



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

Tese de Doutorado

**EMISSIONES DE MERCÚRIO ORIGINÁRIAS DAS QUEIMADAS DA
FLORESTA AMAZÔNICA E DE CANAVIAIS**

Tese de doutorado apresentado à comissão de pós-graduação do Instituto de Química, Departamento de Química Analítica da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciências, na área de Química Analítica.

Autora: Paula Albernaz Machado Michelazzo

Orientadora: Prof^ª Dr^a Anne Hélène Fostier

Campinas – SP

2007

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

M582e	Michelazzo, Paula Albernaz Machado. Emissões de mercúrio originárias das queimadas da floresta amazônica e de canaviais / Paula Albernaz Machado Michelazzo. -- Campinas, SP: [s.n], 2007. Orientadora: Anne Hélène Fostier. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Mercúrio. 2. Biomassa. 3. Floresta Amazônica. 4. Cana-de-açúcar. I. Fostier, Anne Hélène. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Mercury emission originated from fires of amazon forest and sugar cane

Palavras-chaves em inglês: Mercury, Biomass, Amazon Forest, Sugar cane

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Anne Hélène Fostier (orientadora), Olaf Malm (IBCCF-UFRJ), Antonio Mozeto (DQ-UFSCAR), Nivaldo Bacchan (IQ-UNICAMP), Wilson de Figueiredo Jardim (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 26/11/2007

*Ao Ricardo e à Renata,
por todo amor e alegria.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e proteger em todos os momentos da minha vida

À Anne pela confiança e orientação a cada passo do caminho.

Ao Ricardo e à Renata pelo amor, compreensão e alegria que tornaram leves os dias difíceis.

A minha mãe Regina, sempre presente em todos os momentos, pelo carinho, compreensão e incentivo que nunca faltaram.

Ao meu pai Paulo e aos meus irmãos Daniel, Lucas e Matias pelo apoio, incentivo e dedicação sempre.

À Maria do Socorro pela amizade e companheirismo. À Gabriella, Eduardo, Larissa e Jonas, pela amizade e apoio em todos os momentos.

Aos amigos do laboratório B-226, Maria do Socorro, Gabriella, Ana Caroline, Aline Klassen, Aline Lopes, Ana Cristi, Alessandra, Adilson, Cristiana, Eraldo, Danilo, Geraldo, Herbert, Jerusa, Eduardo, Marcel e Marcelo que tornaram agradáveis e felizes os dias de trabalhos.

À Prof^a Susanne Rath pelo incentivo e equipamento cedido.

Ao Prof. Eduardo Vichi (*in memoriam*) pelo espaço cedido no laboratório.

Ao Prof. João Andrade de Carvalho pelo espaço cedido no projeto FAPESP, sem o qual a realização deste se tornaria impossível.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em especial ao José Carlos, Maria Cristina Forti e Turíbio, pelos ensinamentos, auxílio e apoio essenciais para a conclusão do projeto.

À Fazenda Caiabi, pela infra-estrutura e espaço cedido para a realização do projeto.

Aos amigos da Fazenda Caiabi, em especial a Márcia, João e Paulo, pelo suporte e os bons momentos passados juntos.

Ao IBAMA e CNPq por terem autorizado os trabalhos de campo.

À Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz – ESALQ pelo espaço cedido para o monitoramento.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA pelo espaço cedido em laboratório.

À FAPESP pela bolsa concedida.

À FAPESP pelo suporte financeiro ao projeto.

À CPG, Bel e Rodrigo pela atenção e eficiência na organização do curso de doutorado em química.

Ao Instituto de Química e à Unicamp pela infra-estrutura oferecida.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química.

A todos os meus familiares, minhas tias, tios e primos que sempre torceram por mim.

CURRICULUM VITAE

Paula Albernaz Machado Michelazzo

Formação Acadêmica

Superior	Bacharelado em Química. Universidade Estadual de Maringá, UEM. Departamento de Química Período: 1997 - 2000
	Mestrado em Química Analítica Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP Departamento de Química Analítica Período: 2001 - 2003.
Pós-Graduação	Doutorado em Química Analítica Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP Departamento de Química Analítica Período: 2003 - 2007.

Atividades de Pesquisa

Projetos de Iniciação Científica - Universidade Estadual de Maringá - UEM

“Estudo eletroquímico da adsorção de P(III) na superfície de sílica modificada com complexos de Ru(III)/Ru(II)-EDTA”. Departamento de Química. Orientação: Prof^a Dr^a Rosana Lázara Sernaglia. Período 08/1999 a 07/2000, carga horária 960 horas, Bolsista PIBIC-CNPq/UEM.

“Imobilização, caracterização e estudo eletroquímico do complexo H[Ru(III)Cl(HEDTA)] suportado quimicamente pelo substituinte amino da superfície da sílica gel modificada pelo método de síntese peptídica em fase sólida”. Departamento de Química. Orientação: Prof^a Dr^a Rosana Lázara Sernaglia. Período de 08/1998 a 07/1999, carga horária 960 horas, PIC/UEM.

Projeto de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP

“Monitoração das concentrações de mercúrio gasoso e particulado na atmosfera da região de Paulínia (SP)”. Departamento de Química Analítica. Orientação da Prof^a Dr^a Anne Hélène Fostier. Período de 03/2001 a 07/2003.

Publicações

1- Michelazzo P.A.M.; Fostier A.H; Magarelli G.; Santos J.C.; Carvalho Jr J.A. “Mercury emissions from forest burning in the region of Alta Floresta, Southern Amazon”. Science of the Total Environment (Submetido).

2- Fostier A.H.; Michelazzo P.A.M. “*Gaseous and particulate atmospheric mercury concentration in the Campinas Metropolitan Region (São Paulo State, Brazil)*”. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006 17, 5, 886-894.

3- Michelazzo P.A.M.; Fostier A.H. “*Atmospheric mercury monitoring in a highly industrialized Brazilian region (Paulínia, São Paulo State)*”. RMZ - Materials and Geoenvironment, Mercury as a Global Pollutant, 2004, 3, 51, 2, 1678 – 1681.

Trabalhos resumidos apresentados em Congresso

1- Michelazzo P.A.M. e Fostier A.H. “*Influência das queimadas de cana-de-açúcar na concentração de mercúrio atmosférico em Piracicaba (SP)*”. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Livro de resumos, 2007. Painel (Premiado).

2- Michelazzo P.A.M. e Fostier A.H. “*Emissão de mercúrio atmosférico em queimada de floresta amazônica*”. III Encontro Nacional de Química Ambiental, Cabo Frio - RJ. CD-ROM, 2006. Painel (Premiado).

3- Michelazzo P.A.M.; Magarelli G.; Madalossi V.N.; Fostier A.H. “*Influência da queimada de floresta na concentração de mercúrio no solo*”. III Encontro Nacional de Química Ambiental, Cabo Frio - RJ. CD_ROM, 2006. Painel.

4- Michelazzo P.A.M.; Fostier A.H. “*Influência da queima de biomassa na concentração de mercúrio em solo de floresta na região de Alta Floresta - MT*”. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG. Livro de Resumos, 2005. Painel.

5- Michelazzo P.A.M.; Fostier A.H. “*Increase of atmospheric mercury concentrations due to forest fires in Alta Floresta, Southern Amazon*”. XIII International Conference on Heavy Metals in the Environment - ICHMET, Rio de Janeiro - RJ. CD-ROM, 2005. Comunicação oral.

6- Fostier A.H.; Michelazzo P.A.M.; Carvalho J.A.; Santos J.C. “*Quantification of mercury burden in forest from Alta Floresta, Southern Amazon*”. XIII International Conference on Heavy Metals in the Environment - ICHMET, Rio de Janeiro - RJ. CD-ROM, 2005. Painel.

RESUMO

EMISSÕES DE MERCÚRIO ORIGINÁRIAS DAS QUEIMADAS DA FLORESTA AMAZÔNICA E DE CANAVIAIS

A influência das queimadas de biomassa sobre as concentrações do mercúrio na atmosfera foi avaliada nas regiões de Piracicaba (SP) (cana-de-açúcar) e Alta Floresta (MT) (floresta amazônica). Os resultados obtidos em Piracicaba para mercúrio gasoso ($8,6 \pm 4,0 \text{ ng m}^{-3}$ – jun/04; $10,9 \pm 5,5 \text{ ng m}^{-3}$ – ago/04 e $8,3 \pm 7,6 \text{ ng m}^{-3}$ – fev/05) e particulado ($120 \pm 53 \text{ ng m}^{-3}$ – jun/04; $435 \pm 566 \text{ ng m}^{-3}$ – ago/04 e $143 \pm 99 \text{ ng m}^{-3}$ – fev/05) indicam a influência de fontes de emissão de Hg na concentração deste elemento na atmosfera da região. Em Alta Floresta os valores médios de Hg atmosférico para as duas áreas estudadas ($4,3 \pm 3,5 \text{ ng m}^{-3}$ antes e $40 \pm 33 \text{ ng m}^{-3}$ depois da queimada (2004) e $2,1 \pm 2,3 \text{ ng m}^{-3}$ antes e $15,0 \pm 11,9 \text{ ng m}^{-3}$ depois da queimada (2005)) mostram a influência das queimadas na emissão de Hg na região. A determinação das concentrações de Hg no solo antes e depois da queimada permitiu demonstrar que somente o Hg presente na camada superficial do solo (0-2 cm) pode ser emitido durante as queimadas. A partir das concentrações de Hg no solo e na vegetação foi possível calcular o estoque de Hg na vegetação e no solo (0-1 cm) ($4,5$ e $9,5 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente) e os fatores de emissão de Hg para as áreas de 2004 ($2,3 \text{ g ha}^{-1}$) e 2005 ($2,4 \text{ g ha}^{-1}$).

Palavras chaves: mercúrio, atmosfera, biomassa, floresta amazônica, cana-de-açúcar, queimada.

ABSTRACT

MERCURY EMISSION ORIGINATED FROM FIRES OF AMAZON FOREST AND SUGAR CANE.

The influence of biomass burning on the atmospheric mercury concentration was investigated in the region of Piracicaba (SP) (sugar cane) and in the region of Alta Floresta (MT) (Amazon forest). The results obtained for gaseous mercury concentration in Piracicaba ($8.6 \pm 4.0 \text{ ng m}^{-3}$ – jun/04; $10.9 \pm 5.5 \text{ ng m}^{-3}$ – ago/04 and $8.3 \pm 7.6 \text{ ng m}^{-3}$ – feb/05) and particulate mercury concentration ($120 \pm 53 \text{ ng m}^{-3}$ – jun/04; $435 \pm 566 \text{ ng m}^{-3}$ – ago/04 e $143 \pm 99 \text{ ng m}^{-3}$ – feb/05) indicate the influence of emission sources in the concentration of mercury in the atmosphere of the region. In Alta Floresta the average values of atmospheric Hg for the two studied areas ($4.3 \pm 3.5 \text{ ng m}^{-3}$ before and $40 \pm 33 \text{ ng m}^{-3}$ after forest fire (2004) and $2.1 \pm 2.3 \text{ ng m}^{-3}$ before and $15.0 \pm 11.9 \text{ ng m}^{-3}$ after fire (2005)) show the influence of forest fires in the emission of Hg in the region. The determination of Hg concentrations in soils before and after fire allowed demonstrating that only the Hg present in the superficial layer of soil (0-2 cm) is emitted during the forest fires. The Hg burden calculated in soil (0-1 cm) and vegetation was 4.5 and 9.5 g ha^{-1} , respectively and the Hg emission factors for the study areas of 2004 and 2005 was 2.5 g ha^{-1} and 2.6 g ha^{-1} , respectively.

Key words: mercury, atmosphere, biomass, Amazon forest, sugar cane, fire.

ÍNDICE

Lista de Abreviações	xvii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Figuras	xxi
1 Introdução	1
2 Objetivos	4
3 Revisão Bibliográfica	5
3.1 Mercúrio	5
3.1.1 Toxicologia	6
3.1.2 Mercúrio atmosférico	8
3.2 Fontes de emissão	10
3.2.1 Combustão de biomassa	11
3.3 Determinação de mercúrio	14
3.3.1 Métodos instrumentais de quantificação de mercúrio	14
3.3.2 Amostragem de mercúrio atmosférico	15
4 Áreas de estudo	21
4.1 Piracicaba (SP)	21
4.2 Alta Floresta (MT)	22
5 Parte Experimental	24
5.1 Instrumentos e materiais utilizados	24
5.2 Reagentes	25
5.3 Trabalho de campo	26
5.3.1 Sítio de Piracicaba (SP)	26
5.3.1.1 Amostragem de mercúrio gasoso total (MGT)	26
5.3.1.1a Colunas de areia de quartzo recoberta com ouro.....	27
5.3.1.2 Amostragem de mercúrio particulado total (MPT)	28
5.3.2 Sítio de Alta Floresta (MT)	28

5.3.2.1 O processo de queimada	30
5.3.2.2 Amostragem de mercúrio atmosférico	31
5.3.2.3 Coleta de solo e vegetação	35
5.4 Análises laboratoriais	36
5.4.1 Quantificação de mercúrio gasoso total (MGT)	37
5.4.2 Quantificação do mercúrio particulado total (MPT)	37
5.4.3 Quantificação do mercúrio em amostras de solos	38
5.4.4 Quantificação do mercúrio total em amostras vegetais	39
5.4.5 Densidade do solo, húmus e cinzas	39
5.4.6 Determinação do pH do solo	40
5.4.7 Determinação do teor de matéria orgânica (MO) do solo	40
5.6 Testes de queima de vegetação em câmara de combustão (INPE) ...	40
6 Resultados e Discussões	43
6.1 Sítio de Piracicaba (SP)	43
6.1.1 Concentração de mercúrio gasoso total (MGT)	43
6.1.2 Concentração de mercúrio particulado total (MPT)	49
6.1.3 Influência dos parâmetros meteorológicos	52
6.2 Sítio de Alta Floresta (MT)	55
6.2.1 Concentração de mercúrio atmosférico	55
6.2.2 Concentração de mercúrio total no solo	66
6.2.3 Concentração de Hg total em vegetação	73
6.3 Câmara de Combustão	76
6.2.4 Estoque de mercúrio na área de estudo e fatores de emissão do Hg	83
7 Conclusões	92
8 Referências Bibliográficas	94
Anexo	107

LISTA DE ABREVIACÕES

BC – “black carbon”

CVAAS – do inglês “Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry”, Espectrometria de Absorção Atômica de Vapor Frio.

CVAFS – do inglês “Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry”, Espectrometria de Fluorescência Atômica de Vapor Frio.

DAP – Diâmetro na Altura do Peito.

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

LCP – Laboratório de Combustão e Propulsão.

MGR – Mercúrio Gasoso Reativo.

MGT – Mercúrio Gasoso Total.

MO – Matéria Orgânica.

MPT – Mercúrio Particulado Total.

STP – Substâncias Tóxicas Persistentes.

UNEP – do inglês “United Nations Environmental Program”, Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas.

US EPA – do inglês “Environmental Protection Agency of United States”, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

WHO – do inglês “World Health Organization”, Organização Mundial de Saúde.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Períodos das campanhas e resumo das atividades realizadas em 2004 e 2005, na Fazenda Caiabi, em Alta Floresta (MT)	29
Tabela 2: Concentrações de MGT (ng m^{-3}) no campus da ESALQ em Piracicaba (SP)	42
Tabela 3: Concentrações de MPT (pg m^{-3}) no campus da ESALQ em Piracicaba (SP)	49
Tabela 4: Resumo dos dados meteorológicos obtidos para as campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 na estação meteorológica da ESALQ em Piracicaba (SP)	53
Tabela 5: Coeficientes de correlação de Sperman entre concentração de MGT e os parâmetros meteorológicos nos períodos de amostragem em Piracicaba (SP)	54
Tabela 6: Concentrações de Hg atmosférico (ng m^{-3}) obtidos para as campanhas de set/04 e set/05 antes e depois da queimada, em Alta Floresta (MT)	56
Tabela 7: Concentração de Hg (ng g^{-1}) para as 10 espécies mais encontradas na área de floresta em 2004 e 2005, em Alta Floresta (MT) ...	74
Tabela 8: Massa de vegetação inicial, troncos e folhas (g de massa seca), massa de cinzas (g), perda de massa (%) conc. Hg na nas folhas e galhos (ng g^{-1}), conc. Hg nos troncos (ng g^{-1}), conc. Hg nas cinzas (ng g^{-1}) nos testes na câmara de combustão no INPE em Cachoeira Paulista (SP)	78
Tabela 9: Mercúrio gasoso e particulado no efluente gasoso (ng m^{-3}), emissão de MGT e MPT (ng g^{-1}) e % de Hg emitida durante os testes na câmara de combustão no INPE em Cachoeira Paulista (SP)	80
Tabela 10: Estoque de mercúrio na área de floresta em 2005 antes e depois da queimada, em Alta floresta (MT)	84
Tabela 11: Biomassa total, estoque de Hg e fator de emissão de Hg para a biomassa queimada em 2004 na área de floresta, em Alta Floresta (MT) ...	88
Tabela 12: Biomassa total, estoque de Hg e fator de emissão de Hg para a biomassa queimada em 2005 na área de floresta, em Alta Floresta (MT) ...	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa da região de Piracicaba (SP)	21
Figura 2: Mapa do Brasil mostrando o arco de desmatamento e a localização da cidade de Alta Floresta (MT)	23
Figura 3: Foto da coluna de ouro utilizada para amostragem de Hg gasoso em Piracicaba (SP)	26
Figura 4: Esquema do sistema de amostragem de mercúrio gasoso utilizado em Piracicaba (SP)	27
Figura 5: Foto do sistema de amostragem de mercúrio particulado em Piracicaba (SP): 1) bomba de sucção e 2) gasômetro.	28
Figura 6: Fotos da área estudada em 2004, em Alta Floresta: 1) antes da queimada; 2 e 3) durante a queimada e 4) após a queimada	31
Figura 7: Esquema dos locais de amostragem em Alta Floresta (Fazenda Caiabi):  área estudada em 2004;  área estudada em 2005	32
Figura 8: Foto do sistema de amostragem de mercúrio atmosférico em Alta Floresta (MT): 1) bomba de sucção e 2) coluna de ouro e garrafa PET	33
Figura 9: Foto e esquema de amostragem de mercúrio gasoso utilizado em Alta Floresta (MT) na área de queimada: a) torre de 20 m, b) dois sistemas de amostragem em uma mesma altura; c) esquema de cada sistema de amostragem	35
Figura 10: Esquema de localização dos pontos de coleta de solo na área de floresta em Alta Floresta (MT)	36
Figura 11: Esquema do sistema de quantificação de Hg por CVAFS	37
Figura 12: Esquema da câmara de combustão utilizada para a queima de vegetação no INPE (Cachoeira Paulista (SP)).	41
Figura 13: Esquema do sistema de amostragem de mercúrio particulado e gasoso utilizado na câmara de combustão no INPE (Cachoeira Paulista (SP)).....	42
Figura 14: Distribuição “boxplot” dos dados de concentração de MGT (ng m ⁻³) das campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 em Piracicaba (SP)	44

Figura 15: Variações nictemerais das concentrações de MGT (ng m^{-3}) para Piracicaba: a) jun/04, b) ago/04 e c) fev/05 em Piracicaba (SP)	46
Figura 16: Médias horárias das concentrações de MGT (ng m^{-3}) para as campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 em Piracicaba (SP)	47
Figura 17: Distribuição “boxplot” dos dados de concentração de MPT (pg m^{-3}) das campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 em Piracicaba (SP)	50
Figura 18: Médias das concentrações diárias de mercúrio total atmosférico (ng m^{-3}) e total de chuva (mm) para os dois locais amostrados em set/04 e set/05, antes das queimadas, em Alta Floresta (MT)	58
Figura 19: Concentração de mercúrio atmosférico (ng m^{-3}) em função da quantidade de chuva diária (mm) nos locais de amostragem em 2004 e 2005, antes das queimadas, em Alta Floresta (MT)	59
Figura 20: Médias das concentrações diárias de mercúrio total atmosférico (ng m^{-3}) para os dois locais amostrados em set/04 e set/05, após a queimada em Alta Floresta (MT)	59
Figura 21: Taxas de remoção de Hg atmosférico após a queimada para: (a) área de floresta/04; (b) área de referência/04; (c) área de floresta/05 e (d) área de referência/05, em Alta Floresta (MT)	61
Figura 22: Concentrações de Hg nas colunas de ouro e de lã de vidro após as queimadas para as campanhas de set/04: (a) área de floresta e (b) área de referência e set/05: (c) área de floresta e (d) área de referência, em Alta floresta (MT)	63
Figura 23: Perfil vertical das concentrações de mercúrio atmosférico (ng m^{-3}) na área de floresta: (a) jun/05, (b) antes da queimada e (c) depois da queimada (set/05), em Alta floresta (MT)	65
Figura 24: Médias das concentrações de Hg (ng g^{-1}) para solo na área de floresta (maio/04 e set/04) e temperatura máx. no solo durante a queimada na Fazenda Caiabi, em Alta Floresta (MT)	67
Figura 25: Médias das concentrações de Hg para solo na área de floresta antes (jun/05) e depois (set/05) da queimada 2005, em Alta Floresta (MT) ..	68
Figura 26: (a) Matéria orgânica e (b) pH no solo antes e depois da queimada – 2005, em Alta Floresta (MT)	71

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal de alto potencial tóxico que está incluído na lista das Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) e está sob monitoramento do Fundo Mundial para o Meio Ambiente (GEF), da Organização Mundial de Saúde (WHO) e do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2002).

Embora seja encontrado naturalmente no ambiente, a atividade humana contribuem para o aumento da quantidade de mercúrio no meio ambiente em âmbito global. Como resultado tem havido um maior interesse em quantificar as emissões, definir as tendências de deposição espacial e temporal e elucidar os riscos potenciais para os organismos vivos (Xu et al., 2000; Blanchard et al., 2002; Kellerhals et al., 2003; Friedli et al., 2003a; Poissant et al., 2005).

O mercúrio recebe a denominação de poluente global por possuir um longo tempo de residência na atmosfera (aproximadamente 1 ano), permitindo assim sua distribuição e deposição numa escala global (Schroeder e Munthe, 1998).

Na atmosfera, o Hg é submetido a vários processos e/ou interações de natureza química, física ou fotoquímica podendo levar à sua transferência para os compartimentos aquáticos e terrestres e à sua conversão a metilmercúrio (MeHg), uma das formas do mercúrio de maior potencial tóxico. A capacidade do MeHg de bioacumular mais de um milhão de vezes na cadeia alimentar em meio aquático é uma das maiores razões para a preocupação sobre a emissão/mobilização do mercúrio na biosfera (Schroeder e Munthe, 1998).

O mercúrio é liberado ou reemitido para a atmosfera através de um grande número de fontes naturais e antrópicas. Entre as fontes naturais destacam-se a crosta terrestre, as queimadas, os vulcões e as fontes geotérmicas. Segundo a UNEP (2002), entre as principais fontes antrópicas encontram-se a combustão

de combustíveis fósseis, a incineração de resíduos e a produção industrializada (cloro-soda, refinarias). Pacyna et al. (2006) estimaram que as emissões antrópicas globais de Hg para a atmosfera no ano de 2000 foram de 2200 Mg ano⁻¹.

Entre as emissões antrópicas de mercúrio para a atmosfera, vem crescendo, nos últimos anos, a atenção dada à queima de biomassa (Brunke et al., 2001; Friedli et al., 2001, 2003a, 2003b, DiCosty et al., 2006; Engle et al., 2006; Weiss-Penzias et al., 2007; Ebinghaus et al., 2007). Pesquisas recentes mostraram que esta poderia contribuir com aproximadamente 10 % das emissões globais de mercúrio (Friedli et al., 2003a; Ebinghaus et al., 2007).

