
3 metros	4,91	12,3	4,91	113,4	x	0,4 \pm 0,1	10,1 \pm 0,4

Tabela 2 - Perfil vertical Lago Iara: 27/01/2002- 23:00 h- T= 29,3°C.

Profundidade	pH	Cond ($\mu\text{S/cm}$).	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	MDG (fMol L^{-1})	Fluxo MDG ($\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{total} (ng L^{-1})
Superfície	4,71	11,8	4,70	256,56	3,59	0,4 \pm 0,1	13,9 \pm 0,4
1 metro	4,74	12,0	4,78	188,65	x	0,5 \pm 0,1	4,3 \pm 0,2
3 metros	4,72	11,3	4,80	159,28	x	<0,3	7,5 \pm 0,2

Tabela 3 - Perfil vertical Lago lara: 28/01/2002, 12:00 h, T= 31,6 °C.

Profundidade	pH	Cond . ($\mu\text{S/cm}$)	OD (mg $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$)	MDG (fMol L^{-1})	Fluxo MDG (pmol m^{-2} h^{-1})	$\text{Hg}_{\text{reativo}}$ (ng L^{-1})	Hg_{total} (ng L^{-1})
Superfície	4,75	10,6	4,84	447,6	6,48	<0,4	10,3 \pm 0,5
1 metro	4,85	11,3	4,60	337,5	x	<0,4	9,3 \pm 0,3
3 metros	4,77	11,0	4,70	281,5	x	<0,4	11,6 \pm 0,3

Tabela 4 – Concentração de mercúrio atmosférico.

Local	Data	Horário	$\text{Hg}_{\text{atm.}}$ (ng m^{-3})
Lago lara	27/01	14:59 - 20:32	1,7
Lago lara	27-28/01	22:28 - 8:37	1,6
Lago lara	28/02	11:07- 18:55	2,2
Lago lara	28-29/02	22:19 - 8:20	0,7
Lago lara	29-30/01	18:57 - 6:40	0,7
Lago lara	30/01	9:34 - 18:00	0,6
Lago lara	30-31/02	21:02 - 8:08	0,9
Lago Araça	01/02	10:10 - 18:25	1,2
Lago Araça	02/02	2:00 - 6:50	1,2
Lago Araça	02/02	9:00 - 16:39	2,8
Lago Araça	02-03/02	9:12 - 7:16	1,7
Lago Araça	03/02	11:45 - 15:30	1,1

Tabela 5 - Perfil temporal dos parâmetros ambientais do Lago Araçá medido de 31/01/02 a 02/02/02.

Horário (h)	T °C	Data	pH	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	MDG	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	CO ₂ ($\text{mg CO}_2 \text{ L}^{-1}$)
17:00	30,1	31/01	x	x	500,6	x	x
21:30	29,9	31/01	6,45	7,7	46,2	4,32	$2,16 \cdot 10^{-5}$
7:00	28,5	01/02	5,83	8,6	181,6	3,33	$7,80 \cdot 10^{-5}$
12:00	31,4	01/02	6,49	7,8	80,9	3,60	$2,52 \cdot 10^{-5}$
16:00	30,1	01/02	6,68	7,6	152,1	2,42	$2,24 \cdot 10^{-5}$
18:30	29,6	01/02	6,66	9,6	53,5	3,67	$1,38 \cdot 10^{-5}$
22:00	28,8	01/02	6,12	7,9	0	4,03	$3,18 \cdot 10^{-5}$
2:00	28,2	02/02	6,04	8,5	0	3,29	$4,62 \cdot 10^{-5}$

Tabela 6 – Parâmetros ambientais de um igarapé em diferentes locais (30/01/02).

Local	pH	T (°C)	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	MDG (fMol)	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{total} (ng L^{-1})
S: 01°20'804 W: 62°07'330	4,87	30,4	11,0	3,87	181,11	<0,3	$6,8 \pm 0,5$
S: 01°22'379 W: 62°09'504	5,36	28,8	8,2	3,51	106,6	<0,3	$5,5 \pm 0,3$
S: 01°23'516 W: 62°10'143	5,39	27,4	8,8	3,49	84,9	<0,3	$7,3 \pm 0,4$
S: 01°24'418 W: 62°10'918	5,47	26,6	6,9	3,55	238,9	<0,3	$3,2 \pm 0,1$

APÊNDICE VII

Dados referentes à campanha realizada no período de seca (Janeiro/Fevereiro de 2003) em lagos da bacia do Rio Negro-Amazonas.

Tabela 1: Parâmetros ambientais de lagos e rios da bacia do Rio Negro (AM).

Local	COD (mg C L ⁻¹)	Hg _{total} (ng L ⁻¹)	Hg _{reativo} (ng L ⁻¹)
Lago Iara	15,0	2,7±0,2	<0,4
Rio Caurés	12,1	3,1±0,2	<0,4
Rio Jaú	7,6	4,7±0,3	<0,4
Rio Unini	12,5	2,3±0,2	<0,4
Lago Araça	11,2	2,7±0,2	<0,4
Rio Branco	3,5	0,8±0,0	<0,4
Rio Juaperi	8,0	2,3±0,1	<0,4
Águas de Chuvas (precipitação total)	x	11,0±0,3	x