No Brasil, são queimados anualmente 1,7 milhões de hectares (ha) de florestas primárias (Andreae e Merlet, 2001) e dos 5,8 milhões de ha de cana-de-açúcar plantados, 80% são cortados à mão, sendo que o corte é precedido da queima da palha da planta (IBGE, 2005). Na literatura, dados mostram que os gases e aerossóis emitidos pelas queimadas de cana-de-açúcar afetam de forma significativa a composição e acidez da chuva sobre áreas no sudeste brasileiro (ex: região de Piracicaba) (Lara et al., 2005). Entretanto dados sobre emissão de mercúrio em queimadas de cana-de-açúcar são inexistentes.

A Bacia Amazônica possui uma área de $3,8 \times 10^6$ km² (IBGE, 2008). Além das queimadas acidentais, em algumas regiões devido à colonização da Amazônia, as queimadas para conversão de áreas de floresta em áreas para área de referência ou cultivo são bastante comuns. Em 2006 foram queimados 14039 km² de floresta amazônica (PRODES, 2007).

Estima-se que desde o início dos garimpos na região cerca de 2000 Mg de mercúrio tenham sido liberados na Amazônia (Malm, 1998). Veiga et al. (1994) estimaram que as emissões de mercúrio originárias da queimada de biomassa seriam de 90 Mg ano⁻¹. Já Lacerda, 1995 baseando-se em dados

diferentes dos utilizados por Veiga et al. (1994) estimou esta contribuição em $8,7 \text{ Mg ano}^{-1}$. Esta grande diferença nos dados deve-se a escassez de dados de emissão de mercúrio provenientes das queimadas na Amazônia.

Durante as queimadas, além da emissão de mercúrio pela vegetação, acredita-se que possa ocorrer também a emissão de mercúrio pelo solo, em razão das altas temperaturas atingidas pelo fogo. Entretanto, ainda hoje a contribuição dos solos nas emissões de Hg durante a queima da biomassa é um processo desconhecido, embora possa ter uma contribuição altamente significativa nas emissões globais de mercúrio (Friedli et al., 2003a).

Os estudos recentes mostram o interesse crescente da comunidade científica nas emissões de Hg provenientes da queima de biomassa. Entretanto, a maioria dos estudos concentra-se nos países europeus e da América do Norte (Engle et al., 2006; DiCosty et al., 2006; Friedli et al., 2003a). Ainda são escassos os dados no hemisfério Sul e no Brasil. Dentre os trabalhos existentes, encontram-se algumas estimativas de emissão de Hg na Amazônia, entretanto nenhum trabalho realizado sobre medidas diretas de queimadas (Veiga et al., 1994; Lacerda et al., 1995; Roulet et al., 1999; Artaxo et al., 2000; Brunke et al., 2001).

Visando colaborar para um maior entendimento das emissões de Hg provenientes da queima de biomassa este trabalho foi realizado sobre dois dos principais tipos de biomassa queimados no Brasil: floresta amazônica e cana-de-açúcar.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto é avaliar as emissões de mercúrio originárias das queimadas de dois dos principais tipos de biomassa brasileira (floresta amazônica e cana-de-açúcar) e a participação destas queimadas no ciclo do mercúrio.

São objetivos específicos:

- Avaliar a influência das queimadas de cana-de-açúcar sobre as concentrações de Hg atmosférico na região Piracicaba – SP;
- Quantificar o estoque de mercúrio presente em floresta amazônica (solo e vegetação) na região de Alta Floresta – MT;
- Calcular os fatores de emissão de mercúrio para a atmosfera no processo de queima de floresta da região amazônica;
- Avaliar a influência das queimadas de floresta amazônica sobre as concentrações de Hg atmosférico na região de Alta Floresta – MT.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um metal conhecido há muito tempo pelo homem. Seu principal minério, o cinábrio (HgS), tem sido utilizado pela humanidade há mais de 2300 anos. À temperatura e pressão ambiente é um metal líquido, podendo ser encontrado na sua forma elementar (Hg^0) ou iônica como Hg^{1+} ou Hg^{2+} , sendo mais comum os sais de Hg^{2+} (ex: HgCl_2) (Lin e Pehkonen, 1999). O Hg^0 facilmente se combina com metais nobres (Au, Ag, Pt, Pd) para formar ligas (amalgamas). A amalgamação com o ouro proporciona a base para pré-concentração de Hg em amostras gasosas ambientais, primordial para determinação analítica (Schroeder e Munthe, 1998).

O mercúrio também pode formar compostos organometálicos, tais como metil e dimetilmercúrio (CH_3Hg^+ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+$), que são espécies de alto potencial tóxico. As formas inorgânicas de mercúrio liberadas para o ambiente podem ser convertidas, através de processos biológicos, em metilmercúrio (MeHg^+). A capacidade do MeHg^+ de bioacumular mais de um milhão de vezes na cadeia alimentar em meio aquático é uma das maiores razões para a preocupação sobre a emissão/mobilização do mercúrio na biosfera (Schroeder e Munthe, 1998).

A utilização do mercúrio pelo homem é bastante vasta. O mercúrio elementar é utilizado principalmente na produção de cloro-soda. Outras utilizações são as fabricações de lâmpadas fluorescentes e amalgamas dentários e na mineração de ouro. Os compostos de mercúrio são usados em baterias, tintas e catalisadores industriais (Micaroni et al., 2000).

3.1.1 Toxicologia

A intoxicação por mercúrio recebe o nome de hidrargismo, caracterizando-se principalmente por danos ao sistema nervoso central.

O mercúrio elementar e os compostos inorgânicos de mercúrio têm menor toxicidade que os compostos organometálicos. A contaminação com mercúrio elementar dá-se principalmente por via respiratória. Sua absorção digestiva é praticamente nula, portanto este é considerado relativamente não tóxico se ingerido. No entanto, seus vapores são rapidamente absorvidos, podendo ser oxidados nos alvéolos pulmonares. No sangue, fígado e rins o mercúrio metálico é rapidamente oxidado, pelo complexo chamado hidrogênio peróxido catalase, à forma divalente (Hg^{2+}), que se fixa às proteínas e armazena-se no baço e nos rins, com baixa taxa de eliminação. Após oxidação, o mercúrio elementar é excretado pelas fezes, urina e um pouco pelo suor. Desordem neurológica e comportamental são alguns sintomas observados após a inalação de mercúrio (UNEP, 2002, European Communities, 2001).

A contaminação por MeHg causa danos no desenvolvimento cerebral, e a exposição durante a gravidez pode causar danos ao feto. De acordo com a Agência Internacional de Pesquisas sobre Câncer (IARC, 1993), compostos de metilmercúrio podem ser considerados como possíveis compostos carcinogênicos para humanos. A principal via de contaminação com metilmercúrio (MeHg^+) é a ingestão de alimentos contaminados, principalmente peixes, entretanto o metilmercúrio também é rapidamente absorvido pela pele e pulmões (European Communities, 2001). Na corrente sanguínea o MeHg se liga a hemoglobina e é distribuído para vários órgãos, principalmente rins e cérebro.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000), para o mercúrio o limite de exposição para ambientes externos é de $1 \mu\text{g m}^{-3}$. Para a

Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) este valor é de 300 ng m^{-3} .

Um dos desastres ambientais mais conhecidos, envolvendo mercúrio, ocorreu na Baía de Minamata no Japão em 1953, onde ocorreu a contaminação por metilmercúrio da biota marinha e águas da vizinhança de uma planta química da Chisso Hiryo Corporation, que utilizava sulfato de mercúrio como catalisador para produção de ácido acético e derivados e tinha como subproduto o metilmercúrio. A contaminação da população foi através da ingestão de peixes e organismos marinhos. Os primeiros sintomas da “Doença de Minamata” observados em humanos foram: o entorpecimento dos dedos, lábios e língua. A mortalidade foi de cerca de 20% e os sobreviventes ficaram permanentemente incapacitados. Até 1997, o número de vítimas fatais já havia chegado a 887 e mais de 2209 casos haviam sido registrados. Foram também observadas a morte de peixes e mariscos assim como a morte violenta por desordem neurológica de pássaros e gatos (Micaroni et al., 2000).

Na região amazônica, na Bacia do rio Madeira, de 45 comunidades estudadas por Bastos et al. (2006) apenas uma apresentou média de concentração de Hg em amostras de cabelo, menor que a considerada normal pela WHO ($< 6,0 \mu\text{g g}^{-1}$), as outras 44 ficaram acima deste limite. Em 16 delas a média das concentrações de Hg foram maiores que o limite de $16,0 \mu\text{g g}^{-1}$, considerado pela WHO como o nível em que começam a aparecer os sintomas toxicológicos (Bastos et al., 2006). Concentrações de Hg em cabelo humano na faixa de $0,22\text{--}40,0 \mu\text{g g}^{-1}$, foram observadas na região amazônica e na Bacia do rio Tapajós, a concentração máxima encontrada foi de $151 \mu\text{g g}^{-1}$ (Malm et al., 1990, Malm et al., 1995). Rodrigues et al. (2007) observaram um menor desempenho em testes visuais realizados em garimpeiros e indivíduos expostos a altas concentrações de mercúrio na região amazônica.

3.1.2 Mercúrio Atmosférico

Na atmosfera o mercúrio existe principalmente nas três seguintes formas: Hg gasoso elementar (Hg^0), mercúrio gasoso reativo (Hg^{2+}) (MGR) e o mercúrio particulado ($\text{Hg}(\text{p})$) (Lin e Pehkonen, 1999; Schroeder e Munthe, 1998). Destas três espécies somente o Hg^0 é identificado diretamente por métodos espectroscópicos, enquanto os outros dois são espécies operacionalmente definidas, ou seja, suas estruturas química e física não podem ser exatamente identificadas por métodos experimentais, porém elas são caracterizadas por suas propriedades e capacidade de serem coletadas por diferentes equipamentos.

O mercúrio gasoso total (MGT) é principalmente composto por Hg^0 (~ 97 %) com pequenas frações de outras espécies voláteis, tais como, HgCl_2 , CH_3HgCl ou $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (Munthe e McElroy, 1992). O mercúrio gasoso reativo (MGR) é definido como uma espécie solúvel em água com pressão de vapor alta o suficiente para existir na fase gasosa. O termo reativo se refere à capacidade desta espécie de ser reduzida em soluções aquosas sem pré-tratamento. Mercúrio particulado total (MPT) consiste no mercúrio (Hg^0 ou MGR) ligado ou adsorvido ao material particulado (Munthe et al., 2001).

Em áreas remotas, sem fontes antrópicas locais de mercúrio, as concentrações de MPT são geralmente baixas e o MGT contribui com a maior parte (> 99%) da concentração de mercúrio no ar (Munthe et al., 2001). Em regiões industrializadas, a concentração de MPT pode chegar a aproximadamente 40% do total do mercúrio presente na atmosfera (Lin e Pehkonen, 1999).

Devido a sua baixa reatividade e baixa solubilidade em água pura, o Hg^0 tem um longo tempo de residência na atmosfera podendo ser transportado por grandes distâncias (Schroeder e Munthe, 1998). O mercúrio elementar (Hg^0) é

removido da atmosfera lentamente por deposição úmida e pela transformação em espécies mais solúveis. Em comparação, Hg^{2+} e mercúrio particulado (Hg(p)) têm um tempo de residência na atmosfera bem mais curto e são as principais formas de mercúrio removidas da atmosfera via deposição úmida e seca (Munthe et al., 2001; Lin e Pehkonen, 1999, Olmez et al., 1998). As gotículas de água e o material particulado presente na atmosfera, aos quais o mercúrio pode se encontrar associado, são responsáveis pela remoção de uma grande fração de mercúrio da atmosfera (Kothny, 1973 apud Lin e Pehkonen, 1999).

O processo de deposição do mercúrio atmosférico depende da forma em que este se encontra na atmosfera (Hg^0 , Hg^{2+} e Hg(p)) e da presença de outros constituintes atmosféricos envolvidos no processo de remoção (Schroeder e Munthe, 1998, Sakata e Marumoto, 2002). O mercúrio divalente pode reagir com vários ligantes (OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} e CN^-) formando compostos como HgCl_2 , Hg(OH)_2 e $\text{Hg(SO}_3)_2^{2-}$. O mercúrio particulado é formado quando complexos de Hg são adsorvidos em partículas atmosféricas principalmente em fase aquosa. Na atmosfera, tanto em meio aquoso quanto em meio gasoso, pode ocorrer à oxidação do Hg^0 e a redução do Hg^{2+} . Importantes oxidantes atmosféricos são: ozônio, radicais hidroxila e cloreto. Agentes redutores importantes são: compostos de enxofre (sulfito) e radicais peróxidos. Fotorredução também pode ocorrer, porém em menor escala (Poissant, 1996, Schroeder e Munthe, 1998).

As interações entre solo/vegetação/atmosfera consistem em um complexo sistema de fluxos bi-direcionais (Lindberg, 1996; Kim et al., 1995 apud Poissant, 1996). A maior parte do mercúrio presente na vegetação é proveniente de fontes atmosféricas. O mercúrio, gasoso e particulado, é depositado na superfície das plantas por via úmida e/ou seca e se acumula

principalmente nas folhas, podendo ser assimilado pelos tecidos folhares (Schroeder e Munthe, 1998). Quando em solos muito contaminados, o Hg pode ser absorvido pela vegetação via radicular (Ericksen et al., 2003).

Parte do mercúrio acumulado na superfície folhar é lavada pela água de chuva com conseqüente enriquecimento da água de transprecipitação (Rea et al., 1996). O mercúrio presente na água de transprecipitação pode ser responsável pelo enriquecimento deste elemento na serapilheira e no solo da floresta. O enriquecimento da vegetação por via de absorção radicular, embora possível em solos altamente contaminados, parece ser desprezível quando comparada ao enriquecimento por via de deposição úmida e seca. O Hg acumulado na vegetação e no solo, seja ele de origem endógena ou proveniente da deposição atmosférica, pode ser emitido para a atmosfera (DiCosty et al., 2006).

3.2 Fontes de Emissão

O mercúrio é emitido para a atmosfera através de fontes naturais e antrópicas. Entre as fontes naturais destacam-se a crosta terrestre, os incêndios florestais, os vulcões e as fontes geotérmicas. Entre as fontes antrópicas podemos citar a queima de combustíveis fósseis (1422 Mg ano^{-1}), a produção de ouro (248 Mg ano^{-1}) e a incineração de resíduos (66 Mg ano^{-1}). A queima de combustível fóssil é considerada atualmente a maior fonte antrópica de emissão mercúrio (Pacyna et al., 2006).

Em um levantamento recente sobre as fontes de emissão, Pacyna et al. (2006) estimaram que as emissões de Hg para a atmosfera no ano de 2000 foram de 2200 Mg ano^{-1} e 2500 Mg ano^{-1} , para as fontes antrópicas e naturais, respectivamente. Entre os continentes que mais emitiram mercúrio proveniente de fontes antrópicas estão: a Ásia (excluindo a Rússia) (1179 Mg)

a África (398 Mg), a América (Norte + Sul) (238 Mg) e a Europa (excluindo a Rússia) (175 Mg). A contribuição da América do Sul foi de 92 Mg. A China foi o país que mais emitiu mercúrio (604,7 Mg). Os Estados Unidos emitiram 109 Mg de mercúrio, cerca de 75% do total emitido pela América do Norte. Outros países emissores foram: África do Sul (257 Mg), Índia (150 Mg), Japão (143 Mg), Austrália (123 Mg) e Rússia (73 Mg). Nesta estimativa a emissão pela biomassa não foi considerada como fonte antrópica, de acordo com os autores devido à dificuldade de diferenciação entre emissão por queimadas naturais e pela combustão de biocombustível (ex: queimadas para produção de carvão, etc.) para a produção de energia. Ainda assim os autores admitem que a queima de biomassa possa ser uma importante fonte de emissão de mercúrio em certas regiões (Pacyna et al., 2006).

3.2.1 Combustão de Biomassa

A queima da biomassa é uma das mais importantes fontes de poluição atmosférica do planeta (Andreae e Merlet, 2001, Lobert et al., 1999). Estimativas sugerem que de 3 a 5 bilhões de Mg de carbono são queimados anualmente como biomassa no mundo (Andreae e Merlet, 2001), sendo uma quantidade comparável em magnitude ao carbono queimado como combustível fóssil. As queimadas controladas de vegetação e incêndios florestais atingem a milhões de hectares anualmente em todo o mundo.

No Brasil, são queimadas anualmente 1,7 milhões de ha de florestas primárias (Andreae e Merlet, 2001) e dos 5,8 milhões de ha de cana-de-açúcar plantados 80% são cortados à mão, sendo que o corte é precedido da queima da palha da planta (IBGE, 2005). No estado de São Paulo a área cultivada com cana-de-açúcar é de 24 mil km². Durante a queimada da cana cerca de 20 Mg

ha⁻¹ de matéria seca é queimada, contribuindo com uma emissão de carbono de aprox. 480 Gg ano⁻¹ (Lara et al., 2005).

Estudos realizados próximos à cidade de Piracicaba (SP), mostraram que a quantidade de “black carbon” medido no ar foi surpreendentemente alta, provavelmente devido à queima de cana-de-açúcar durante a estação seca. A concentração de “black carbon” chegou a ter picos próximos de 1200 ng m⁻³, que é muito maior do que o observado na cidade de São Paulo (700 ng m⁻³) (Lara et al., 2005). Diferentemente de grandes centros urbanos, onde a principal fonte emissora de “black carbon” é a emissão de veículos, em Piracicaba a concentração de “black carbon” foi caracterizada como sendo proveniente da queima de biomassa, ou mais precisamente da cana-de-açúcar (Lara et al., 2005).

Nas estimativas de emissões de mercúrio para a atmosfera, pouca atenção foi dada às emissões de Hg originárias da queima de biomassa, o que pode ser em grande parte explicada pela falta de dados, tanto sobre as concentrações de Hg na vegetação, quanto sobre os fatores de emissões (Schroeder e Munthe, 1998). Entretanto, pesquisas recentes mostraram que a queima da biomassa poderia contribuir por até 13% das emissões globais (Friedli et al., 2003a). Em um outro trabalho Friedli et al., (2003b) estimaram que as emissões de Hg provenientes de queimadas de florestas temperadas e boreais nos Estados Unidos seriam de 66 Mg ano⁻¹.

Andreae e Merlet (2001) em um levantamento global sobre as emissões da queima de biomassa estimaram em 100 Mg ano⁻¹ as emissões de Hg de florestas tropicais e em 800 Mg ano⁻¹ as emissões totais de Hg provenientes da queima de todos os tipos de biomassa (florestas, agricultura, biocombustível, entre outros).

Estudos sobre a emissão de mercúrio em queima de biomassa na África do Sul estimaram que a contribuição das queimadas pudesse ser de até 1000 Mg ano⁻¹ (Brunke et al., 2001). Cinnirella e Pirrone (2006) estimaram que as emissões de Hg provenientes de queimadas de florestas variam de 0,9 – 3,6 Mg ano⁻¹ para os países europeus e 0,4 – 24,8 Mg ano⁻¹ para a Federação Russa.

Para a Bacia Amazônica, Veiga et al. (1994) estimaram que as emissões de mercúrio originárias das queimadas de floresta seriam de 90 Mg ano⁻¹. Lacerda (1995) estimou estas emissões em 8,7 Mg ano⁻¹ e Roulet et al. (1999) de 6-9 Mg ano⁻¹.

Artaxo et al. (2000) mediram as concentrações de mercúrio na atmosfera acima da Bacia Amazônica e a partir de uma análise de componente principal, atribuíram 68% do mercúrio encontrado à atividade de mineração e 31% à queima de biomassa.

Segundo Veiga et al. (1994) a eficiência de emissão do Hg pela vegetação durante a queima é da ordem de 90%, enquanto que Friedli et al. (2001, 2003a), em testes de laboratório encontraram valores de emissão na faixa de 55 a 99%. Para estes autores a variação na eficiência de emissão pode ser atribuída às condições de queimada e principalmente à quantidade de combustível (ex: maior quantidade de troncos).

Vários mecanismos são responsáveis pelas emissões de Hg durante o processo de combustão da biomassa, resultando na emissão de MGT e de MPT. A vegetação é o principal meio de emissão, principalmente folhas e pequenos galhos (Engle et al., 2006; Friedli et al., 2003a). O mercúrio presente no solo pode também ser emitido em razão das altas temperaturas atingidas perto do solo. DiCosty et al. (2006), estudando a emissão de

mercúrio em uma área de queimada programada nos Estados Unidos, estimaram as emissões de Hg dos solos em $0,180 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

A contribuição dos solos nas emissões de Hg durante a queima da biomassa é um processo ainda pouco estudado, embora possa ter uma contribuição altamente significativa nas emissões globais de mercúrio (Friedli et al., 2003a).

3.3 Determinação de mercúrio

3.3.1 Métodos instrumentais de quantificação de mercúrio

De modo geral a determinação de mercúrio envolve algumas etapas como: coleta, pré-tratamento/preservação/estocagem da amostra, liberação do mercúrio da matriz, extração/purificação/pré-concentração, separação das espécies de interesse e quantificação. Os métodos analíticos para determinação de mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado.

Entre os métodos analíticos mais utilizados para a determinação de mercúrio em estudos ambientais encontram-se: espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS), espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) (Fadini e Jardim, 2001; Friedli et al., 2001; Poissant et al., 2005; Magarelli e Fostier, 2005; Liu et al., 2007).

A espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) baseia-se, como no método de absorção atômica convencional, na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,65 nm. A diferença é que este método não utiliza chama para a atomização da espécie de interesse. Neste caso, os íons do metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e devido à volatilidade do mercúrio elementar à temperatura ambiente, os

átomos de Hg^0 são carregados por um gás inerte até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Uma das desvantagens deste método é a possível ocorrência de interferências espectrais devido à presença de NO_2 , SO_2 ou O_3 (Horvat, 1996; Micaroni et al., 2000).

A espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio. Os átomos de mercúrio são excitados do estado fundamental, para o estado excitado, por uma radiação de comprimento de onda 253,7 nm (Micaroni et al., 2000). O mercúrio é considerado um bom elemento para a fluorescência porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda (fluorescência de ressonância). Este método é considerado mais sensível para a determinação do mercúrio do que CVAAS. Neste método a detecção da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido em relação a um sinal de valor zero e não como uma variação de um sinal intenso, como no caso da CVAAS. Substâncias gasosas como CO/CO_2 , O_2 e N_2 causam interferência neste método. Assim como a CVAAS, a CVAFS só detecta mercúrio na forma elementar (Hg^0), tornando necessário, para alguns tipos de amostras, uma etapa de redução do mercúrio antes da detecção (Horvat, 1996; Micaroni et al., 2000).

3.3.2 Amostragem de mercúrio atmosférico

As concentrações de mercúrio gasoso na atmosfera são pequenas, da ordem de ng m^{-3} para o mercúrio gasoso e pg m^{-3} para o mercúrio particulado. Por este motivo, a maior parte dos métodos de amostragem de mercúrio envolve uma etapa de pré-concentração.

O mercúrio gasoso pode ser concentrado por amalgamação sobre coluna de metal nobre (Au, Ag) ou por adsorção sobre camada adsorvente (carvão ativado, Carbotrap[®], Tenax[®]) (Artaxo et al., 2000; Fadini e Jardim, 2001).

A pré-concentração do Hg em coluna de areia de quartzo recoberta de ouro é bastante utilizada (Dumarey et al., 1985; Bloom e Fitzgerald, 1988; Wängberg et al., 2001; Fadini e Jardim, 2001; Magarelli e Fostier, 2003). O ar é bombeado através destas colunas e o mercúrio gasoso fica retido por amalgamação. Entretanto, alguns fatores podem causar interferências como por exemplo: (i) a presença de vapor de água pode diminuir a eficiência de amalgamação do mercúrio pela coluna (Magarelli e Fostier, 2003); (ii) a presença de halogênios pode destruir a coluna, inutilizando-a (Horvat, 1996); (iii) a alta vazão de bombeamento pode diminuir a eficiência de amalgamação da coluna (Magarelli e Fostier, 2003).

Um método manual para determinação de MGT é baseado na pré-concentração em coluna de areia de ouro pelo bombeamento de ar através da coluna e detecção por espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio CVAFS (Bloom e Fitzgerald, 1988). Neste método as amostras são coletadas e analisadas posteriormente (Fadini e Jardim, 2001; Magarelli e Fostier, 2005). Wängberg et al. (2001) para uma amostragem de 21 horas encontraram um limite de detecção de $0,01 \text{ ng m}^{-3}$. Em medidas realizadas na Amazônia Magarelli e Fostier (2005) determinaram concentrações de Hg em áreas de difícil acesso e obtiveram valores de limite de detecção que variaram de $0,098 - 0,140 \text{ ng m}^{-3}$ para períodos de amostragem de 6 h e de $0,061 - 0,083 \text{ ng m}^{-3}$ para períodos de amostragem de 12 h.

Atualmente um dos métodos mais utilizados é o que utiliza analisadores automatizados como Tekran (Tekran, 1998) que eliminam o fator humano envolvido nas operações manuais (Friedli et al., 2003a; Liu et al., 2007).

No analisador de vapor de mercúrio Tekran a corrente de ar pré-filtrada passa através de um cartucho de ouro onde o mercúrio é coletado. O mercúrio é então termicamente desorvido e através de um fluxo de gás argônio ele é arrastado e detectado por CVAFS (Tekran, 1998). Este aparelho utiliza dois cartuchos de ouro em paralelo com modos de operação alternados (amostragem e desorção/análise) em uma base de tempo pré-definida de 10 minutos. Sob estas condições e com vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$, o limite de detecção alcançado por este aparelho pode ser de $0,15 \text{ ng m}^{-3}$ (Munthe et al., 2001). Ebinghaus et al. (2002), sob condições de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e 5 min de amostragem alcançou um limite de detecção de $0,3 \text{ ng m}^{-3}$. Friedli et al. (2003b) utilizando um analisador Tekran instalado em um avião para determinação de mercúrio gasoso proveniente de queimadas obtiveram um valor de limite de detecção de $0,1 \text{ ng m}^{-3}$. Uma desvantagem é a complexidade destes equipamentos com muitos componentes eletrônicos sensíveis à umidade e temperatura, o que torna bastante difícil sua utilização no campo, onde estes ficariam expostos à chuva e altas temperaturas.

Os métodos para determinação de mercúrio gasoso citados permitem a quantificação do mercúrio gasoso total sem fazer a especiação entre mercúrio gasoso total (MGT) e mercúrio gasoso reativo (MGR).

Ebinghaus et al., (1999) compararam métodos de amostragem manual com amalgamação em ouro e prata, com métodos automatizados como Tekran, chegando à conclusão de que os resultados obtidos eram bastante similares para os métodos automatizados e manuais.

O mercúrio particulado total (MPT) é coletado do ambiente por filtração. Para tal, uma grande variedade de materiais pode ser utilizada, como: quartzo, fibra de vidro, Teflon, acetato celulose (Fang et al., 2001; Wängberg et al., 2001; Munthe et al., 2001, Fostier e Michelazzo, 2006). As

principais vantagens encontradas na utilização destes materiais são que estes são fáceis de usar e tem um custo relativamente baixo. Entretanto, cuidados devem ser tomados durante o manuseio dos filtros (ex. amostragem, digestão/extração) para evitar a contaminação. Algumas desvantagens são a falta de homogeneidade dos poros de alguns materiais (fibra de quartzo e vidro, celulose) limitando a eficiência de coleta para partículas $< 0,3 \mu\text{m}$. Como as concentrações de MPT na atmosfera são baixas geralmente a coleta do material particulado exige um longo período de amostragem e alta vazão ($10\text{-}30 \text{ L min}^{-1}$) para que se obtenha material suficiente para análise (Lu e Schroeder, 1999; Munthe et al., 2001). A U.S. EPA (1999) recomenda para amostragem de MPT vazão de 30 L min^{-1} por um tempo que pode variar de 12 a 24h.

Um outro método para amostragem e análise de mercúrio particulado no ambiente é “*AES mini trap*” (Lu et al., 1998, Friedli et al., 2003b), que consiste em um filtro de fibra de quartzo incluso em um tubo de vidro de 8 mm. Durante a amostragem o particulado é concentrado no filtro. Durante a análise as espécies de Hg são transportadas para um conversor/pirolizador e convertidas em Hg^0 . Esta espécie é amalgamada em uma coluna de ouro e após desorção térmica a detecção do MPT associado com aerossol é realizada por CVAFS.

Na amostragem utilizando métodos de filtração alguns fatores podem causar incerteza nas medidas como: (i) interações entre as partículas retidas, o material do filtro e as espécies de Hg gasosas; (ii) condensação do mercúrio em fase gasosa nas partículas retidas; e (iii) liberação de espécies voláteis de Hg ligadas fracamente ao material particulado para a fase gasosa (Lu e Schroeder, 1999).

Antes de serem analisados, os filtros passam por uma etapa de digestão, normalmente seguida pela redução/volatilização do mercúrio e posterior determinação por CVAAS ou CVAFS. A U.S. EPA (1999), em seu método para determinação de compostos inorgânicos no ar ambiente (capítulo IO-5), utiliza solução de ácido nítrico 10% e cloreto de bromo (BrCl). Outras misturas de ácidos e oxidantes podem ser utilizadas como: H₂SO₄ (1:1) e KMnO₄ (5%) (Feng et al., 2001), HCl e BrCl (Sakata e Marumoto, 2002); solução 7:3 HNO₃/H₂SO₄ (Munthe et al., 2001). A adição de um oxidante é utilizada para certificar que todo o mercúrio da amostra estará na forma oxidada Hg²⁺, forma solúvel; para a redução do Hg²⁺ a Hg⁰, é geralmente utilizado SnCl₂.

Munthe et al. (2001), compararam métodos de amostragem e análise de mercúrio particulado utilizando “AES mini traps”; filtros de acetato celulose, extração com HNO₃ e H₂O₂ e determinação por CVAAS depois de pré-concentração em ouro; filtros de fibra de vidro, extração com 10% HNO₃ em microondas e BrCl, redução com SnCl₂, processo de dupla-amalgamação e determinação por CVAFS; e filtros de Teflon, extração com 7:3 HNO₃/H₂SO₄, BrCl e SnCl₂, dupla amalgamação e CVFAS. A variabilidade dos resultados foi grande, mas atribuída a influências das condições de cada local (poeira, veículos). Os melhores resultados obtidos foram com “AES mini traps” e filtros de Teflon. Segundo os autores, baseado nos resultados obtidos, não foi possível indicar o melhor método.

Atualmente trabalhos na literatura já utilizam analisadores automatizados Tekran que fazem a especiação do mercúrio (MGT, MGR e MPT). Estes são instrumentos em que as unidades para especiação são acopladas com a unidade para determinação de MGT (Poissant et al., 2005;

Lynam e Keeler, 2006; Liu et al., 2007). Neste sistema durante a amostragem, o MGR na atmosfera é capturado na primeira unidade, ficando retido em um denuder com quartzo coberto com KCl. Na segunda etapa o MPT é retido em um filtro de quartzo regenerável localizado na segunda unidade. O MGT que passa pelas duas primeiras unidades fica retido em uma coluna de ouro, sendo analisado como descrito para o primeiro modelo do analisador Tekran. Neste analisador o MGT é quantificado a cada 5 min. As unidades para MGR e MPT são programadas para coleta por um período de 1 h a 10 L min^{-1} , após a amostragem utilizando um ar livre de mercúrio as duas unidades são purgadas por mais 1 h e então MPT e MGR são analisados. Um ciclo completo de amostragem é de duas horas.

Poissant et al. (2005), utilizando este sistema para especiação de mercúrio atmosférico em uma área rural em Québec no Canadá, obtiveram limites de detecção de $0,06 \text{ ng m}^{-3}$ para MGT e de aprox. $3,75 \text{ pg m}^{-3}$ para MGR e MPT. Em nenhum dos trabalhos o tamanho do equipamento é citado, não sendo possível determinar qual a facilidade de ser levado a campo.

4 ÁREAS DE ESTUDO

4.1 Piracicaba (SP)

Importante pólo regional de desenvolvimento industrial e agrícola, o município de Piracicaba (Figura 1) está situado em uma das regiões mais industrializadas e produtivas do estado de São Paulo, onde se destacam indústrias de aço e ferro e indústrias de álcool, entre outras. No setor agrícola destacam-se as culturas de cana-de-açúcar (11 milhões de toneladas/ano) e laranja (1,2 milhões de pés) (IEA, 2007). A cana-de-açúcar cobre 80% da área cultivada na região. As queimadas são realizadas para facilitar o corte da cana na época da colheita. Este período de queimada se estende de maio a novembro (Lara et al., 2005).

O clima é classificado como subtropical, a temperatura média anual varia de 19 °C no inverno a 24 °C no verão e a pluviosidade média é de aproximadamente 1000 mm. A estação seca corresponde ao período de abril a setembro e a estação chuvosa ao período de outubro a março.

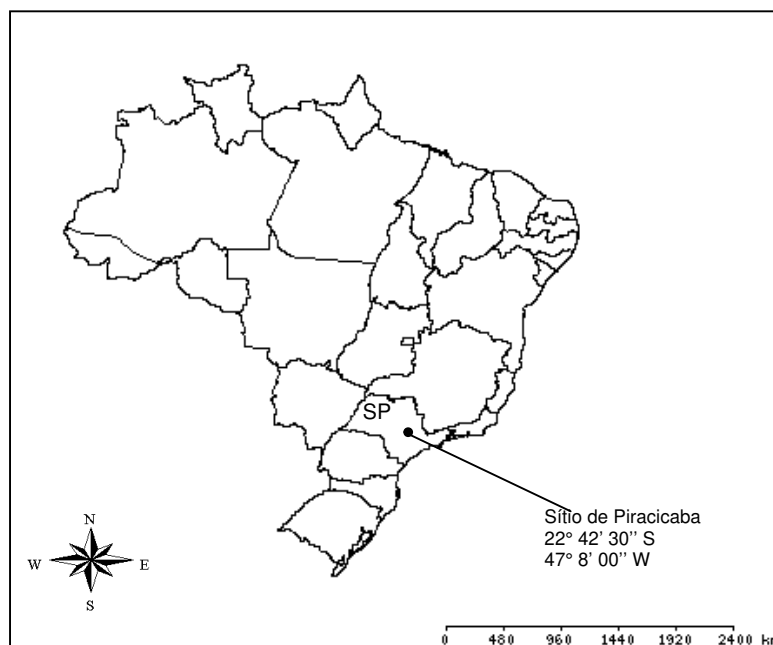


Figura 1: Mapa da região de Piracicaba (SP)

4.2 Alta Floresta (MT)

A região de Alta Floresta (Figura 2) está localizada no estado do Mato Grosso, estado que mais desmatou em 2005 - 7145 km²/ano (PRODES, 2007) e foi conhecida como uma importante área de garimpo na região amazônica (Cordeiro et al., 2002; Artaxo et al., 2000). Produziu mais de 90 toneladas de ouro de 1980 a 1996, com emissão estimada de mercúrio para o ambiente de 1 a 12 t/ano, com uma média de 8,8 t/ano (Hacon et al., 1995). Após o fim da era da mineração, Alta Floresta tornou-se um centro importante da colonização da Amazônia o que conduziu ao desmatamento intenso da região, resultando em uma paisagem com uma mistura de florestas tropicais, campos cultivados e área de referência para a criação de gado (Cordeiro et al., 2002).

Atualmente a região de Alta Floresta (MT) é parte do arco de desmatamento da Amazônia, área que se estende pelos estados do Maranhão, Tocantins, Pará, Mato Grosso, Rondônia, Amazonas e Acre. A derrubada e queimada de áreas de florestas ainda são uma prática comum entre os fazendeiros locais que preparam a terra para a agricultura e o pasto do gado. O desmatamento começa no início da estação seca (junho), época em que ocorrem as derrubadas da vegetação. As queimadas ocorrem no final da estação seca (agosto) época em que a vegetação está seca o suficiente para se obter uma boa queimada (Carvalho et al., 2001).

O clima regional é tropical quente e úmido, com temperaturas anuais que variam entre 23 a 37 °C e pluviosidade anual de aproximadamente 1800 mm distribuída em uma estação chuvosa de setembro a abril e uma estação seca de maio a agosto. A vegetação predominante é floresta de "Terra-firme". (Nogueira e Oliveira, 1983 apud Lacerda et al., 2004).

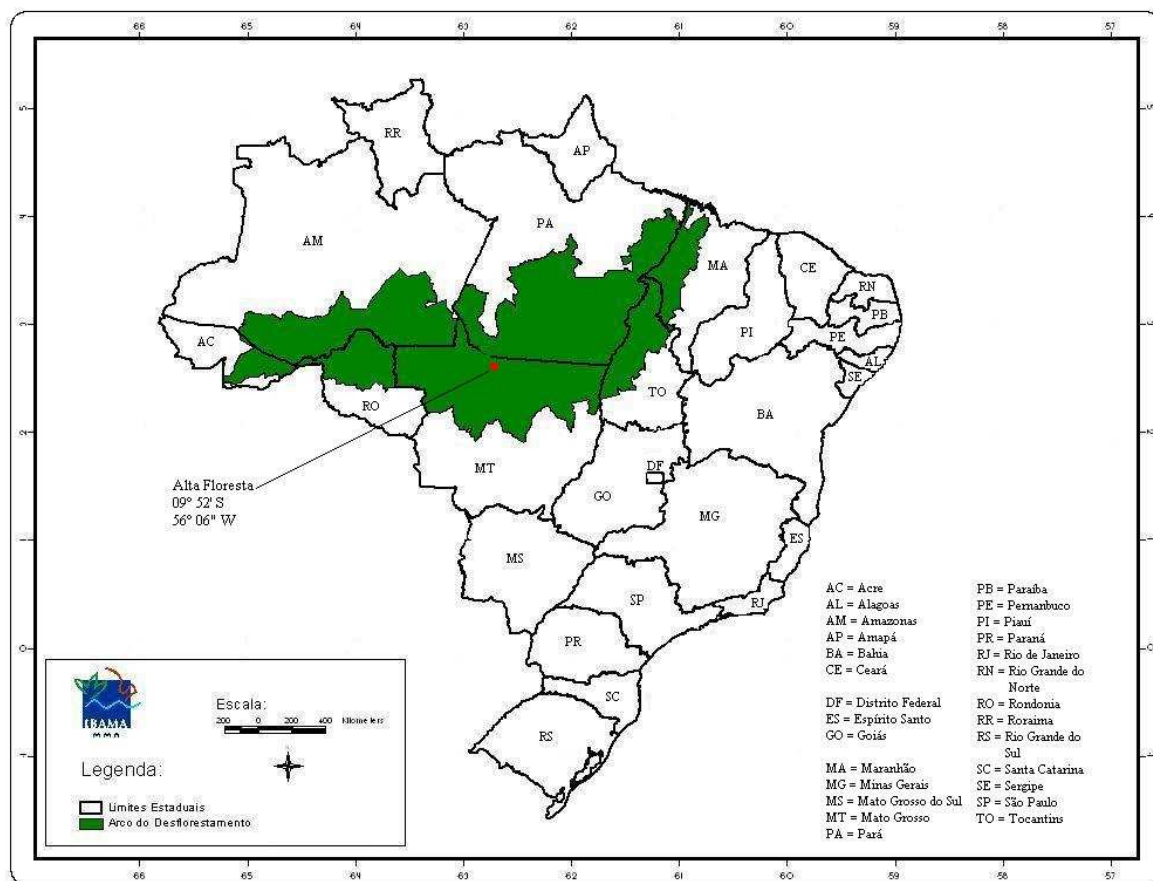


Figura 2: Mapa do Brasil mostrando o arco de desmatamento e a localização da cidade de Alta Floresta (MT)

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Instrumentos e materiais utilizados

- **Areia recoberta com película de ouro (AFS-24, Brooks Rand®):** utilizada na confecção das colunas de amostragem do mercúrio gasoso. A quantidade utilizada em cada coluna foi de 0,36 g;
- **Cal Sodada (CaO + NaOH):** seca em estufa aprox. 150 °C, utilizada para secar o ar bombeado para as colunas de amostragem;
- **Filtros de quartzo (Pallflex®, Tissuquartz™):** 0,3 µm de porosidade, 47 mm de diâmetro. Utilizados para amostragem de mercúrio particulado. Os filtros passaram por um processo de purificação em mufla a 500 °C por 1h. (U.S. EPA 1999);
- **Microseringa (Hamilton):** gas-tight, 10, 25, 50 e 1000 µL, utilizadas na obtenção da curva analítica para determinação de mercúrio;
- **Suporte de Teflon® para filtro (Cole-Parmer);**
- **Bombas de sucção (Shiruba K-202):** utilizada na amostragem de mercúrio atmosférico em Alta Floresta (MT);
- **Bombas de sucção (Elite 800 air pump):** utilizada na amostragem de mercúrio gasoso em Piracicaba (SP);
- **Bomba de sucção de capacidade 30 L min⁻¹ (Guest, DOA-V1911-AA):** utilizada na amostragem de mercúrio particulado em Piracicaba (SP);
- **Destilador sub-ebulição (Marconi, MA 705):** utilizados para destilar ácidos utilizados nos procedimentos em laboratório;
- **Tubo de vidro:** 10 cm de comprimento e 7 mm de diâmetro, utilizado na confecção das colunas de amostragem;
- **Rotâmetro (Allborg):** 0,500 L min⁻¹, calibrado, utilizado na medida da vazão de ar bombeada através das colunas de amostragem;

- **Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Vapor Frio (CVAAS) (Buck Scientific mod 400-A):** acoplado a um sistema de análise por injeção em fluxo, desenvolvido segundo Pasquini et al. (1988);
- **Espectrofotômetro de Fluorescência Atômica de Vapor Frio (CVAFS) (Brooks Rand[®], mod III).**

5.2 Reagentes

Todas as soluções utilizadas foram preparadas de acordo com o método para amostragem e análise de mercúrio atmosférico da Agência de Proteção Ambiental americana (U.S. EPA, 1999).

- **Ácido Clorídrico (Mallinckrodt):** submetido a um processo de destilação sub-boiling (Kuehner et al., 1972), para purificação do mesmo.
- **Ácido Nítrico (Mallinckrodt):** submetido a um processo de destilação sub-boiling (Kuehner et al., 1972), para purificação do mesmo.
- **Água ultra pura:** utilizada no preparo das soluções foi obtida em purificador de água Milli-Q Academic;
- **Cloreto de Bromo:** solução preparada a partir de KBr e KBrO₄ (Alpha-Aesar) e HCl de acordo com U.S. EPA (1999).
- **Cloreto Estanoso (Mallinckrodt):** Utilizado na redução do mercúrio no processo de quantificação do mesmo;
- **Cloridrato de Hidroxilamina (Mallinckrodt):** Utilizado na destruição do cloreto de bromo durante o processo de quantificação do mesmo;
- **Solução estoque de mercúrio (Tec-Lab):** solução padrão de 1,000 mg g⁻¹ de Hg, utilizada no preparo das soluções da curva analítica.

5.3 Trabalho de campo

5.3.1 Sítio de Piracicaba (SP)

Na cidade de Piracicaba (SP), as campanhas de amostragem de MGT e MPT foram realizadas na estação meteorológica do campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP (LAT: 22G42'30" S; LONG: 47G38'00" W; ALT: 546m). As amostragens foram realizadas durante o período de seca de 2004 (no início (23 a 30 de junho) e no “pico” (17 a 24 de agosto) das queimadas) e no período chuvoso de 2005 (21 de fevereiro a 04 de março, época em que não ocorrem queimadas). A estação meteorológica está a 4 km de distância do centro de Piracicaba e a menos de 1 km do canal mais próximo. Os ventos são predominantes a direção leste (do canal em direção a estação meteorológica (Lara et al., 2005)).

5.3.1.1 Amostragem de mercúrio gasoso total (MGT)

A amostragem de MGT foi realizada pelo bombeamento do ar através de uma coluna de quartzo (10 cm de comprimento por 0,7 cm de diâmetro) preenchida com 0,36 g de areia de quartzo recoberta com ouro. Em cada extremidade da coluna foi colocada lã de vidro para a retenção da areia de ouro dentro da coluna (Figura 3) a qual retém o Hg^0 por amalgamação (Braman e Johnson, 1974; Bloom e Fitzgerald, 1988).



Figura 3: Foto da coluna de ouro utilizada para amostragem de Hg gasoso em Piracicaba (SP).

Em Piracicaba, onde se dispõe de um ponto de energia foram utilizadas bombas de sucção de 110 V. Cada bomba foi conectada a uma coluna de ouro (amostragem). Um “timer” foi conectado a cada bomba, permitindo assim maior frequência de amostragem (6 amostragens de 2 h por um período de 24h) (Michelazzo, 2003). As bombas de amostragem foram alojadas em um abrigo de metal para proteção e as colunas de ouro conectadas a frascos contendo cal sodada para secagem do ar (Figura 4). Estes frascos juntamente com as colunas foram adaptados em um suporte de madeira de 1 m de altura. A vazão utilizada foi de aproximadamente 300 mL min^{-1} , regulada por uma válvula conectada à linha de amostragem e medida com um rotâmetro calibrado ao início e final de cada amostragem.



Figura 4: Esquema do sistema de amostragem de mercúrio gasoso utilizado em Piracicaba (SP).

5.3.1.1a Colunas de areia de quartzo recoberta com ouro

As colunas de areia de quartzo recoberta com ouro são bastante utilizadas (Fadini e Jardim, 2001; Magarelli e Fostier, 2005) para a amostragem de Hg gasoso. Magarelli, 2006 em sua tese de doutorado estudou a interferência de parâmetros como umidade e vazão de bombeamento na eficiência destas colunas. Para os testes de umidade os resultados obtidos mostraram uma redução de 43% na retenção de Hg com a coluna úmida. Para

a influência da vazão de bombeamento, verificou-se uma diminuição significativa para vazões acima de 1000 mL min^{-1} , para vazões de bombeamento que variaram de 242 mL min^{-1} a 522 mL min^{-1} não foi observada diferença significativa na retenção de mercúrio.

5.3.1.2 Amostragem de mercúrio particulado total (MPT)

O mercúrio particulado foi amostrado conforme metodologia da U.S. EPA (1999), utilizando filtro de quartzo (Pallflex[®], Tissuquartz[™], $0,3 \mu\text{m}$ de porosidade, 47 mm de diâmetro) acondicionado em um suporte de filtro de Teflon[®] aberto, por períodos de 24 h e utilizando uma bomba de sucção de capacidade 30 L min^{-1} (Gast, mod. DOA-V1911-AA), (U.S. EPA, 1999). Na saída de ar da bomba foi conectado um gasômetro calibrado para determinação do volume total amostrado (Figura 5).



Figura 5: Foto do sistema de amostragem de mercúrio particulado em Piracicaba (SP): 1) bomba de sucção e 2) gasômetro.

5.3.2 Sítio de Alta Floresta (MT)

Os trabalhos de campo foram realizados na Fazenda Caiabi, na região do município de Alta Floresta (MT), em parceria com o projeto FAPESP N^o 02/08964-4 (“Concentrações das espécies químicas liberadas durante a

combustão de biomassa da floresta amazônica”, coordenado pelo Prof. João Carlos de Carvalho Andrade/UNESP). As coletas foram realizadas no quadrado interno de 1 ha de uma área de 4 hectares de floresta amazônica, previamente selecionada para os experimentos (para cada ano foi utilizada uma área diferente). Nestas áreas, foram realizados inventários da vegetação com diâmetro maior que 10 cm medidos na altura do peito (DAP > 10 cm). O inventário e a derrubada da mata foram realizados nos meses de maio/04 e jun/05 e as queimadas ocorreram no mês de setembro dos anos de 2004 e 2005. Detalhes das campanhas são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Períodos das campanhas e resumo das atividades realizadas em 2004 e 2005, na Fazenda Caiabi, em Alta Floresta (SP).

Campanha	Período	Atividades
Maio/04	20 a 30/05	Coleta de solo e vegetação
Set/04	28/08 a 08/09	Amostragem de Hg atmosférico antes e depois da queimada e coleta de solo após a queimada
Jun/05	14/06 a 07/07	Coleta de solo e vegetação e amostragem de Hg atmosférico
Set/05	06 a 12/09 e 23 a 30/09	Amostragem de Hg atmosférico antes e depois da queimada e coleta de solo após da queimada

Na campanha de set/04 a queimada foi iniciada as 13:00 h do dia 05/09, e a amostragem do Hg atmosférico foi iniciada no dia 06/09 as 8:00 h. Em set/05 a queimada estava planejada para acontecer dia 12/09, entretanto devido às chuvas a mesma só pôde ser realizada no dia 24/09 com início as 13:30 h, quando alguns dias antes ocorreu uma estiagem suficiente para que a

vegetação derrubada secasse e fosse possível obter uma queimada satisfatória; a amostragem do Hg atmosférico foi iniciada no mesmo dia as 21:00 h.

5.3.2.1 O processo de queimada

As queimadas foram realizadas conforme autorização do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processo CMC-004/04) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) Brasil. O preparo da área de estudo para a queimada começou no início da estação seca, geralmente em maio, depois de realizado o levantamento florístico das árvores dentro da área. Neste período foi realizada a derrubada das árvores dentro da área selecionada. A queimada ocorreu no final da estação seca, quando a vegetação derrubada estava suficientemente seca para sustentar o fogo. Antes da queimada ao redor da área foram abertos aceiros ao redor da área, para evitar que o fogo se alastresse pela floresta, além de facilitar o deslocamento das pessoas durante a queimada para garantir que fogo não se espalhe. A queimada começou por volta das 13:00 h, horário de menor umidade. O fogo foi sempre iniciado pelas bordas, se propagando rapidamente por toda a área. Numa queimada de floresta observa-se geralmente uma primeira fase com chamas, “flaming”, durante a qual materiais pequenos como folhas e pequenos galhos queimam completamente e sustentam a queima dos troncos e dos galhos de maior diâmetro. Esta fase durou aprox. uma hora e meia, durante a qual foram observadas chamas de 15 a 20 m de altura e uma grande quantidade de fumaça que impossibilitava a visão completa da área. Numa segunda fase, denominada “smoldering”, parte dos troncos e galhos grossos continua queimando sem chama, com produção de fumaça que pode se prolongar por vários dias. Yokelson et al. (1997) estabeleceram que em queimadas de

florestas tropicais, grande parte da biomassa pode ser consumida durante a fase de “smoldering”. Após o término das chamas, a temperatura na área continuava alta e a emissão de gases era grande, impossibilitando a entrada de pessoas por algumas horas.



Figura 6: Fotos da área estudada em 2004, em Alta Floresta (MT): 1) antes da queimada; 2 e 3) durante a queimada e 4) após a queimada.

5.3.2.2 Amostragem de mercúrio atmosférico

O mercúrio atmosférico foi amostrado dentro da área selecionada para queimada e também em um local aberto (pasto) próximo a área estudada, que foi utilizado como área de referência. Para facilitar a o entendimento do texto e a diferenciação dos locais de amostragem a área selecionada para a queimada será denominada área de floresta e a área aberta (pasto, próximo a área de queimada) será área de referência. As localizações das áreas de

floresta e da área de referência são apresentadas na Figura 7. A direção predominante dos ventos é de sul-sudoeste, avaliada pelos dados de vento de ago/set dos anos 2001, 2002 e 2003, proveniente da estação meteorológica localizada na fazenda Caiabi.

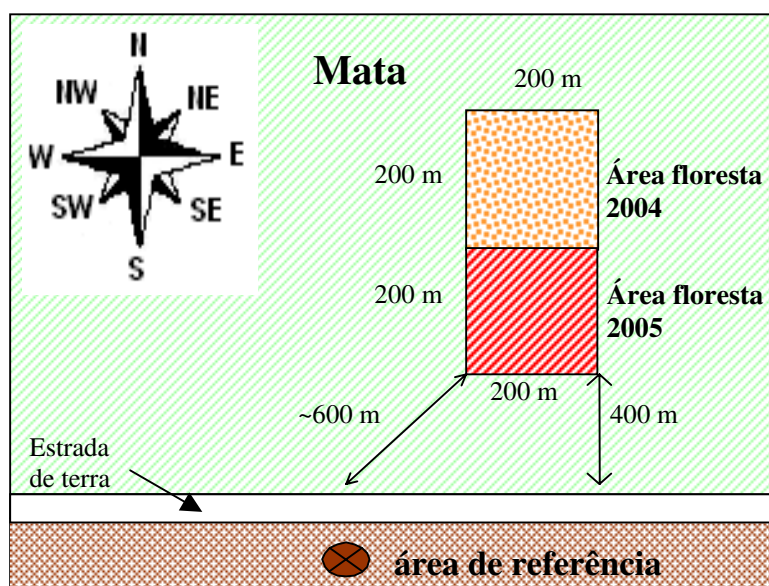


Figura 7: Esquema dos locais de amostragem em Alta Floresta (Fazenda Caiabi):  área de floresta em 2004;  área floresta em 2005.

A amostragem de mercúrio atmosférico foi realizada utilizando bombas de sucção que funcionam com baterias (12 V). A utilização destas bombas se mostrou bastante adequado às condições de trabalho na região amazônica, permitindo realizar amostragem de 6 a 12 h, com uma frequência de 2 a 4 amostragens/24 h. Estas bombas foram conectadas as colunas de ouro protegidas por uma garrafa PET cortada ao meio. A vazão utilizada foi de aprox. 300 mL min^{-1} (variando de 250 a 390 mL min^{-1}), medida no início e no final de cada amostragem. O sistema de amostragem foi fixado em troncos de árvores ou estacas fincadas no solo (aprox. 1 m do solo) com o auxílio de fita adesiva “Silver tape” (Figura 8).



Figura 8: Foto do sistema de amostragem de mercúrio atmosférico em Alta Floresta (MT): 1) bomba de sucção e 2) coluna de ouro e garrafa PET

Após as queimadas uma coluna de lã de vidro foi colocada precedendo a coluna de ouro durante as amostragens. As pré-colunas contendo apenas lã de vidro foram utilizadas para a retenção do material particulado, pois após a queimada a emissão de partículas é alta. Entretanto a utilização da lã de vidro pode reter também o mercúrio, motivo pelo qual esta coluna também foi analisada para a quantificação de mercúrio atmosférico e os valores das duas colunas somados (coluna de amostragem + pré-coluna) (Artaxo et al., 2000).

Em 2004 a coluna de lã de vidro também foi colocada, precedendo a coluna de ouro, poucos dias antes da queimada. Entretanto os valores de concentração de Hg obtidos para a coluna de lã de vidro antes da queimada ficavam abaixo do limite de detecção ($0,4 \text{ ng m}^{-3}$) ou eram muito baixos, ou seja, antes da queimada os valores de concentração de Hg eram provenientes das amostragens e análises das colunas de ouro. Por este motivo optou-se por utilizar as colunas de lã apenas após a queimada, considerando também que a leitura das colunas de lã dobrava o tempo de análise acarretando um aumento

no consumo de gasolina do gerador que fornecia energia para o equipamento (obs: o posto mais próximo ficava a 40 km de distância).

Em 2004, foram instalados 2 amostradores de mercúrio atmosférico na área de floresta e 2 na área de referência, próximo a área de floresta. Antes da queimada as amostragens foram realizadas por períodos de 12 h, enquanto após a queimada as amostragens passaram a ser de 6 h horas durante o dia (2 vezes ao dia) e 12 horas durante a noite.

Em 2005, foi realizado um estudo de perfil atmosférico dentro da área de floresta. As amostragens de mercúrio atmosférico foram realizadas em jun/2005 (testes iniciais) e em set/2005 (monitoramento antes e depois da queimada). Os amostradores foram instalados em uma torre de 20 m de altura, localizada no centro da área de floresta nas alturas de 0,3; 5; 10 e 15 m (Figura 9). No monitoramento realizado no mês de setembro, além dos coletores dentro da área de floresta também foram instalados 2 amostradores na área de referência no mesmo local em que foram instalados em 2004. As amostragens tanto antes quanto após a queimada foram realizadas por períodos de 12 h.

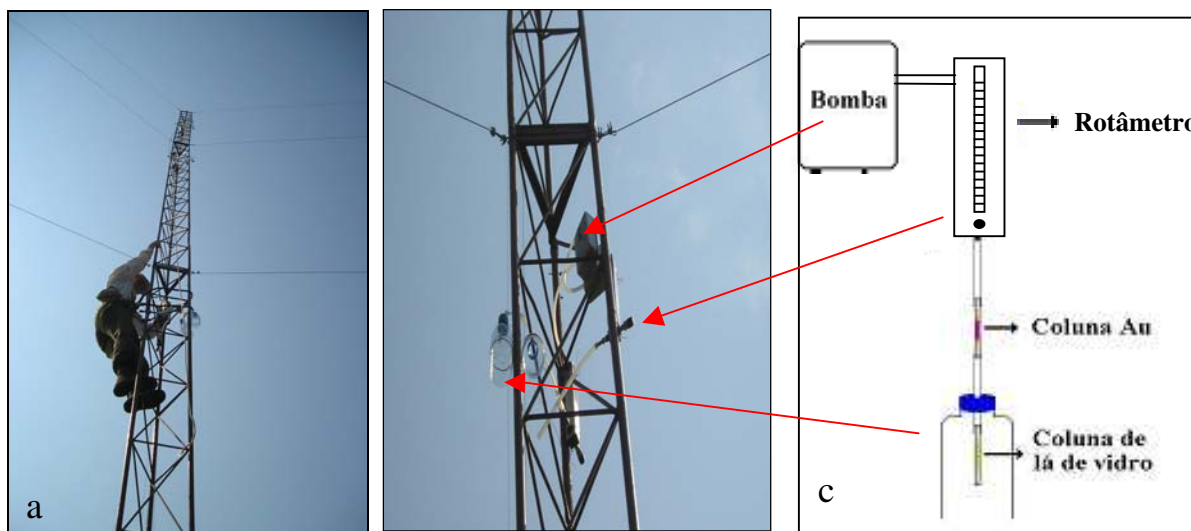


Figura 9: Foto e esquema do sistema de amostragem de mercúrio gasoso utilizado em Alta Floresta (MT) na área de queimada: a) torre de 20 m, b) dois sistemas de amostragem em uma mesma altura; c) esquema de cada sistema de amostragem.

5.3.2.3 Coletas de solo e vegetação

Amostras de solo foram coletadas na área de floresta antes (maio/04 e jun/05) e depois (set/04 e set/05) da queimada. Na campanha realizada em 2004 as amostras foram coletadas nas profundidades de 0-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-80 e 80-100 cm. Em 2005, baseados nos resultados de concentração de Hg no solo obtidos em 2004 e de temperatura do solo, as coletas foram realizadas nas seguintes profundidades: húmus ou cinzas; 0-2; 2-5; 5-10 e 10-20 cm.

Com o auxílio de uma pá de plástico para as primeiras amostras (0-5 cm) e de um trado para as outras foram coletados, solos de cinco pontos dentro da área de 1 ha (um ponto central e um em cada diagonal do quadrado) (Figura 10). As amostras de profundidades 0-2 e 2-5 cm foram coletadas raspando o solo de um quadrado 40 x 40 cm. As outras profundidades foram amostras compostas por 3 sub-amostras da mesma área.

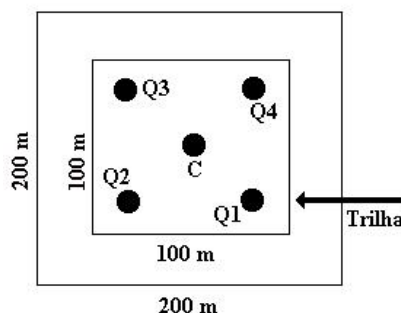


Figura 10: Esquema de localização dos pontos de coleta de solo na área de floresta em Alta Floresta (MT).

Amostras de vegetação fresca e serapilheira foram coletadas antes da queimada, nos períodos de maio/04 e jun/05. Para a vegetação fresca, foram coletadas amostras de folhas e galhos das dez espécies de árvores de maior abundância na área de estudo. As amostras de serapilheira foram coletadas nos mesmos pontos em que foram realizadas as coletas de solo.

Foram também coletadas amostras indeformadas de solo nos meses de maio/04 (mata e área de floresta) e set/04 (área de floresta) e set/05 para medidas de densidade. O solo foi coletado em anéis de dimensões 5,3 cm de altura e 5,0 cm de diâmetro. Em cada ponto foram coletados 3 anéis em cada uma das profundidades amostradas (10, 50 e 80 cm). Foram também coletadas amostras de húmus e cinzas para medidas de densidade.

5.4 Análises Laboratoriais

A descontaminação do material e o preparo das soluções utilizadas nos procedimentos descritos foram realizadas de acordo com o método para amostragem e análise de mercúrio atmosférico da Agência de Proteção Ambiental americana (U.S. EPA 1999), utilizando reagentes ultra puros e descontaminação em banho de HNO_3 (10% v/v) e de HCl (4 mol L^{-1}) a quente.

5.4.1 Quantificação do mercúrio gasoso total (MGT)

A determinação do MGT foi realizada por Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS) (Brooks Rand mod III) (Brosset, 1987; Bloom e Fitzgerald, 1988).

O procedimento analítico para a detecção do MGT usando CVAFS inclui uma etapa de dupla amalgamação com posterior detecção do Hg^0 . A dupla amalgamação consiste no aquecimento, a aprox. 450 °C, e liberação do mercúrio amalgamado na coluna de amostragem com posterior amalgamação deste em uma segunda coluna de ouro (analítica). Esta coluna analítica é, então, aquecida e o Hg^0 liberado vai para o detector (Figura 11). A calibração é realizada através da injeção de quantidades conhecidas de ar saturado de vapor de Hg^0 a temperaturas definidas, diretamente na coluna analítica (Dumarey et al., 1985). A determinação de MGT foi realizada imediatamente após a coleta das amostras.

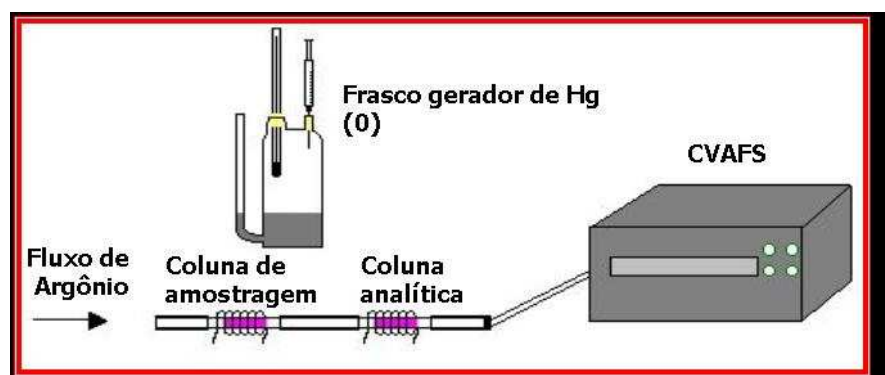


Figura 11: Esquema do sistema de quantificação de Hg por CVAFS.

5.4.2 Quantificação do mercúrio particulado total (MPT)

O processo de digestão dos filtros para determinação de MPT foi baseado no método da U.S. EPA (1999). Este processo consiste em digestão dos filtros em microondas com 20 mL de uma solução de HNO_3 10% (v/v) por 3 min. a 400 W e 17 min. a 200 W. Após o resfriamento adicionou-se 1 mL de

uma solução de BrCl, para oxidação de todo mercúrio da amostra para Hg^{2+} . Após 1h adicionou-se 3 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina (15% m/v) para a destruição do halogênio. O volume foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e completado o volume do frasco. Uma alíquota (5 mL) da amostra foi transferida para um frasco borbulhador contendo 80 mL de água ultra pura e 20 mL de SnCl_2 (10% m/v) e 1 mL de SnCl_2 (10% m/v) foi adicionado para a redução do Hg^{2+} a Hg^0 . A solução foi purgada durante 10 min. com gás argônio e o Hg^0 arrastado pelo gás foi amalgamado em uma coluna de ouro. A quantificação do mercúrio foi realizada por CVAFS. A calibração foi efetuada utilizando-se soluções padrões de Hg, que passaram pelo mesmo processo de digestão e análise que as amostras.

5.4.3 Quantificação do mercúrio em amostras de solos

A determinação do Hg foi realizada em amostras de solo úmidas e seguindo o método adaptado da U.S. EPA 3050B. Em erlenmeyer adicionou-se a 1,5 g da amostra úmida, 10 mL de água ultra pura (MilliQ), 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado, 10 mL de permanganato de potássio (7,5% m/v). Após 15 minutos, adicionam-se 5 mL de uma solução de persulfato de potássio (8% m/v). A mistura foi então aquecida durante duas horas a 85°C com os erlenmeyers tampados com vidros de relógio durante o aquecimento. Após a solução esfriar, o excesso de oxidante foi destruído com a adição de 3 mL de cloridrato de hidroxilamina (15% m/v). O mercúrio foi quantificado CVAAS, utilizando SnCl_2 (10% m/v) como redutor. As amostras foram analisadas em duplicata e a exatidão do método foi avaliada pela análise do material certificado de referência NIST – SRM 2709 (San Joaquim Soil). Para o cálculo das concentrações em base

seca, a umidade da amostra foi determinada após secagem de uma alíquota a 110 °C por 24 h (procedimento realizado em triplicata).

5.4.4 Quantificação do mercúrio total em amostras vegetais

A determinação do Hg foi realizada sobre as amostras secas e moída (nenhuma amostra foi lavada). As amostras foram digeridas seguindo um método adaptado de Rodushkin et al. (1999). Um grama de material vegetal foi pesado em erlenmeyer. Em seguida 10 mL de ácido nítrico concentrado e 1 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v) foram adicionados e o erlenmeyer tampado com vidro de relógio, após 30 min. este foi colocado em uma chapa de aquecimento a 75 °C durante 2 horas. Depois de resfriado o material foi transferido (sem filtrar) para um balão de 50 mL e o volume completado com água deionizada (MilliQ).

O mercúrio foi quantificado por CVAAS, utilizando SnCl₂ (10% m/v) como redutor. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e a exatidão do método foi avaliada pela análise do material certificado de referência NIST – SRM 1515 (Apple Leaves).

5.4.5 Densidade do solo, húmus e cinzas

Para a determinação da densidade do solo as amostras foram retiradas dos anéis e então secas em estufa a 105 °C para a determinação da massa dos sólidos (Blake e Hartge, 1986).

Para a determinação da densidade do húmus e das cinzas apenas 1 cm da amostra coletada no anel foi utilizada. Depois de retirada dos anéis as amostras foram tratadas da mesma forma descrita para os solos.

5.4.6 Determinação do pH do solo

Uma alíquota de 10,0 g de amostra foi colocada em um béquer contendo 25 mL de água destilada ultra pura e então agitado por 10 min. Após repouso por 30 min o pH do solo foi medido na suspensão utilizando um eletrodo de vidro Ag/AgCl (Embrapa, 1997).

5.4.7 Determinação do teor de matéria orgânica (MO) do solo

Uma alíquota de 5,0 g de amostra foi calcinada em mufla a 450 °C por 4 horas em cadinho previamente tarado. O teor de matéria orgânica foi calculado pela diferença de massa após a calcinação considerando a média de três determinações (Rosa et al., 2000)

5.6 Testes de queima de vegetação em câmara de combustão (INPE)

Testes de queima de vegetação em câmara de combustão foram realizados para verificar a existência da emissão de mercúrio pela queima da vegetação e para a obtenção dos fatores de emissão de Hg na vegetação coletada em Alta Floresta (MT). Estes testes foram realizados no Laboratório de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LCP/INPE) de Cachoeira Paulista (SP). A câmara de combustão (Figura 12) foi desenvolvida para queima de material vegetal. O sistema permite utilizar uma bandeja de 1 m², com espessura de leito variando entre 5 e 15 cm e conta com um dispositivo de coleta de gases na chaminé, local em que foi instalado o sistema de coleta de mercúrio. A presença de uma balança no sistema permite também determinar a perda de massa durante a combustão.

O sistema para coleta de mercúrio (Figura 13) consistiu na instalação de um filtro de quartzo (0,3 µm, 47 mm) na saída do gás para coleta do material

particulado. A seguir na linha de amostragem o gás passava por um banho refrigerado a 25 °C e por uma coluna de lã de vidro para retenção de impurezas. Após a coluna de lã de vidro, foram colocadas em paralelo, duas colunas de areia recoberta com ouro para a retenção do mercúrio gasoso, permitindo assim a coleta em duplicata. Para a amostragem foram utilizadas bombas de sucção com vazão de aprox. 800 mL min⁻¹. A cada experimento foram queimados aprox. 1,5 kg de amostra (folhas, galhos e troncos). O tempo de queima das amostras variou em torno de 30 min. Todo o procedimento foi monitorado e através da diminuição da emissão de gases como CO, CO₂ o final da combustão era determinado. Antes dos experimentos foram realizados brancos do sistema, que constituíram em amostragem do ar da câmara sem a queima de vegetação.

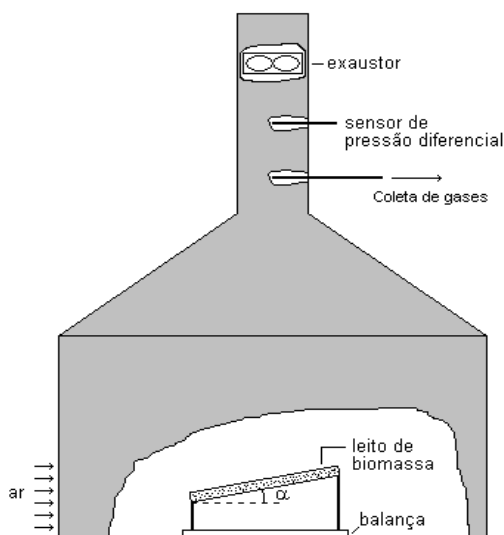


Figura 12: Esquema da câmara de combustão utilizada para a queima de vegetação no INPE (Cachoeira Paulista (SP)).

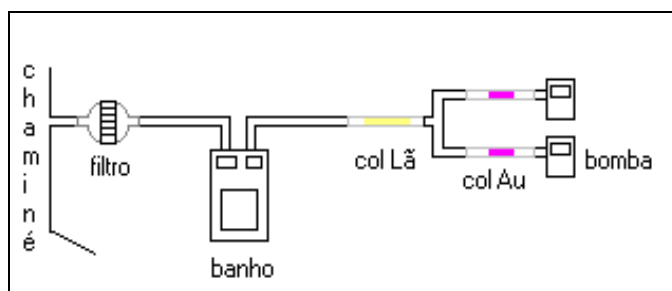


Figura 13: Esquema do sistema de amostragem de mercúrio particulado e gasoso utilizado na câmara de combustão no INPE (Cachoeira Paulista (SP))

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Sítio de Piracicaba (SP)

6.1.1 Concentração de mercúrio gasoso total (MGT)

Na amostragem realizada na cidade de Piracicaba, juntamente com a amostragem de mercúrio gasoso foram realizados brancos de campo para avaliar a amostragem passiva. Estes brancos de campo consistiam em 2 colunas de amostragem que eram manuseadas da mesma forma que as colunas de amostragem, com a única diferença que nestas colunas não era realizada a amostragem do ar. Os valores obtidos para os brancos foram subtraídos dos valores encontrados para MGT.

Na Tabela 2 é apresentado um resumo dos dados de concentração de MGT obtidos para as três campanhas de amostragem realizadas em junho e agosto de 2004 e fevereiro de 2005, no campus da Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz – ESALQ, no município de Piracicaba (SP). Estes dados correspondem ao início e ao pico das queimadas na região e ao período de entressafra (período em que não ocorrem queimadas). Na Figura 14 a distribuição “boxplot” destes dados é apresentada.

Tabela 2: Concentrações de MGT (ng m^{-3}) no campus da ESALQ em Piracicaba (SP).

	MGT (ng m^{-3})				
	Conc. Min.	Conc. Max.	Média	Mediana	n
Junho 2004	3,3	21,7	$8,6 \pm 4,0$	7,5	42
Agosto 2004	4,1	27,0	$10,9 \pm 5,5$	10,3	42
Fevereiro 2005	<1,6*	30,7	$8,3 \pm 7,6$	5,4	63

*Limite de detecção – $1,6 \text{ ng m}^{-3}$; n = n°. de amostras

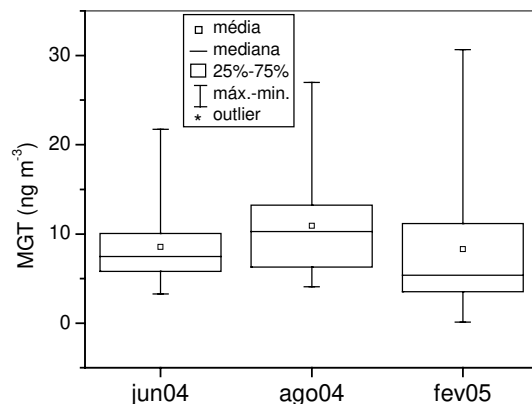


Figura 14: Distribuição “boxplot” dos dados de concentração de MGT (ng m^{-3}) das campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 em Piracicaba (SP).

Observando os dados da Tabela 2 e Figura 14, verificou-se que os valores de concentração de MGT obtidos variaram de 1,6 a 30,7 ng m^{-3} durante todo o período de amostragem (2004 e 2005). Analisando as médias e medianas observa-se que as maiores concentrações de MGT foram obtidas durante o pico das queimadas (ago/04) e as menores durante a entressafra (fev/05), período em que não ocorrem queimadas.

As diferenças entre as médias de concentração obtidas em junho, agosto e fevereiro foram avaliadas utilizando o teste estatístico não paramétrico de Mann-Whitney. Neste teste a comparação foi realizada entre dois conjuntos de amostras e o mesmo foi aplicado para as seguintes combinações: (jun;ago), (jun;fev) e (ago;fev). Os resultados mostraram que as concentrações foram significativamente diferentes para as combinações (jun;ago) e (ago;fev) a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Para a combinação (jun;fev) as concentrações obtidas não foram significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Devido ao fato de não terem sido encontrados dados de emissões de queimadas de cana ou outras culturas, os dados da literatura utilizados para

comparação com os obtidos neste trabalho são dados de emissões antrópicas de MGT provenientes de fontes industriais e urbanas, pontuais ou difusas.

Numa escala global, as concentrações de MGT encontradas em áreas não influenciadas por fontes de Hg variam em uma faixa de 1 a 3 ng m⁻³ (Kellerhals et al., 2003; Han et al., 2004). Em regiões influenciadas por fontes antrópicas de Hg, as concentrações médias de MGT variam de 1,9 a 10 ng m⁻³ (Feng et al., 2003, Gabriel et al., 2005, Poissant et al., 2005, Hall et al., 2006). No Brasil, valores de “background” para concentrações de Hg na região amazônica foram de 1,3 ng m⁻³ (Fadini e Jardim, 2001) e entre 0,4 e 1,4 ng m⁻³ (Magarelli e Fostier, 2005). Medidas realizadas na região metropolitana de Campinas (SP) (região industrializada influenciada por fontes antrópicas de Hg) apresentaram valores médios de MGT na faixa de $4,5 \pm 3,0$ e $10,8 \pm 8,6$ ng m⁻³, para períodos úmidos e secos, respectivamente (Fostier e Michelazzo, 2006).

Comparando os resultados encontrados na literatura com os obtidos neste trabalho, verificou-se que os valores encontrados na cidade de Piracicaba são condizentes com os valores de concentração de MGT encontrados em áreas influenciadas por fontes antrópicas de Hg, indicando que esta área recebe influência de fontes antrópicas de Hg.

As variações nictemerais (período correspondente a um dia e uma noite) das concentrações de MGT são apresentadas na Figura 15, enquanto as médias horárias destas variações são apresentadas na Figura 16.

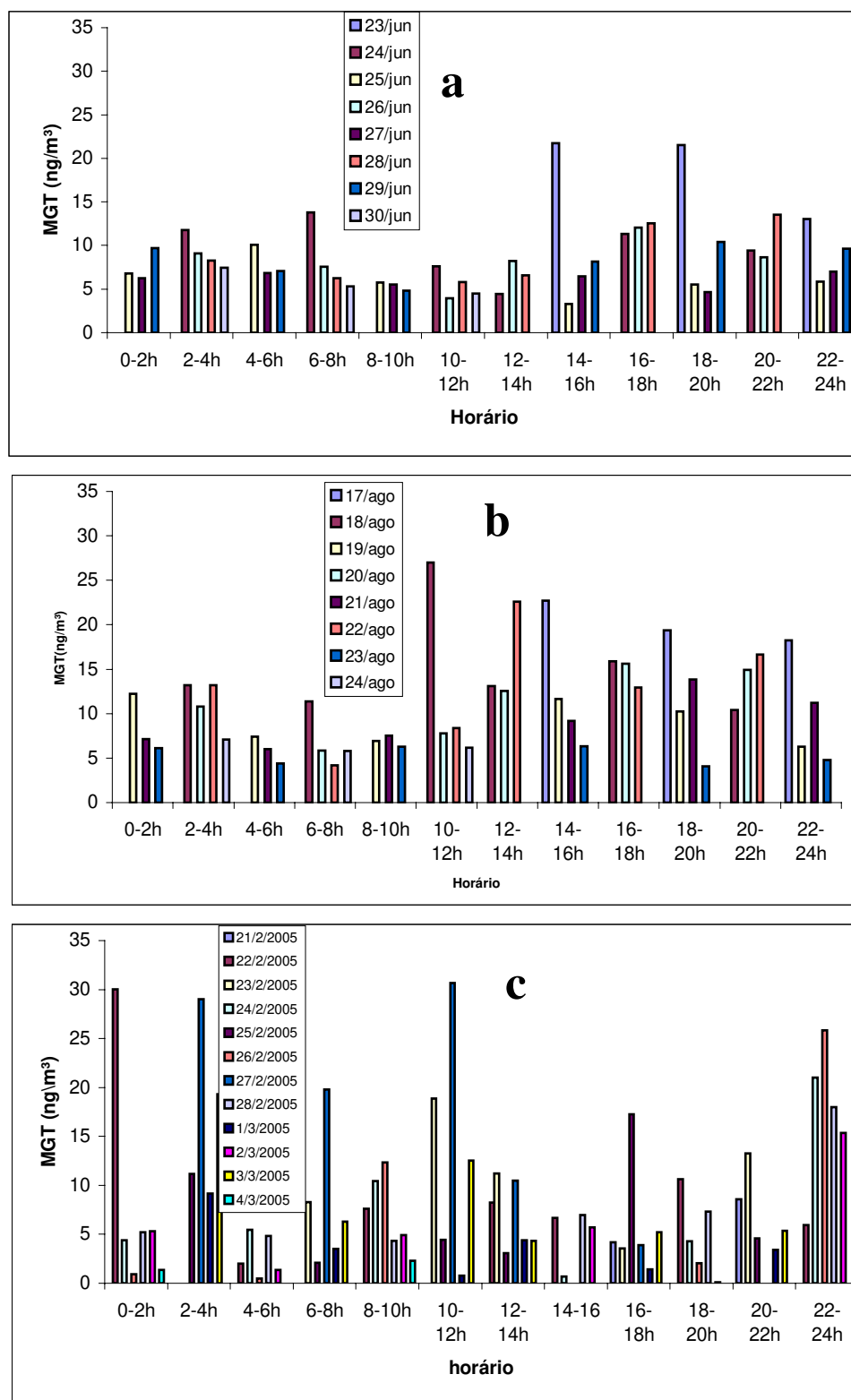


Figura 15: Variações nictemerais das concentrações de MGT (ng m^{-3}) para as campanhas: **a)** jun/04, **b)** ago/04 e **c)** fev/05 em Piracicaba (SP).

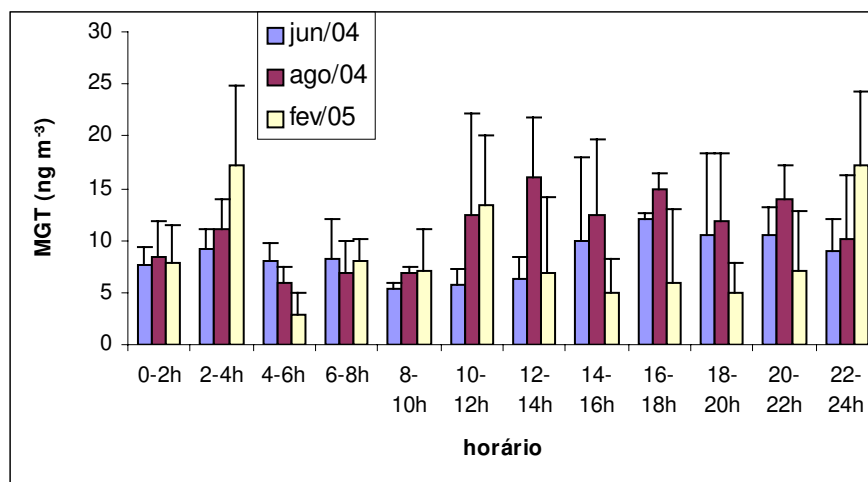


Figura 16: Médias horárias das concentrações de MGT (ng m^{-3}) para as campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 em Piracicaba (SP).

Observando as Figura 15 e as médias horárias das concentrações de MGT (Figura 16), verificou-se um comportamento semelhante nos dados para as campanhas de jun/04 e ago/05 (época de queimadas) com maiores valores observados no período da tarde e parte da noite e menores concentrações no período da manhã.

Na literatura são encontrados dados nictemerais de MGT em que as maiores concentrações são encontradas durante o dia e concentrações geralmente menores durante a noite (Kvietkus e Sakalys, 1994; Kim e Kim, 2000). A variação nictemeral de MGT difere dos dados encontrados na literatura no que diz respeito às menores concentrações de MGT que neste trabalho foram encontradas no período da manhã.

O aumento da concentração de MGT durante o dia pode estar relacionado com o aumento da temperatura e radiação solar, com a interação do Hg com ozônio (O_3) e aumento da emissão de Hg pelo solo (Kvietkus e Sakalys, 1994; Kim e Kim, 2000, Feng et al., 2005). O aumento da concentração de MGT durante a noite poderia estar ligado com a chegada de

plumas de MGT de locais mais distantes ou interações do Hg com outros gases. Entretanto estas são hipóteses que precisarão ser mais bem estudadas, pois infelizmente não dispomos neste trabalho dos dados complementares necessários.

Na campanha de jun/04, as maiores concentrações de MGT foram obtidas no período de 14 a 22 h, com pico de maior concentração entre 16-18 h. Para ago/04 o mesmo comportamento foi observado (maiores conc. 12-22 h e picos de maior conc. 12-14 h e 16-18 h). Para a campanha de fev/05 foram observados três picos de altas concentrações (2-4 h, 10-12 h e 22-24 h).

Em um estudo realizado na região de Piracicaba (SP), Lara et al. (2005) mostram que o aumento de poluentes como “black carbon” (BC) e material particulado ($PM_{2.5}$) na atmosfera foram em grande parte (60%) devidas à queima de cana-de-açúcar na região. Os autores observaram que o aumento das concentrações destes poluentes aconteceu nos meses de junho a setembro (época de queimada) e em uma análise do comportamento horário destes poluentes, foi verificado que as maiores concentrações ocorriam entre 16 e 22 h, período que engloba o horário de queimada, que normalmente ocorre por volta de 17-18h. Avaliando os dados pela análise de componente principal (PCA) os autores puderam confirmar que a queima de biomassa contribuiu com 60% das emissões de material particulado fino ($PM_{2.5}$) para a atmosfera. Conforme estes autores, a quantidade de “black carbon” medido no ar foi surpreendentemente alta (concentração máx. de $238 \mu g m^{-3}$) sendo muito maior do que a observada na cidade de São Paulo ($700 ng m^{-3}$) (Lara et al., 2001). Diferentemente de grandes centros urbanos, onde a principal fonte emissora de “black carbon” é a emissão de veículos, em Piracicaba, a concentração de “black carbon” foi caracterizada como sendo proveniente da

queima de biomassa, ou mais precisamente da cana-de-açúcar (Martinelli et al., 2002).

Os períodos de aumento da concentração de MGT nas campanhas de jun/04 e ago/04 são correspondentes aos observados por Martinelli et al. (2002) para o aumento das concentrações de “black carbon” em Piracicaba, o que poderia indicar a influência das queimadas sobre o aumento das concentrações de MGT na atmosfera nestes períodos.

6.1.2 Concentração de mercúrio particulado total (MPT)

A amostragem de MPT foi realizada paralelamente à amostragem de MGT, no início e pico da queimadas e na entressafra, no campus da ESALQ em Piracicaba (SP). A concentração de MPT é expressa em pg m^{-3} com base no volume total de ar amostrado. As médias obtidas para as campanhas de amostragem são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Concentrações de MPT (pg m^{-3}) no campus da ESALQ em Piracicaba (SP).

	MPT (pg m^{-3})				
	Con. Min.	Con. Máx.	Média c/ outlier	Média s/ outlier	n
Jun/2004	65	171	120 ± 53	120 ± 53	3
Ago/2004	130	1444**	435 ± 566	182 ± 47	5
Fev/2005	<12*	301	143 ± 99	143 ± 99	8

*Limite de detecção – 12 pg m^{-3} , **Valor do outlier. n = nº. de amostras.

Nos dados da Tabela 3, observou-se que a média das concentrações encontrada para ago/04 (pico do período de queimada de cana) foi maior do que as encontradas em jun/04 (início do período de queimada) e fev/05

(entressafra, período em que não ocorrem queimadas). Este valor da média diminui se o valor do “outlier” for eliminado dos dados. A presença de um “outlier” indica um fato pontual, um acontecimento fora do padrão indicado pelo resto dos dados (Figura 6). Uma vez que as condições de amostragem e de análise foram idênticas para todas as amostras, erro grosseiro e/ou problema de contaminação parecem poder ser descartados. A alta concentração de MPT encontrada nesta amostra poderia estar relacionada com um dia de ocorrência de queimada (local mais próximo), o que significaria a influência da mesma para o aumento das concentrações de MPT na atmosfera e a rejeição deste dado poderia mascarar esta situação.

Comparando os períodos de amostragem não foram verificadas diferenças significativas entre as campanhas, mesmo quando o valor de “outlier” foi utilizado (Mann-Whitney $p < 0,05$), provavelmente em razão dos altos valores de desvio padrão. Na Figura 17 são apresentados os resultados obtidos durante as três campanhas.

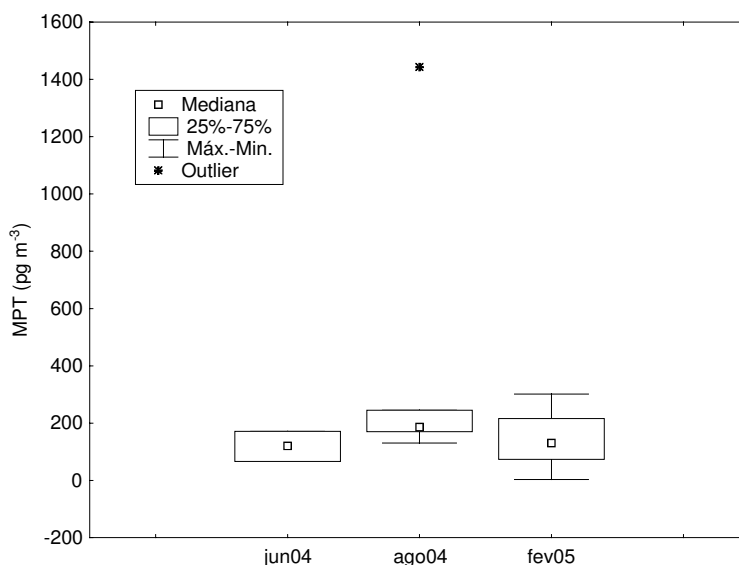


Figura 17: Distribuição “boxplot” dos dados de concentração de MPT (pg m⁻³) das campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 em Piracicaba (SP)

Na literatura não foram encontrados dados de emissões de mercúrio provenientes de queimadas de cana, por este motivo a comparação foi realizada com dados de emissão de MPT provenientes de outras fontes antrópicas (industriais e urbanas). Valores de “background” encontrados para as concentrações de MPT variaram entre 1 pg m^{-3} e 86 pg m^{-3} (Keeler et al., 1995). Para medidas de MPT realizadas em um distrito industrial na China, que sofre influência antrópica de fontes de Hg, foram apresentadas concentrações que variaram de 22 a 1984 pg m^{-3} (Fang et al., 2001). Poissant et al. (2005), observaram média de $26 \pm 54 \text{ pg m}^{-3}$ com variação anual de 0 – 1528 pg m^{-3} em uma área rural que recebe certa influência de uma área industrial no Canadá. Gabriel et al. (2005) em área urbana encontraram média de $16,4 \pm 19,5 \text{ pg m}^{-3}$ e de $9,73 \pm 6,90 \text{ pg m}^{-3}$ para uma área remota nos Estados Unidos. Wängberg et al. (2001) realizaram medidas de MPT em áreas no norte da Europa; nas áreas onde foram encontradas as maiores concentrações de MPT os valores variaram de 5 pg m^{-3} a 200 pg m^{-3} . Segundo os autores estas áreas recebem influência de fontes antrópicas da Europa, uma vez que o mercúrio particulado pode ser transportado em escala regional a uma distância de 500 a 800 km. No Brasil, dados de MPT medidos em dois pontos da região metropolitana de Campinas (SP), que recebem influência de fontes antrópicas de Hg, apresentaram médias de $337 \pm 219 \text{ pg m}^{-3}$ e $228 \pm 165 \text{ pg m}^{-3}$ para o período chuvoso e $593 \pm 232 \text{ pg m}^{-3}$ e $437 \pm 473 \text{ pg m}^{-3}$ para o período seco (Fostier e Michelazzo, 2006).

Comparando os dados de MPT obtidos em Piracicaba com os obtidos na região de Campinas, verificou-se que estes são menores em Piracicaba, indicando menor influência de fontes antrópicas nesta região. Por outro lado, o aumento da concentração de MPT durante o período de queimada em Piracicaba até níveis comparáveis aos encontrados em Campinas, poderia

indicar que além das fontes comuns a todas as épocas do ano, as queimadas de cana-de-açúcar também contribuiriam para emissão de Hg para a atmosfera da região de Piracicaba, durante este período.

Comparando os dados encontrados neste trabalho com os dados da literatura verificou-se que a região de Piracicaba recebe influência de fontes antrópicas de mercúrio. Esta influência não pode ser atribuída apenas às queimadas de cana-de-açúcar, uma vez que mesmo no período chuvoso em que não ocorrem queimadas, as concentrações obtidas indicam a influência de fontes de Hg.

Neste trabalho foram calculadas as percentagens de MPT em relação ao mercúrio total atmosférico. Estes cálculos foram realizados assumindo que o mercúrio atmosférico total é dado pela soma do mercúrio gasoso total (MGT) e do mercúrio particulado total (MPT). As proporções de MPT foram: 1,4% (jun/04), 4,0% (ago/04) e 1,7% (fev/05). Em estudo na região de Campinas (SP) as porcentagens de MPT encontradas foram 4,5% e 3,3% para o período úmido (dez/jan) e 12,2% e 4,9% para período seco (maio) (Fostier e Michelazzo, 2006). Em regiões industrializadas o MPT pode constituir até 40% do mercúrio atmosférico total, enquanto que em áreas remotas o MPT contribui com menos de 1% do mercúrio atmosférico total (Munthe et al., 2001).

6.1.3 Influência dos parâmetros meteorológicos

Buscando maior integração dos dados de mercúrio com as condições meteorológicas dos dias em que se realizaram as amostragens, foram coletados os dados da estação meteorológica da ESALQ (velocidade do vento, temperatura e umidade do ar e radiação solar). Um resumo dos dados obtidos é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Resumo dos dados meteorológicos obtidos para as campanhas de jun/04, ago/04 e fev/05 na estação meteorológica da ESALQ em Piracicaba (SP).

	Jun/04	Ago/04	Fev/05
Radiação Solar ($\text{MJ m}^{-2}\text{d}$)	$11,4 \pm 2,3$	$16,7 \pm 0,1$	$19,2 \pm 5,1$
Máx.	13,58	17,42	23,27
Min.	6,03	16,15	9,66
Temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$)	$19,1 \pm 1,4$	$17,2 \pm 3,0$	$24,1 \pm 1,8$
Máx.	20,5	22,5	26,9
Min.	17,0	15,1	20,7
Umidade Relativa (%)	$84,4 \pm 3,4$	$72,2 \pm 4,9$	$81,0 \pm 8,4$
Máx.	91,2	79,6	95,2
Min.	80,6	66,8	67
Velocidade do Vento (m s^{-1})	$0,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,7$
Máx.	0,8	2,7	2,4
Min.	0,4	1,1	0,4

Na tentativa de avaliar a influência dos parâmetros meteorológicos sobre as concentrações de MGT em Piracicaba foi construída uma matriz de correlação de Sperman, utilizando os dados de médias diárias para todas as campanhas. A média diária foi utilizada para correlação dos dados, pois para a campanha de ago/04 não foi possível obter os dados meteorológicos de 15 em 15 min, devido a um problema na estação meteorológica da ESALQ. Os coeficientes de correlação (r) obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Coeficientes de correlação de Sperman entre concentração de MGT e os parâmetros meteorológicos nos períodos de amostragem em Piracicaba (SP).

	Jun/04	Ago/04	Fev/05
Radiação solar	-0,26	-0,24	-0,25
Temperatura do ar	-0,26	-0,76*	0,24
Umidade Relativa	-0,23	0,43	0,14
Velocidade do vento	-0,45	-0,19	-0,45

* $p < 0,05$

Observando os dados apresentados verificou-se que a única correlação encontrada a um nível 95% de confiança foi a de concentração de MGT com a temperatura do ar para a campanha de ago/04. A correlação de MGT com a temperatura do ar, já foi observada por outros autores na literatura (Kvietkus e Sakalys, 1994, Feng et al., 2005; Fostier e Michelazzo, 2006), entretanto estas correlações geralmente são positivas, ao contrário do que foi observado neste trabalho para ago/04. Como as correlações foram realizadas com dados de médias diárias, não é possível uma avaliação nictemeral destes dados (maiores concentrações durante o dia ou noite). Neste caso, uma correlação negativa com a temperatura indica que em épocas de temperaturas mais baixas (inverno) as concentrações de mercúrio são mais elevadas. Na literatura são encontrados trabalhos em que maiores concentrações de MGT são encontradas tanto no inverno (Ames et al., 1998, Kim e Kim, 2000 e Poissant et al., 2005), quanto no verão (Liu et al., 2007). Segundo Liu et al. (2007) estas diferenças estariam ligadas a diferentes mecanismos de controles como, por exemplo, fontes de emissão e concentração de outros poluentes.

Considerando as fontes de emissão com um fator de aumento da concentração de Hg na atmosfera, a correlação com a temperatura para o mês

de agosto poderia indicar a presença de uma fonte de emissão a mais de Hg (esporádica – não existente no verão) e não o aumento da concentração de Hg devido diretamente à diminuição na temperatura, uma vez que a correlação com este mesmo parâmetro em jun/04 ($r = -0,26$) início das queimadas e em fev/05 ($r = 0,24$) não foram significativas. Entretanto outros fatores como maior acúmulo de poluentes na atmosfera no inverno, devido às piores condições de dispersão atmosférica e a interação do Hg com estes poluentes também poderia ser uma causa para os resultados encontrados.

Nas campanhas de jun/04 e fev/05 as maiores correlações obtidas, ainda que não significativas, foram com a velocidade do vento ($-0,45$ jun/04 e $-0,45$ fev/05). A baixa velocidade de vento causa menor dispersão e no caso de influência de fontes locais maiores concentrações de mercúrio são observadas. Infelizmente, não foi possível obter os dados de poluentes atmosféricos para os períodos em que foi realizado este estudo, o que ajudaria a compor melhor as condições atmosféricas nas épocas de amostragens colaborando para um melhor entendimento dos dados obtidos.

6.2 Sítio de Alta Floresta (MT)

6.2.1 Concentração de mercúrio atmosférico

Os resultados de concentração de mercúrio atmosférico obtidos nas campanhas de set/04 e set/05 são apresentados na Tabela 6. Os dados utilizados em set/05 para a comparação com set/04 foram os obtidos em 5 m de altura, por se aproximarem mais das condições de amostragem utilizadas em set/04.

Tabela 6: Concentrações de Hg atmosférico (ng m^{-3}) obtidos para as campanhas de set/04 e set/05 antes e depois da queimada, em Alta Floresta (MT).

Mercúrio atmosférico (ng m^{-3}) (set/04)					
		Conc. Min.	Conc. Max.	Média	Mediana
Antes da queimada	Área de floresta	0,4	13,7	$4,5 \pm 3,7$	2,6
	Área de referência	0,6	10,8	$4,1 \pm 3,3$	3,2
Depois da queimada	Área de floresta	10,7	105,5	45 ± 35	33,9
	Área de referência	9,0	93,0	34 ± 32	18,8
Mercúrio atmosférico (ng m^{-3}) (set/05)					
		Conc. Min.	Conc. Max.	Média	Mediana
Antes da queimada	Área de floresta	0,6	13,5	$4,5 \pm 4,6$	2,8
	Área de referência	0,8	3,3	$1,8 \pm 1,0$	1,6
Depois da queimada	Área de floresta	1,8	84,8	$20,4 \pm 26$	12,8
	Área de referência	3,2	38,6	$11,7 \pm 12$	6,5

limite de detecção – $0,4 \text{ ng m}^{-3}$.

Nos dados da Tabela 6, observaram-se maiores valores nas concentrações de Hg após a queimada. Utilizando o teste não paramétrico de Mann-Whitney, foi verificada diferença significativa entre os valores das médias obtidos para antes e depois da queimada tanto para a campanha de set/04 quanto para set/05 a um nível de confiança de 95%.

Na literatura o valor de “background” para mercúrio atmosférico total obtido na bacia do rio Negro foi de $1,3 \text{ ng m}^{-3}$ (Fadini e Jardim, 2001). Em medidas de MGT atmosférico sobre a bacia Amazônica, durante a época de

queimadas, Artaxo et al. (2000) encontraram média de concentração de $3,05 \pm 2,49 \text{ ng m}^{-3}$, com máximo de $14,8 \text{ ng m}^{-3}$, onde os maiores resultados foram obtidos em Rondônia e em Alta Floresta. Friedli et al. (2003a) sobrevoando áreas de queimadas de florestas temperadas e campos cultivados, encontraram concentrações de MGT de aprox. $7,5 \text{ ng m}^{-3}$.

Comparando os dados obtidos com os dados encontrados na literatura verificou-se que os valores médios para mercúrio atmosférico total antes da queimada se assemelham aos valores da literatura para valores de “background”, enquanto que os valores obtidos depois da queimada são superiores aos dados da literatura, mostrando a influência da queimada no aumento da concentração de mercúrio atmosférico total. Ressalta-se, entretanto, que neste trabalho as concentrações de Hg foram medidas diretamente na área de queimada, enquanto os dados apresentados por Artaxo et al. (2000) e Friedli et al. (2003a) foram obtidos em altitudes.

Na Figura 18 são apresentadas as médias de concentrações diárias de mercúrio total atmosférico nos dois locais amostrados (área de floresta e área de referência) antes da queimada para as campanhas realizadas em 2004 e 2005.

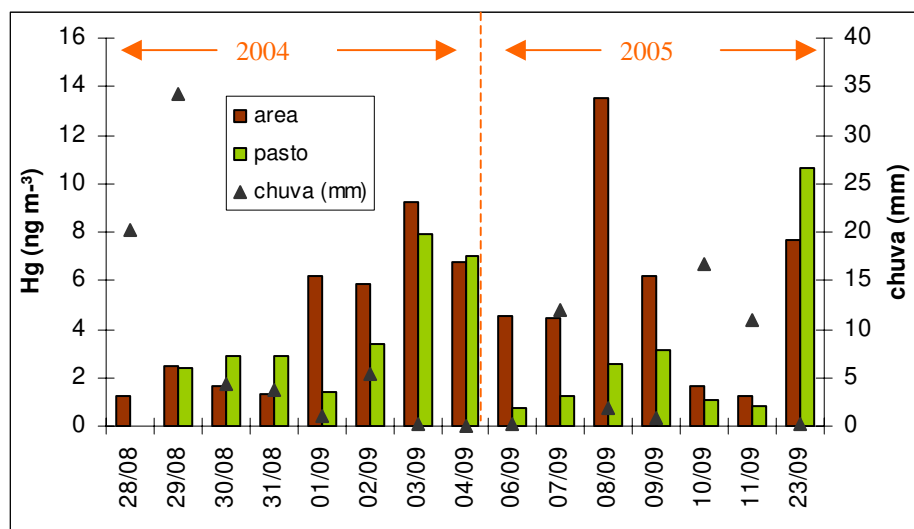


Figura 18: Médias das concentrações diárias de mercúrio total atmosférico (ng g^{-1}) e total de chuva (mm) para os dois locais amostrados em set/04 e set/05, antes das queimadas, em Alta Floresta (MT)

Observando a Figura 18, verificou-se uma forte diminuição na concentração de mercúrio total atmosférico nos dias de chuva. Estas chuvas podem ter influenciado a concentração de Hg por dois motivos: primeiro pela remoção do Hg atmosférico e segundo pelo impedimento de queimadas na região. Esta correlação entre a concentração de Hg e quantidade de chuva diária pode ser mais bem observada na Figura 19. Os dados de chuva são provenientes da estação meteorológica localizada na Fazenda Caiabi, Alta Floresta (MT).

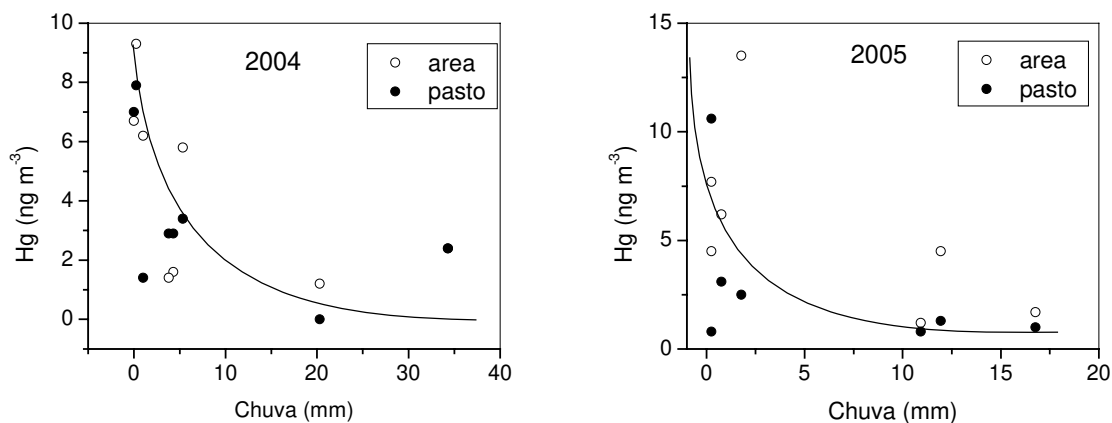


Figura 19: Concentração de mercúrio atmosférico (ng m^{-3}) em função da quantidade de chuva diária (mm) nos locais de amostragem em 2004 e 2005 antes das queimadas, em Alta Floresta (MT)

Na Figura 20 são apresentados os dados obtidos nos dias que seguiram as queimadas de set/04 e set/05.

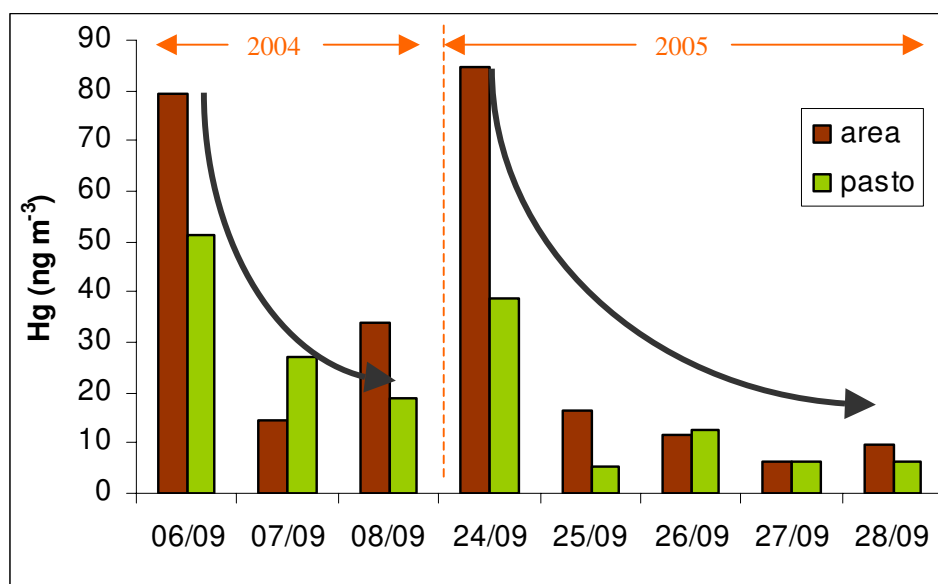


Figura 20: Médias das concentrações diárias de mercúrio total atmosférico (ng m^{-3}) para os dois locais amostrados em set/04 e set/05, após a queimada, em Alta Floresta (MT).

Na Figura 20, pode ser observado, tanto em set/04 quanto em set/05, um forte aumento da concentração de mercúrio total atmosférico, após a queimada

com uma contínua diminuição destes valores nos dias que se seguiram. Em 2004 não foi possível observar a diminuição dos valores até os níveis de “background”, por este motivo em 2005 o tempo de monitoramento após a queimada passou de 3 para 5 dias. Nesta campanha foi observado que a partir do quarto dia após a queimada as concentrações de mercúrio atmosférico haviam retornado aos valores de “background”.

Em set/04, assim como para set/05 foi observada uma diminuição acentuada na concentração de mercúrio atmosférico total do primeiro para o segundo dia de amostragem. Em set/04 esta diminuição foi de 80% para a área de floresta (local da queimada) e de 46% para a área de referência. Para set/05 estes decréscimos foram de 81% e 86% para área de floresta e de referência, respectivamente. Esta rápida diminuição na concentração de Hg atmosférico também pode ser observada na Figura 21, em que estão representadas as taxas de remoção (deposição + dispersão) do Hg em função do tempo. Verifica-se que um rápido decréscimo ocorre nas primeiras 20 h após as queimadas, variando muito pouco durante o restante do período de amostragem.

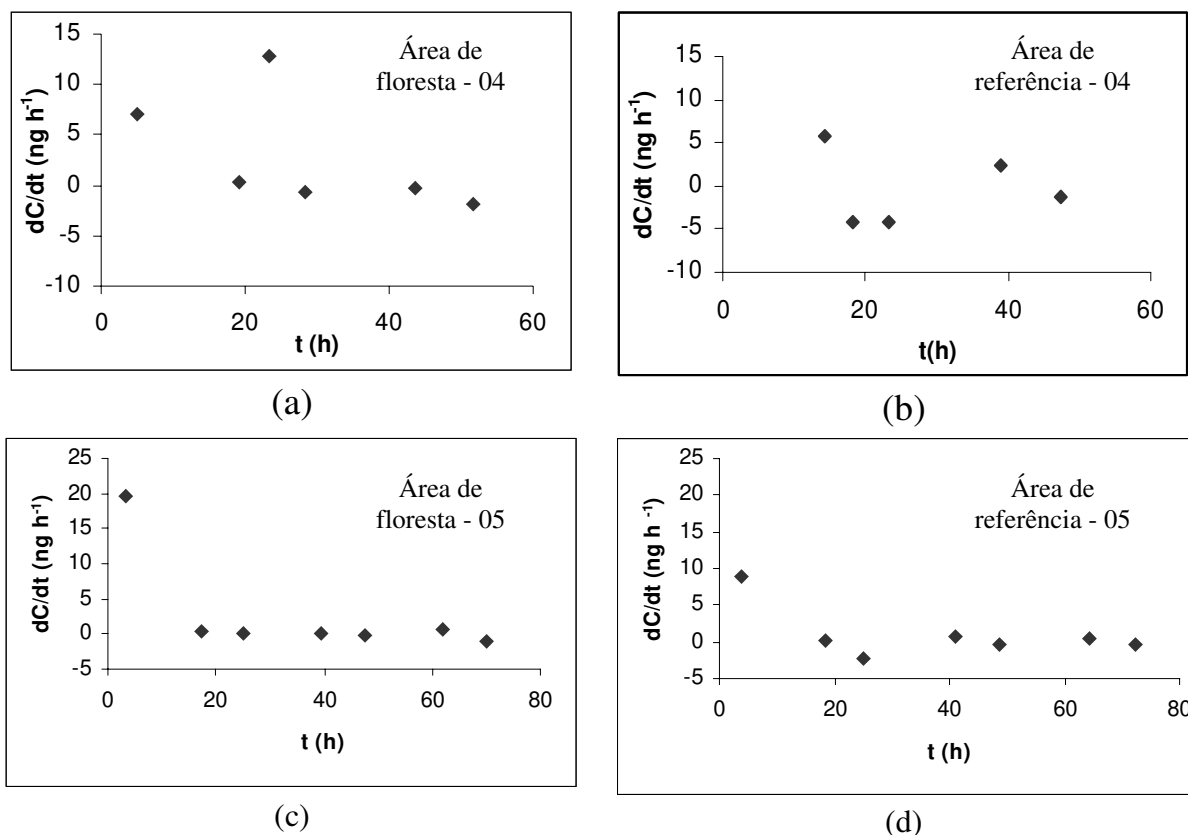


Figura 21: Taxas de remoção de Hg atmosférico após a queimada para: (a) área de floresta/04; (b) área de referência/04; (c) área de floresta/05 e (d) área de referência/05, em Alta Floresta (MT)

A diferença na taxa de remoção observada no início das amostragens realizadas após as queimadas, poderia ser um reflexo da participação do Hg particulado nas concentrações atmosféricas de mercúrio. Após a queimada, inicialmente a concentração de Hg particulado, cuja deposição é mais rápida que Hg gasoso (Schroeder e Munthe, 1998; Lin e Pehkonen, 1999; Gabriel et al., 2005), seria maior e por isso a diminuição seria mais acentuada. Já para o período seguinte (após 24h de amostragem) a concentração de Hg particulado na atmosfera seria menor que a de Hg gasoso e esta diminuição não seria tão acentuada, devido a menor velocidade de deposição do Hg gasoso. Xu et al. (2000) em estudos realizados nos Estados Unidos observaram que as espécies com maior taxa de deposição foram Hg^{2+} e Hg particulado. Segundo

Schroeder e Munthe (1998), em locais contendo alta concentração ($> 100 \text{ pg m}^{-3}$) das espécies Hg^{2+} e/ou Hg particulado, estas espécies dominam a deposição de Hg, tanto por via seca quanto úmida. Para locais contendo moderada ou baixa concentração de Hg^{2+} e/ou Hg particulado, a deposição por via úmida dependerá da oxidação do Hg^0 em fase gasosa e/ou aquosa por processos envolvendo ozônio ou outros oxidantes.

Nas coletas realizadas após as queimadas foram utilizadas pré-colunas de lã de vidro, acondicionadas antes das colunas de ouro, para a retenção de material particulado, que está presente em grande concentração no ar após a realização de queimadas.

Em set/04 e set/05 foi verificado que no primeiro dia após a queimada os valores encontrados para as colunas de lã de vidro superavam os valores encontrados para as colunas de ouro. Nos dias subsequentes à queimada, as concentrações medidas nas colunas de lã de vidro se tornam menores que as concentrações encontradas nas colunas de ouro (Figura 22). O decréscimo da concentração de Hg atmosférico nas colunas de lã de vidro do primeiro para o segundo dia de amostragem foi de 87,6% para a área de floresta em set/04 e de 91% e 95,8% para área de floresta e área de referência em set/05, respectivamente. Apenas para a área de referência em set/04 as concentrações de Hg das colunas de ouro superaram as da coluna de lã de vidro.

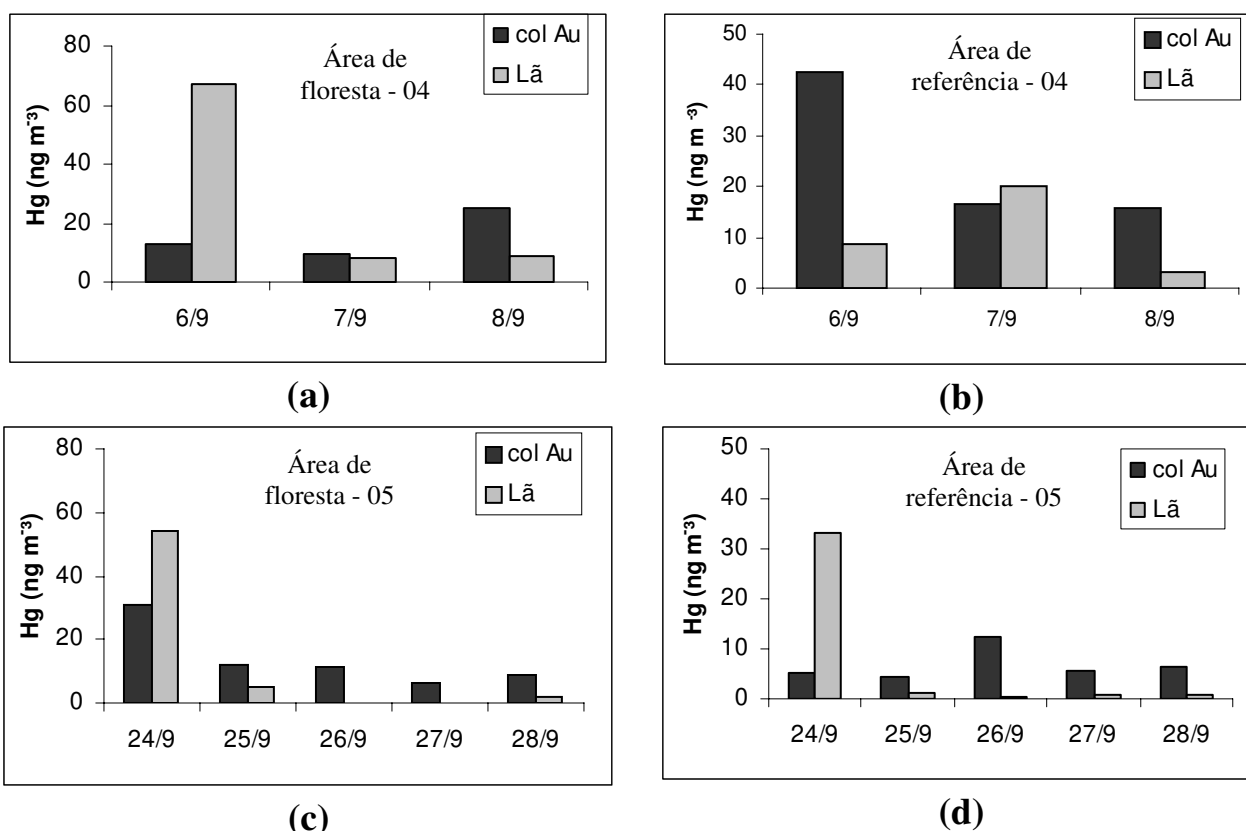


Figura 22: Concentrações de Hg nas colunas de ouro e de lã de vidro após as queimadas para as campanhas de set/04: (a) área de floresta e (b) área de referência e set/05: (c) área de floresta e (d) área de referência, em Alta floresta (MT)

A coluna de lã de vidro quando limpa e em condições normais de uso retém o material particulado, não ficando retido o mercúrio gasoso. Este passa pela lã de vidro ficando retido na coluna de ouro.

Entretanto, Artaxo et al. (2000) verificaram que para amostras coletadas sob o impacto de queima de biomassa as concentrações de Hg encontradas nas colunas de lã de vidro eram maiores que os valores encontrados na coluna de ouro. Segundo os autores, não é possível saber se o Hg detectado na coluna de lã de vidro reflete a concentração real de Hg particulado gerado pela queima de biomassa ou se o Hg detectado foi formado secundariamente pela adsorção do Hg⁰ no “black carbon”, que também fica retido na lã de vidro. Em

experimentos em laboratório Artaxo et al. (2000), verificaram que aproximadamente 50% do Hg^0 fica retido na coluna de lã de vidro na presença de “black carbon”, entretanto os autores comentam a impossibilidade de distinguir qual porção seria mercúrio particulado primário do ar e qual porção seria proveniente da retenção de Hg^0 sobre o “black carbon” presente na coluna de lã de vidro. Por este motivo os autores se referem ao mercúrio encontrado como Hg total atmosférico. Esta terminologia também foi utilizada neste trabalho uma vez que a retenção de Hg pela coluna de lã de vidro também foi observada durante as amostragens de campo, após as queimadas.

Os dados de concentração de mercúrio total atmosférico obtidos nestas campanhas demonstram claramente a existência de emissão de Hg proveniente da queima de floresta e sugerem que estas emissões contribuam de forma significativa para o aumento da concentração de Hg na atmosfera da região.

Nas campanhas de 2005, além das amostragens simultâneas na área de referência (área aberta) e na área de floresta, foi também realizado um estudo de concentração de mercúrio em perfil atmosférico, em 0,3; 5; 10 e 15 m de altura. Na campanha de jun/05 foram realizados testes iniciais dentro da área de floresta. Neste período ocorre a derrubada das árvores na área e os testes foram realizados nos dias seguintes ao final da mesma. Na campanha de set/05 a amostragem foi realizada antes e depois da queimada e os resultados são apresentados na Figura 23.

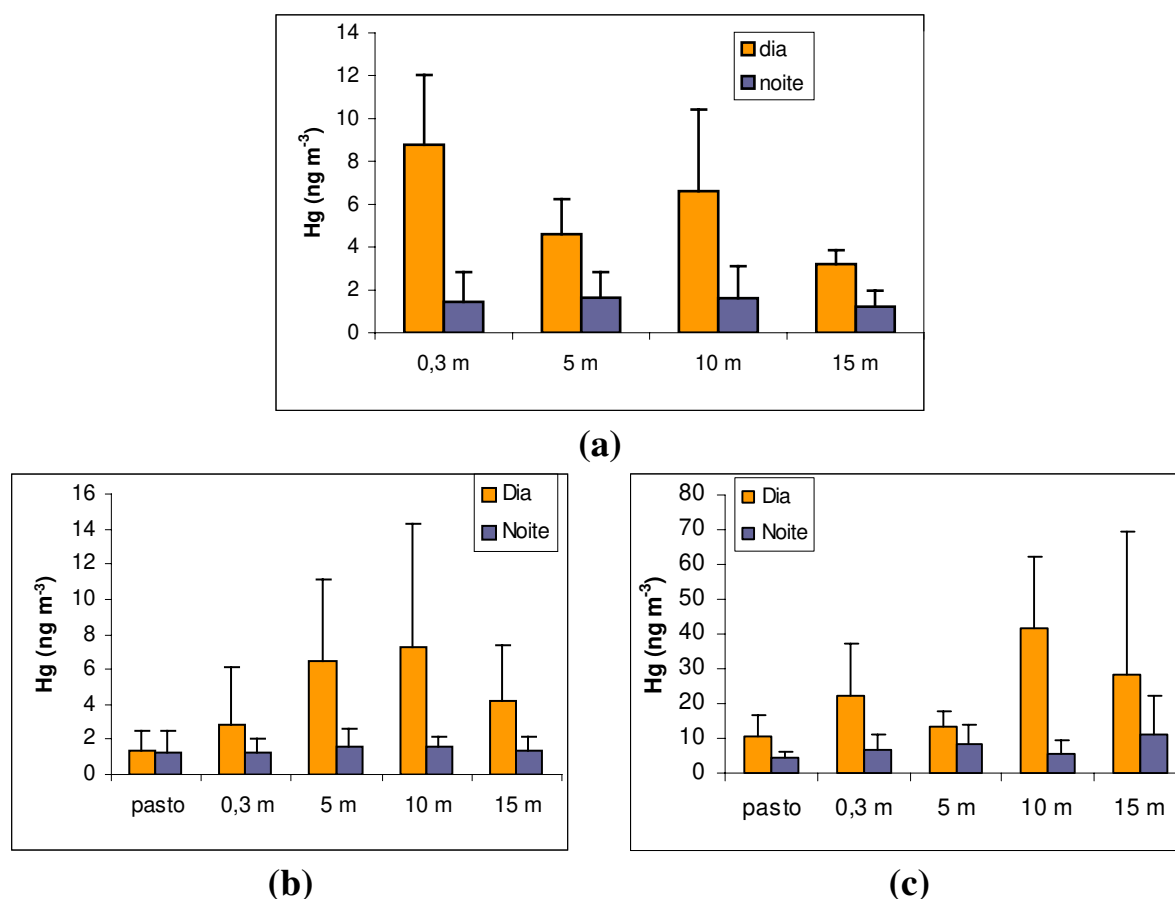


Figura 23: Perfil vertical das concentrações de mercúrio atmosférico (ng m^{-3}) na área de floresta: (a) jun/05, (b) antes da queimada e (c) depois da queimada (set/05), em Alta floresta (MT)

Nos períodos estudados dentro da área de floresta, foram observadas maiores concentrações durante o dia que durante a noite.

Nos perfis noturnos obtidos antes da queimada (jun/05 e set/05) as concentrações apresentaram-se constantes ($\sim 2 \text{ ng m}^{-3}$) e independentes da altura de medida, enquanto que após a queimada as concentrações noturnas apresentaram concentrações um pouco maiores variando de 4,6 a $11,0 \text{ ng m}^{-3}$. Nos perfis diurnos, as concentrações foram extremamente variáveis ao longo do perfil vertical, mas não foi possível estabelecer uma relação entre altura da medida e concentração de Hg atmosférico. Vários fatores podem ser os

responsáveis pelo aumento das concentrações durante o dia: aumento da temperatura do ar e do solo favorecendo as emissões do mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera (Magarelli e Fostier, 2005) e na interface vegetação/atmosfera; radiação UV favorecendo a fotorredução de Hg^{2+} para Hg^0 na superfície da vegetação (Graydon et al., 2006).

6.2.2 Concentração de mercúrio total no solo

Nas campanhas de 2004 (maio e set, antes e depois da queimada, respectivamente), as amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-80 e 80-100 cm. Os resultados da concentração de Hg obtido nestas amostras são apresentados na Figura 24. Nestes dados foi observada apenas uma tendência em se obter menores valores de Hg depois da queimada, mas não foi observada diferença significativa entre as profundidades amostradas. Engle et al., (2006) também observaram um comportamento similar nas emissões de Hg dos solo em queimadas de florestas nos Estados Unidos. Neste caso os autores sugeriram que a perda de Hg ocorre no primeiro cm de solo e que esta seria muito pequena para ser detectada em amostras representativas de coletas de 0 a 10 ou 20 cm.

Visando observar os efeitos da queimada no solo, os dados de 2004 antes e depois da queimada foram comparados com a temperatura máxima do solo registrada durante a queimada (registros realizados com termopares enterrados no solo) (Figura 24).

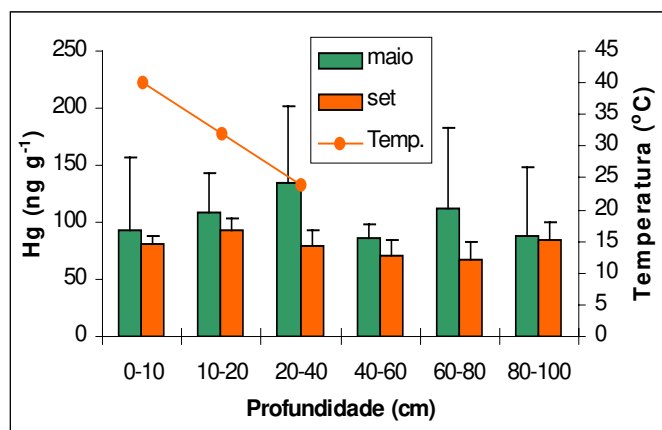


Figura 24: Médias das concentrações de Hg (ng g^{-1}) para solo na área de floresta (maio/04 e set/04) e temperatura máx. no solo durante a queimada na Fazenda Caiabi, em Alta Floresta (MT).

Nenhuma correlação foi observada entre os dados de Hg no solo e a temperatura. Neste experimento o sensor de temperatura mais superficial foi colocado a 5 cm de profundidade no solo e o aumento da temperatura a esta profundidade já se encontra extremamente limitado ($< 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) em razão do caráter isolante do solo. Observou-se que abaixo de 40 cm de profundidade já não há a influência da temperatura no solo.

Em consequência destas observações, nas campanhas de 2005 (jun. e set.), as profundidades de coleta de solo passaram a ser 0-2; 2-5; 5-10 e 10-20 cm. Além disso, na superfície do solo, também foram coletadas amostras de húmus (antes) e de cinzas (depois da queimada). Neste novo procedimento de coleta o perfil de 0-10 cm foi mais detalhado para que este fosse mais bem avaliado, pois esta região seria a mais afetada pelo aumento da temperatura durante a queimada e conseqüentemente a região em que deveriam ocorrer as maiores perdas de Hg (Engle et al., 2006). Na Figura 25 são apresentados os dados de concentração de Hg no solo em jun/05 e set/05.

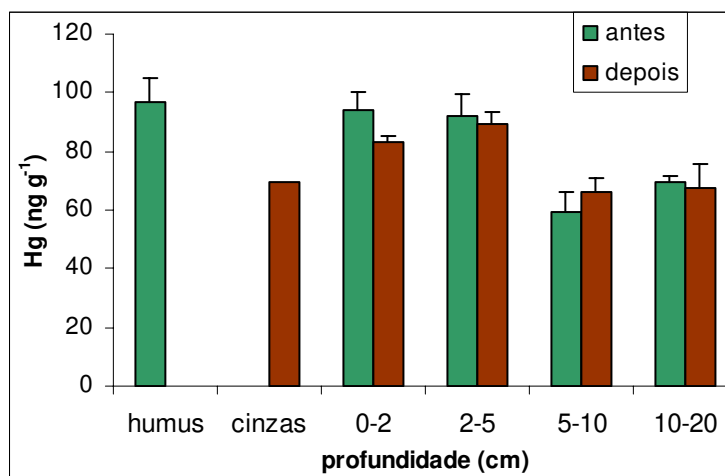


Figura 25: Médias das concentrações de Hg para solo na área de floresta antes (jun/05) e depois (set/05) da queimada 2005, em Alta floresta (MT)

Comparando-se os dados obtidos antes e depois da queimada na campanha de 2005 (Figura 25), observou-se uma diminuição na concentração de Hg das amostras de húmus ($96,5 \pm 8,4 \text{ ng g}^{-1}$) para as amostras cinza ($69,7 \pm 2,5 \text{ ng g}^{-1}$) e na camada mais superficial de solo (0-2 cm) ($94,1 \pm 6,2 \text{ ng g}^{-1}$ e $83,0 \pm 4,2 \text{ ng g}^{-1}$ antes e depois da queimada, respectivamente). Na camada de 2-5 cm também foi observado menor valor para a concentração de mercúrio após a queimada, entretanto esta diferença não foi significativa. Nas outras camadas os valores de concentração obtidos aparecem em uma faixa de concentração menor que os encontrados nas camadas superiores, tanto antes quanto depois da queimada (variando entre $59,0 \pm 7,0 \text{ ng g}^{-1}$ e $69,3 \pm 2,5 \text{ ng g}^{-1}$) e a diferença observada entre os valores de concentrações de Hg poderia ser consequência da heterogeneidade do solo, pois os valores apresentados são uma média de 5 pontos amostrados.

A diferença de concentração entre as camadas superficiais e as mais profundas, pode ser associada à composição do solo. Vários estudos realizados no hemisfério Norte (Grigal, 2003) mostraram alta correlação entre teores de matéria orgânica (MO) e concentração do Hg no solo. Na região amazônica,

esta correlação é mais variável e já foi observada em Manaus (Do Valle et al., 2005), mas não foi observada no Vale do Rio Tapajós (Roulet et al., 1998) ou na Bacia do Rio Negro (Fadini e Jardim, 2001). Nestes últimos casos, os autores mostraram que as maiores concentrações de Hg foram associadas a altos teores de óxido/hidróxidos de Al e Fe. No nosso estudo, não foi encontrada nenhuma correlação entre teor de MO e concentração de Hg no perfil de solo (Figura 25 e 26a).

Com as queimadas, muitas das propriedades físicas, químicas, mineralógicas e biológicas podem ser afetadas pelo fogo (Certini, 2005), como a mudança de coloração do solo, a remoção de matéria orgânica, deterioração da estrutura e porosidade do solo e perda de nutrientes (formas orgânicas de nitrogênio) através da volatilização dos mesmos. A intensidade com que estas mudanças podem ocorrer e a camada de solo atingida depende principalmente da intensidade e da duração do fogo. Estes por sua vez são controlados por fatores que afetam o processo de combustão como a quantidade e a natureza (tipo) do combustível seco ou verde, a temperatura e a umidade do ar, a velocidade do vento e a topografia do terreno (Certini, 2005). Independente da intensidade e duração da queimada a influência do fogo limita-se às camadas superficiais do solo e raramente ultrapassa 8 cm de solo (Certini, 2005).

Em Alta Floresta (MT), Carvalho et al. (2001) observaram em queimadas realizadas exatamente da mesma forma que as estudadas neste trabalho, que a propagação do fogo sobre a biomassa seca é rápida e que materiais pequenos como folhas e pequenos galhos queimam completamente se alcançados pelo fogo. Já troncos e galhos maiores de maneira geral queimam apenas superficialmente; dependendo da espécie, alguns podem queimar completamente. Em relação ao solo, foi observado que apesar da forte

intensidade da chama, o tempo de exposição foi curto e abaixo da camada superficial de solo não foi observada influência da passagem do fogo.

Na literatura, DiCosty et al. (2006) em um estudo sobre a emissão de Hg do solo em áreas de queimadas controladas, observaram que apenas a camada mais superficial de solo (0 – 1 cm) era afetada pelo fogo. Nesta camada os autores verificaram a diminuição na concentração de Hg (de 115 para 45 ng g⁻¹) após as queimadas.

Os dados obtidos neste trabalho para os valores de Hg no solo em Alta Floresta encontram-se na mesma faixa de concentração que os observado por Lacerda et al. (2004) que encontrou concentrações de Hg que variaram entre 50 e 100 ng g⁻¹ para 80% de todas as amostras de solo (0-8 cm) também coletadas na região de Alta Floresta. Estudos em outras áreas da região amazônica apresentaram uma grande variabilidade nas concentrações de mercúrio encontradas no solo: 72 a 119 ng g⁻¹ (húmus) e de 44 a 103 ng g⁻¹ (0-20 cm) na bacia do Rio Tapajós (Roulet et al., 1998); de 81 a 320 ng g⁻¹ (0-100 cm) na bacia do Rio Negro (Fadini e Jardim, 2001); de 100 a 300 ng g⁻¹ (0-10 cm) para a Serra do Navio (AP) (Fostier et al., 2000; Oliveira et al., 2001) e de 135,7 ± 18,7 ng g⁻¹ (0-20 cm) em Rondônia (Almeida et al., 2005).

Nas amostras de solo da campanha de 2005, antes e depois da queimada, foram também realizadas análises do teor de matéria orgânica (MO) e pH, pois estes fatores poderiam ser indicativos da influência das queimadas no solo (Certini, 2005). Os resultados são apresentados na Figura 26.

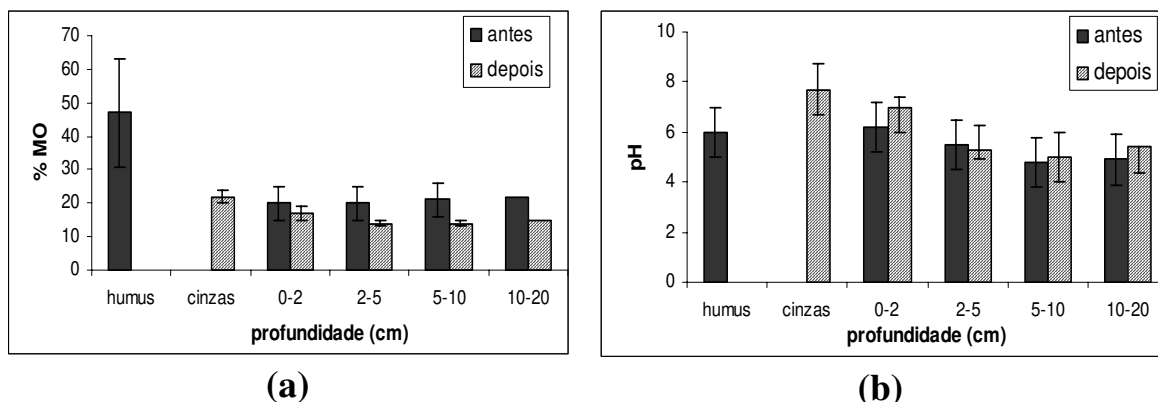


Figura 26: (a) Matéria orgânica e (b) pH no solo antes e depois da queimada – 2005, em Alta Floresta (MT).

Nos dados da Figura 26a observou-se que os maiores teores de matéria orgânica (MO) foram encontrados nas amostras de húmus o que já era esperado, uma vez que a porção de solo denominada húmus é, em sua maior parte, constituída por vegetação em decomposição. O teor de MO encontrado para o húmus foi de $49,6 \pm 15,9\%$. Para a camada de 0-20 cm o teor de MO encontrado foi de $19,8 \pm 3,2\%$, este valor está em concordância com o valor ($19,1 \pm 5,9\%$) encontrado por Lacerda et al. (2004) para a mesma camada de solo de floresta coletados na mesma região.

Nas cinzas foi obtido um teor de $22 \pm 6,4\%$ de MO, demonstrando que a combustão do húmus e/ou da vegetação não foi completa. Para a camada de solo de 0-2 cm não foi observada uma mudança significativa nos teores de MO após a queimada ($17,0 \pm 2,0\%$). Isto sugere que a temperatura do fogo já havia diminuído drasticamente no primeiro centímetro de solo (provavelmente $< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). O consumo da MO começa em $200 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e continua até aprox. $460\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura em que esta seria consumida por completo (Giovannini et al., 1988).

De acordo com Do Valle et al. (2005) e Biester et al. (2002) a temperatura de desorção do mercúrio ligado a fase mineral do solo (ex: Al-

goetita, goetita, gibsitita e caolinita) é menor que a do mercúrio ligado ao ácido húmico (205-430 °C). Nossos resultados sugerem que a temperatura necessária para emissão de Hg ligado ao ácido húmico foi atingida apenas na camada de húmus e que o Hg ligado à fase mineral poderia ter sido desorvido na camada de 0-2 cm, ou pelo menos no primeiro centímetro desta camada. De qualquer forma Hg^0 e Hg^{2+} poderiam ser emitidos do solo, pois sua temperatura de dessorção é menor que 150 °C (Bombach et al., 1994; Windmoller et al., 1996).

Embora a temperatura na interface solo-liteira possa atingir 850 °C, dependendo da intensidade do fogo, a 5 cm a temperatura raramente ultrapassa 150 °C e frequentemente nenhuma influência ocorre abaixo de 20-30 cm de profundidade (DeBano, 2000; Certini, 2005). Por exemplo, Raison et al. (1986) observaram temperaturas na superfície do solo maiores que 450 °C, mas apenas temperaturas de aprox. 50 °C em 2 cm de profundidade. Oakley et al. (2003) também observaram na superfície do solo temperaturas de 100-200 °C, e a 10 cm temperaturas geralmente menores que 50 °C.

Para as camadas de solo abaixo de 2 cm também foram encontrados menores valores de MO após a queimada. Analisando estes dados observou-se que as concentrações para estas camadas assim como os desvios são similares sugerindo que este comportamento poderia ser atribuído a heterogeneidade do solo nos pontos amostrados.

Na Figura 26b verificaram-se maiores valores de pH para os solos coletados após a queimada, para as cinzas e a camada de 0-2 cm de profundidade. O aumento de pH observado para estas amostras poderia ser explicado pela presença das cinzas no solo, provenientes da queimada, as quais apresentam um caráter alcalino, aumentando assim o pH do solo. Segundo Arocena e Ópio (2003), aumentos significantes nos valores de pH

apenas ocorrem a altas temperaturas (450-500 °C), quando ocorre a completa combustão do combustível e conseqüente liberação das bases (óxidos e hidróxidos, presentes nas cinzas formadas).

Herpin et al. (2002), em estudos no estado de Rondônia, observaram um aumento do pH em solos desmatados pela queima de floresta; os mesmos atribuíram o fato à grande quantidade de cinzas presentes no solo após a queimada. Para as outras profundidades não foram observadas diferenças entre o pH dos solos antes e depois das queimadas indicando que estas camadas não foram afetadas pela queimada.

Os resultados obtidos tendem a mostrar que a influência da queimada limita-se à camada superficial do solo (0-2 cm), provavelmente devido à rápida passagem do fogo, bem como ao caráter isolante do solo. Embora sensores de temperaturas tivessem sido instalados em várias profundidades do solo com o objetivo de registrar as temperaturas durante a queimada de 2005, uma falha no sistema não permitiu a obtenção destes resultados. A concentração de Hg nas amostras de cinzas e a pequena diferença na concentração de Hg na camada superficial indicaram que a intensidade do fogo e as temperaturas alcançadas não foram suficientes para volatilizar todo o mercúrio presente nestas amostras.

6.2.3 Concentração de Hg total em vegetação

A amostragem de vegetação foi realizada dentro da área de floresta em maio/04 e jun/05. A identificação das espécies foi realizada por um mateiro da região. Em anexo são apresentadas as relações de todas as espécies de árvores encontradas na área de floresta em maio/04 e jun/2005. Na Tabela 7 são apresentadas as 10 principais espécies encontradas nas campanhas de 2004 e 2005.

Tabela 7: Concentração de Hg (ng g^{-1}) para as 10 espécies mais encontradas na área de floresta em 2004 e 2005, em Alta Floresta (MT).

Nome Popular	Nome Científico	Hg (ng g^{-1})	
		2004	2005
Folhas			
Açaí	<i>Euterpe oleracea</i> Mart.	35,1	57,9
Amescla	<i>Pogonophora schomburgkiana</i>	45,0	36,5
Cacau	<i>Theobroma cacao</i> L.	60,0	26,1
Canela	<i>Aniba canelilla</i>	37,0	-
Embúba	<i>Cecropia</i> spp	49,0	30,7
Embaúba	<i>Cecropia purpurascens</i> C. C.	54,2	28,1
Vermelha	<i>Berg</i>		
Ingá Amarela	<i>Ingá nobilis</i> Willd.	58,1	-
Laranjinha	<i>Guatteria citriodora</i> Ducke	-	36,8
Leiteira	<i>Brosimum parinarioides</i> Ducke	37,4	-
Marfim	<i>Coutarea hexandra</i>	-	19,3
Pata de Vaca	<i>Bauhinia rufa</i> (Bong.) Steud.	-	31,9
Quina	<i>Coutarea hexandra</i>	43,4	30,7
Tachi	<i>Triplaris surinamensis</i>	41,3	27,7
Média (folhas)		46,0 $\pm$ 8,9	32,6 $\pm$ 9,7
Galhos e tronco		10*	10*
Serapilheira		60 $\pm$ 10	111 $\pm$ 23

*média dos valores de conc. obtidos na madeira; valores abaixo do limite de detecção (14 ng g^{-1})

Observando os dados da Tabela 7, verificou-se que entre as 10 espécies de maior ocorrência em maio/04, 7 foram também amostradas em jun/05. As outras espécies coletadas em 2004, também aparecem na lista das espécies relacionadas no levantamento florístico realizado em 2005 (anexo). Este fato indica uma boa semelhança entre as duas áreas de floresta estudadas.

A média das concentrações de Hg na vegetação em maio/04 foi maior que o valor obtido em jun/05 e comparando as concentrações de mercúrio obtidas para as espécies comuns às duas áreas de floresta, observou-se que os menores valores foram obtidos em 2005. Os valores de concentração de Hg encontrados na serapilheira em jun/05 ($111 \pm 23 \text{ ng g}^{-1}$) foram superiores aos valores de Hg encontrados na vegetação e também na serapilheira coletada na campanha de maio/04 ($60 \pm 10 \text{ ng g}^{-1}$). Um motivo para a diferença de concentração observada entre as mesmas espécies observadas em 2004 e 2005 poderia ser a maior quantidade de chuva ocorrida em 2005, que poderia ter carregado parte do mercúrio presente nas folhas para o solo enriquecendo a serapilheira. Na madeira (galhos e troncos) a concentração de Hg encontrada foi muito baixa, ficando abaixo do limite de detecção (14 ng g^{-1}), entretanto para que seja possível a realização dos cálculos de estoque de Hg na vegetação o valor adotado foi de 10 ng g^{-1} , tanto para galhos quanto para troncos.

A diferença de concentração observada poderia ser atribuída à forma de captação de mercúrio pelas diferentes espécies. A principal via de captação de Hg se dá pelas folhas através da deposição seca do Hg proveniente de fontes locais e globais (Grigal, 2003; DiCosty et al., 2006). Ericksen et al. (2003) em estudos realizados em uma câmara de crescimento de vegetação com a espécie *Populus tremuloides*, observou que mesmo em solos contaminados, o mercúrio presente nas folhas é proveniente da deposição atmosférica e que menos de 3% é removida com a precipitação; a principal diferença observada quanto à concentração de Hg nas folhas é a idade das mesmas: quanto mais velhas, maior a concentração de mercúrio. Já para madeira e raízes, as amostras coletadas de árvores plantadas em solos não contaminados são menores que as de solos contaminados. Friedli et al. (2003a) também observaram diferenças na concentração de Hg em diferentes espécies de

árvores queimadas em um experimento de emissão de mercúrio em câmara de combustão. Segundo o autor esta diferença que também foi observada nas cinzas, poderia sugerir que o acúmulo de Hg na vegetação, principalmente nas folhas, seria específico para cada espécie e que esta diferença estaria na forma de estocagem de Hg pelas plantas, possivelmente em diferentes sítios de ligação para mercúrio gasoso e iônico. A mesma diferença entre espécies de vegetação foi observado por Rea et al., 2000.

Medidas realizadas por Roulet et al. (1999) sobre 251 amostras, na Guiana francesa, no Tocantins e no Vale do Tapajós apresentaram valores variando de 3 a 226 ng g⁻¹ com concentração média para as folhas de 99 ng g⁻¹, 27 ng g⁻¹ em galhos e 106 ng g⁻¹ na serapilheira. Na bacia do Rio Negro, Ribeiro e Fostier (2000) analisaram 21 amostras de folhas de diversas espécies e encontraram uma concentração média de 61 ng g⁻¹, com valores variando entre 13 e 226 ng g⁻¹. Mais recentemente Magarelli (2006) apresentou dados de concentração média de Hg na serapilheira de $48,0 \pm 10$ ng g⁻¹ em uma região da Bacia do Rio Negro, na Amazônia. Cecon (2003) encontrou para as regiões de Cunha e Parque Estadual das Fontes de Ipiranga – PEFI (mata Atlântica – RJ e SP) valores de Hg na serapilheira de 70 e 97 ng g⁻¹, respectivamente. Dados encontrados por Friedli et al. (2001) na vegetação de florestas do norte dos Estados Unidos, apresentaram concentração máxima de 55,9 ng g⁻¹. Comparando os dados da vegetação analisada em Alta Floresta com dados da literatura verificou-se que a média encontrada foi comparável aos dados observados para a região amazônica.

6.3 Câmara de Combustão

Nos testes de combustão realizados na câmara de combustão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista (SP),

foram queimadas 09 diferentes espécies de vegetação coletadas em Alta Floresta (MT). Destas espécies foram queimados: troncos, galhos e folhas. Foram também realizados dois experimentos de queimada de liteira (folhas e pequenos galhos), também coletadas em Alta Floresta (MT).

Na Tabela 8 são apresentadas as massas de vegetação (troncos, folhas e galhos) queimadas durante os experimentos, as massas de cinzas, a perda de massa e os resultados de concentração de mercúrio total na vegetação e nas cinzas destas amostras.

Observando os dados da Tabela 8, verificou-se que a concentração média de Hg da vegetação queimada na câmara de combustão foi de $27,4 \pm 18,4 \text{ ng g}^{-1}$. A perda de massa média foi de 81% com exceção da amostra de Liteira (5 cm) que a perda de massa foi de 45,5%. O fator de emissão (FE) do mercúrio total foi calculado pela subtração da concentração de Hg nas cinzas (considerando para tal Hg cinzas = $3,5 \text{ ng g}^{-1}$, metade do valor do limite de detecção) da concentração de Hg na vegetação. O valor médio foi de $23,9 \pm 19,3 \text{ ng g}^{-1}$, correspondendo a uma eficiência de emissão de Hg de $83 \pm 7\%$.

Tabela 8: Massa de vegetação inicial, troncos e folhas (g de massa seca), massa de cinzas (g), perda de massa (%) conc. Hg na nas folhas e galhos (ng g^{-1}), conc. Hg nos troncos (ng g^{-1}), conc. Hg nas cinzas (ng g^{-1}) nos testes na câmara de combustão no INPE em Cachoeira Paulista (SP).

Espécies (nome popular)	Massa inicial (g)	Massa de troncos (g)	Massa de folhas e galhos (g)	Massa de cinzas (g)	Perda de massa (%)	Hg nas folhas e galhos (ng g^{-1})	Hg nos troncos (ng g^{-1})	Hg na vegetação (ng g^{-1})	Hg nas cinzas ³ (ng g^{-1})
Ingá	948	782	166	183	80,7	35,3	10	14,43	3,5
Leiteira	936	791	145	203	78,3	51,9	10	16,49	3,5
Cacau	949	800	149	306	67,8	50,8	10	16,41	3,5
Embaúba Branca	947	800	147	112	88,2	78,8	10	20,68	3,5
Sete Pernas	1011	793	218	247	75,6	125,6	10	34,93	3,5
Canela	991	797	194	206	79,2	59,8	10	19,75	3,5
Caroba	974	800	174	132	86,4	28,1	10	13,23	3,5
Embaúba Vermelha	959	803	156	133	86,1	55,0	10	17,32	3,5
Marfim	1029	784	245	218	82,5	55,4	10	20,81	3,5
Liteira 5 cm ¹	1643	-	1643	895	45,5	73,0	-	73,00	3,5
Liteira 15 cm ²	1593	-	1593	240	84,9	54,2	-	54,20	3,5

¹ leito de 5 cm; ²leito de 15 cm; ³ valores correspondentes à metade do limite de detecção ($7,0 \text{ ng g}^{-1}$)

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de concentração de mercúrio gasoso (MGT) e particulado (MPT) no efluente, o fator de emissão de MGT e MPT e a porcentagem de mercúrio emitido. Os cálculos dos valores de emissão de mercúrio (E) (ng g^{-1}) foram realizados a partir da seguinte equação:

$$E = \frac{C.t.Q}{m}$$

em que:

C = concentração de mercúrio gasoso no efluente (ng m^{-3});

Q = vazão da chaminé ($600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$);

t = tempo do ensaio (h);

m = massa queimada (g) durante o experimento.

Tabela 9: Mercúrio gasoso e particulado no efluente (ng m^{-3}), emissão de MGT e MPT (ng g^{-1}) e % de Hg emitida durante os testes na câmara de combustão, no INPE em Cachoeira Paulista (SP).

Espécies (nome popular)	MGT no efluente (ng m^{-3})	Emissão MGT (ng g^{-1})	MPT no efluente (ng m^{-3})	Emissão MPT (ng g^{-1})	Emissão de Hg total (MGT+MPT) (ng g^{-1})	Hg emitido (%)
Ingá	8,59	2,81	25,8	8,40	11,2	77,8
Leiteira	10,3	4,08	124	48,9	53,0	321
Cacau	nd	-	11,9	5,60	5,6	33,8
Embaúba	13,4	4,67	81,0	28,1	32,8	158
Branca						
Sete Pernas	15,6	6,11	48,8	19,2	25,3	72,4
Canela	80,2	24,5	2,92	1,20	25,7	130
Caroba	nd	-	43,7	12,5	12,5	94,1
Embaúba	nd	-	69,5	21,8	21,8	126
Vermelha						
Marfim	22,9	6,21	58,6	15,8	22,0	106
Liteira 5 cm ¹	20,5	4,39	224	47,9	52,3	71,6
Liteira 15 cm ²	28,5	3,12	31,8	5,50	8,7	16,0

¹ leito de 5 cm; ² leito de 15 cm; n.d. = não detectado

As emissões de MGT variaram entre 2,81 e 6,21 ng g^{-1} , com exceção da amostra de Canela que apresentou um fator de 24,5 ng g^{-1} . Para o mercúrio particulado (MPT) os fatores de emissão variaram entre 1,20 e 28,1 ng g^{-1} , exceto pela amostra de Embaúba Branca e Liteira (5 cm) para os quais os fatores de emissão foram de 48,9 ng g^{-1} e 47,9 ng g^{-1} , respectivamente. Não foi observada nenhuma correlação entre perda de massa e fator de emissão, tanto para o MGT quanto para o MPT. Também não foi observada correlação entre emissão de MGT e MPT. Podemos observar, no entanto que as emissões de MPT encontradas são maiores que as emissões de MGT.

As taxas de emissão de mercúrio total (gasosos + particulado) variaram entre 5,6 e 53,0 ng g⁻¹. Em ensaios numa câmara de combustão, praticamente idêntica a utilizada neste trabalho, Friedli et al. (2001) encontraram valores que variavam de 13,9 a 71,3 ng g⁻¹.

Apesar da semelhança entre os valores de taxas de emissão total de Hg, as contribuições de MGT e MPT encontradas neste trabalho foram diferentes dos valores encontrados por Friedli et al. (2001). A contribuição de MPT para as emissões de Hg obtida foi de 86% e a contribuição de MGT foi de 14%, com exceção da amostra de Canela em que a contribuição de MGT foi de 95% e MPT de 5%. Já para Friedli et al. (2001) os valores das contribuições foram MPT < 5% e MGT > 95% , o oposto aos dados encontrados neste estudo.

Alguns fatores poderiam contribuir para estas diferenças como o tipo de vegetação queimada (floresta amazônica neste trabalho e florestas temperadas/boreais na literatura) o que poderia influenciar no resultado obtido, uma vez que as características destes tipos de vegetação são diferentes, e conseqüentemente a quantidade de particulado emitido, assim como as espécies emitidas durante a queima. Yamasoe et al. (2000), por exemplo, verificaram diferenças na emissão de K⁺, Zn e “black carbon” (BC) e matéria orgânica (MO) entre queimadas de cerrado e floresta amazônica. A emissão destas espécies, exceto para MO, foi maior para o cerrado. Os autores atribuem esta diferença a variabilidade na densidade da biomassa, na quantidade de água presente na vegetação antes da queima e também a composição da vegetação. A floresta amazônica é bem mais densa e úmida que o cerrado e queimaria de forma menos eficiente. Friedli et al. (2003a) também observaram que a concentração de mercúrio particulado pode variar de espécie para espécie e que na vegetação mais verde a quantidade de particulado produzido é maior que na vegetação seca.

Apesar de diferirem da literatura os resultados encontrados são coerentes com os resultados obtidos durante os eventos de queimada realizados neste projeto na região de Alta Floresta. Nestes eventos, nas medidas realizadas logo após a queima, eram utilizadas colunas com lã de vidro, precedendo as colunas de ouro, para retenção do material particulado. As análises destas colunas foram realizadas da mesma forma que as colunas de ouro e os resultados foram adicionados aos obtidos para as colunas de ouro. Foi observado que após a queimada a concentração de mercúrio nas colunas de lã de vidro (particulado) eram maiores que as concentrações de MGT.

A eficiência de emissão de Hg nas amostras variou de 33,8 a 130%, exceto pelas amostras Embaúba Branca (158%) e Liteira (15 cm) (16%), o valor encontrado para a amostra de Leiteira (321%) sugere a contaminação da amostra durante a análise. A média foi de $89 \pm 32\%$. Segundo Veiga et al. (1994) a eficiência de emissão de Hg pela vegetação é da ordem de 90%, valor semelhante ao encontrado neste trabalho. Este mesmo valor foi utilizado por Lacerda (1995) para estimar as emissões de Hg provenientes de queima de biomassa na Amazônia.

Durante os experimentos vários fatores que poderiam causar incerteza nos dados foram observados. Um exemplo foi a variação nos dados de branco entre um teste e outro, que poderia ser explicado pela presença de material particulado no ar dentro da câmara após a remoção das cinzas, já que os brancos foram realizados antes do experimento de queimada. Outro ponto de incerteza seria saber se parte do mercúrio gasoso não teria ficado retido no filtro para coleta de particulado uma vez que a quantidade de particulado liberada durante a queima é bastante grande. Outros fatores seriam testes mais específicos na própria linha de amostragem, quanto a retenção do alcatrão e efeito de memória, ou comprimento da linha de amostragem. Apesar destas

incertezas observou-se uma boa concordância entre o valor médio do FE obtido pelo cálculo direto (Hg na vegetação – Hg nas cinzas) ($23,9 \pm 19,3 \text{ ng g}^{-1} \text{ Hg}$) e o valor médio do FE calculado pela soma das emissões de MGT e MPT ($24,6 \pm 16,2 \text{ ng g}^{-1} \text{ Hg}$).

6.2.4 Estoque de mercúrio na área de estudo e fatores de emissão do Hg

Com os dados obtidos neste trabalho foi possível calcular os estoques de mercúrio no solo e na vegetação e os fatores de emissão de Hg para as áreas de floresta estudadas em 2004 e 2005.

Em 2004 a primeira camada de solo coletada foi 0-10 cm. Neste trabalho verificou-se que a influência do fogo atinge apenas as camadas superficiais, por esta razão o cálculo de estoque foi realizado apenas com o solo coletado em 2005 na camada de 0-2 cm além da camada de húmus.

O estoque de mercúrio no solo foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$Q = A.z.d.C$$

Em que:

Q = estoque de mercúrio no solo (g ha^{-1});

A = área (ha);

z = a profundidade da camada de solo;

d = densidade do solo;

C = concentração de Hg no solo.

A densidade da camada de húmus foi de $0,186 \text{ g cm}^{-3}$ e a do solo superficial foi $0,814 \text{ g cm}^{-3}$. O resultados dos cálculos de estoque são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Estoque de mercúrio na área de floresta em 2005 antes e depois da queimada, em Alta floresta (MT)

Estoque de Hg (g ha^{-1})	Antes	Depois
Vegetação	4,5	
Húmus (~1 cm)	$1,8 \pm 0,3$	-
Cinzas (~1 cm)	-	$5,6 \pm 1,0$
0-2 cm	$15,3 \pm 3,0$	$13,5 \pm 2,4$
(0-1 cm)*	(7,7)	(6,7)

* Calculado como metade da camada de 0-2 cm

O estoque de mercúrio na camada de húmus ($1,8 \pm 0,3 \text{ g ha}^{-1}$) foi da mesma ordem ao encontrado por Roulet et al. (1998) para camadas de 1 cm ($1,01$ a $2,82 \text{ g ha}^{-1}$) da região amazônica. Devido à alta densidade, o estoque de Hg nos dois primeiros centímetros de solo foi de aprox. $7,7 \text{ g ha}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Após a queimada, o estoque de Hg nas cinzas foi de $5,6 \text{ g ha}^{-1}$. Na campanha de 2005, devido às chuvas que ocorreram após a queimada, a camada de cinzas pode ser considerada uma mistura de vegetação queimada, carvão e solo queimado, incluindo a camada queimada de húmus (que já não era mais visível). A densidade da camada de cinzas ($0,810 \text{ g cm}^{-3}$) é um indicativo de que o solo superficial foi amostrado junto com as cinzas propriamente ditas. Na análise das cinzas da câmara de combustão (estudo realizado neste trabalho) foi observado que a concentração de Hg nas cinzas originárias da queima de vegetação, foi menor que 7 ng g^{-1} . Friedly et al. (2001) para estudos e condições similares encontraram valores menores que 5

ng g⁻¹. Por esta razão, foi considerado que o Hg presente na camada denominada “cinzas” era proveniente da camada de húmus e do solo. Desta maneira, o fator de emissão de Hg do solo foi calculado considerando o Hg presente na camada de húmus e na camada de 0-1 cm de solo antes da queimada e utilizando apenas o estoque de Hg na camada de cinzas (1 cm) após a queimada. O cálculo do estoque de Hg na camada de 0-1 cm de solo antes da queimada foi estimado como sendo metade do estoque calculado para a camada de 0-2 cm. Uma mistura entre as camadas de solo após a queimada e a dificuldade de reconstrução da estrutura do solo, foi também apontado por Harden et al. (2004) como uma complicação nas estimativas do efeito das queimadas no estoque de elementos.

O estoque de Hg calculado no solo de floresta (húmus e 0-1 cm) foi de 9,5 g ha⁻¹ (1,8 + 7,7) antes da queimada e 5,6 g ha⁻¹ após a queimada, o que corresponde a uma emissão de 3,9 g ha⁻¹ de Hg pelo solo durante a queimada.

Os cálculos de estoque de mercúrio na vegetação nas áreas de floresta foram realizados utilizando os dados de concentração de Hg, quantidade de biomassa e porcentagem de folhas, troncos e serapilheira existente.

A quantidade de biomassa para as áreas centrais de 1 ha, foi calculada por Carvalho et al. (2006) e foram de 312 Mg ha⁻¹ e 258 Mg ha⁻¹ (massa seca, 2004 e 2005, respectivamente). Estes valores estão distribuídos entre 90% para madeira (troncos e galhos), 5,2% folhas e 4,8% serapilheira. Brown et al. (1995) estimaram a quantidade de biomassa em 325 Mg ha⁻¹ em outra parte do arco de desflorestamento da Amazônia e Roulet et al. (1999) relataram média de biomassa seca de 378 Mg ha⁻¹, para florestas densas na Amazônia.

O estoque de mercúrio calculado para vegetação em 2004 (4,7 g ha⁻¹) foi similar ao calculado para 2005 (4,5 g ha⁻¹). Para duas áreas de florestas na

região de nevada (EUA) Engle et al. (2006) estimaram o estoque de Hg em 4,84 e 4,40 g ha⁻¹ (vegetação + serapilheira). Para a região amazônica, Roulet et al. (1999) calcularam que 5,21 g ha⁻¹ estavam estocados na vegetação e 1,18 g ha⁻¹ na serapilheira. Os autores também estimaram um estoque de 2,86 g ha⁻¹ para vegetação encontrada abaixo do solo (raízes).

O fator de emissão (FE) para a queimada de vegetação foi calculado de acordo com a equação:

$$FE = EM.EC.EE$$

Em que:

FE = fator de emissão (g ha⁻¹);

EM = estoque de mercúrio na biomassa seca (g ha⁻¹);

EC = eficiência de combustão da biomassa (%);

EE = eficiência de emissão de mercúrio para a atmosfera (%), considerando a queima completa da biomassa.

EC foi tomado considerando os dados para a área E relatados por Carvalho et al.. (2001), devido a similaridade desta com as áreas experimentais deste estudo (áreas adjacentes). EE foi considerado constante (entre todos os compartimentos da biomassa) e representando 83% do estoque inicial de Hg (utilizando os dados obtidos na câmara de combustão).

Os fatores de emissão de Hg pela vegetação para as áreas de 2004 e 2005 foram de 2,3 e 2,4 g ha⁻¹, respectivamente (Tabelas 11 e 12). Estes valores são comparáveis aos encontrados por Roulet et al. (1999) (2,7 g ha⁻¹) mesmo levando em conta que os autores consideraram uma emissão de Hg de 0,37 g ha⁻¹ pela vegetação abaixo do solo (raízes). Neste estudo esta parte não foi considerada por ter sido observado que apenas uma fina camada é atingida pelo fogo.

O balanço de massa realizado indicou uma média de emissão de Hg de 6,3 g ha⁻¹ devido a queimadas de florestas, sendo que 40% proveniente da vegetação (floresta e serapilheira) e 60% do solo (húmus e camada de 0-1 cm).

Tabela 11: Biomassa total, estoque de Hg e fator de emissão de Hg para a biomassa queimada em 2004 na área de floresta, em Alta Floresta (MT).

Biomassa (categorias)	Distribuição da Biomassa (%)	Biomassa Fresca (Mg ha⁻¹)	Biomassa Seca (Mg ha⁻¹)	Estoque de Hg (biomassa seca) (g ha⁻¹)	Eficiência de Combustão (%)	Eficiência de Emissão de Hg (%)	Fator de Emissão Hg (g ha⁻¹)
Troncos, DAP > 30 cm	40,9	216,9	126	1,3	20,5	83	0,22
Troncos, 10 cm < DAP < 30 cm	19,1	100,9	58,5	0,58	42,2	83	0,20
Galhos, D > 10 cm	23,5	124,1	72,0	0,72	42,2	83	0,25
Galhos, D < 10 cm	6,5	34,3	19,9	0,20	93,6	83	0,16
Folhas	5,2	27,5	15,9	0,73	93,6	83	0,57
Biomassa acima do solo	95,2	502,3	292,3	3,53	-	-	1,4
Serapilheira	4,8	25,3	19,7	1,18	93,6	83	0,92
Total (2004)	100	528	312	4,7	-	-	2,3

Tabela 12: Biomassa total, estoque de Hg e fator de emissão de Hg para a biomassa queimada em 2005 na área de floresta, em Alta Floresta.(MT)

Biomassa (categorias)	Distribuição da Biomassa (%)	Biomassa Fresca (Mg ha⁻¹)	Biomassa Seca (Mg ha⁻¹)	Estoque de Hg (biomassa seca) (g ha⁻¹)	Eficiência de Combustão (%)	Eficiência de Emissão de Hg (%)	Fator de Emissão Hg (g ha⁻¹)
Troncos, DAP > 30 cm	40,9	178,7	103,7	1,04	20,5	83	0,18
Troncos, 10 cm < DAP < 30 cm	19,1	83,5	48,4	0,48	42,2	83	0,17
Galhos, D > 10 cm	23,5	102,7	59,6	0,59	42,2	83	0,21
Galhos, D < 10 cm	6,5	28,4	16,5	0,16	93,6	83	0,12
Folhas	5,2	22,7	13,2	0,43	93,6	83	0,33
Biomassa acima do solo	95,2	416,0	241,4	2,7	-	-	1,01
Serapilheira	4,8	21,0	16,3	1,81	93,6	83	1,41
Total (2005)	100	437	258	4,5	-	-	2,4

A discussão sobre o mercúrio na região Amazônica tornou-se importante no final da década de 80 quando a mineração de ouro (garimpos) foi apontada como a principal fonte de emissão de mercúrio da região (Martinelli et al., 1988). Em 1994, Veiga et al. (1994) publicaram pela primeira vez um artigo, alertando para as possíveis e altas emissões de Hg provenientes da queima de floresta nesta região. Os autores estimaram que as emissões de Hg para a atmosfera proveniente das queimadas seriam de 88 Mg ano⁻¹, correspondente a um fator de emissão de 17,6 g ha⁻¹ sugerindo que esta seria a maior fonte de Hg na região. Em 1995, Lacerda (1995) contestou esta estimativa, alegando que Veiga et al. (1994) superestimou em muito as emissões de Hg. Este recalculou o fator de emissão chegando a um valor de 7,8 g ha⁻¹. Analisando os dois artigos, fica claro que a polêmica originou-se principalmente pela grande falta de dados sobre: 1) quantidade de Hg na biomassa (madeira, folhas e serapilheira); 2) quantidade de mercúrio no solo e húmus e 3) eficiência de combustão de floresta tropical na região Amazônica.

Embora o fator de emissão calculado por Lacerda (1995) seja da mesma ordem ao obtido neste trabalho (6,3 g ha⁻¹), a estimativa realizada por Lacerda (1995) ainda gera controvérsias devido ao fato desta estar baseada em dados pouco consistentes (ex: escassez de dados reais sobre a quantidade de Hg na biomassa).

A primeira estimativa baseada em dados mais consistentes foi obtida por Roulet et al. (1999), que mediu as concentrações de Hg em vários compartimentos (solo, vegetação, húmus) de vários lugares da região amazônica, e calculou um fator de emissão de 2,7 g ha⁻¹ considerando somente a queima da vegetação e da serapilheira. Este valor é comparável aos valores encontrados neste trabalho para os mesmos compartimentos. Entretanto estes autores não consideraram a possibilidade de emissão pela camada de húmus e pela camada superficial de solo. No hemisfério norte, onde mais estudos têm sido realizados, a emissão total de Hg por diferentes queimadas variou entre 1,5 e 5,3 g ha⁻¹ (Engle et al., 2006). Na literatura não foram encontrados trabalhos

na região Amazônica em que foi medido o impacto direto das queimadas de floresta no solo da região, embora os resultados obtidos neste trabalho mostrem que este compartimento possa ser a fonte mais significativa de emissão de Hg durante as queimadas (~60%).

Utilizando o fator de emissão ($6,3 \text{ g ha}^{-1}$) e os dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (PRODES, 2007) sobre o desmatamento na Amazônia Legal ($14039 \text{ km}^2 \text{ ano}^{-1}$ (2006)), estimou-se a emissão de mercúrio na Amazônia proveniente das queimadas de floresta em $8,8 \text{ t ano}^{-1}$. Andreae e Merlet (2001) estimaram em 100 t ano^{-1} as emissões de mercúrio da queima de florestas tropicais e em 800 t ano^{-1} o total das emissões provenientes da queima de biomassa no mundo. As queimadas na Amazônia contribuiriam com aprox. 9 % do total de mercúrio emitido pela queima de florestas tropicais e 1% do total de mercúrio emitido mundialmente pela queima de biomassa.

7 CONCLUSÕES

As concentrações de mercúrio gasoso total (MGT) e mercúrio particulado total (MPT) obtidas na cidade de Piracicaba (SP) apresentaram-se em uma faixa de concentração característica de áreas influenciadas por fontes antrópicas de emissão de mercúrio. Esta influência não pode ser atribuída apenas às queimadas de cana-de-açúcar, uma vez que mesmo no período chuvoso, em que não ocorrem queimadas, as concentrações obtidas indicam a influência de outras fontes de mercúrio.

Um aumento significativo na concentração de mercúrio atmosférico foi observado após a realização das queimadas de floresta amazônica em Alta Floresta (MT). Neste trabalho, não foi possível fazer a especiação do mercúrio, mas a rápida diminuição das concentrações de Hg na atmosfera após as queimadas, principalmente no primeiro dia de amostragem, parece estar ligada à deposição de parte do material particulado, emitido durante as queimadas. O mercúrio emitido durante a queimada pode ser transportado e depositado a médias e longas distâncias, causando o acúmulo de Hg tanto em áreas já impactadas por este elemento quanto em áreas remotas, onde a presença deste elemento é quase nula, contribuindo para a contaminação em escala local e regional.

Os dados de solo mostraram uma diminuição na concentração de mercúrio total na camada mais superficial de solo. Este resultado permitiu delimitar a espessura da camada de solo a ser utilizada nos cálculos de estoque de Hg. Os valores de estoque de Hg para o primeiro cm de solo e para a vegetação foram de $9,5 \text{ ng ha}^{-1}$ e $4,5 \text{ ng ha}^{-1}$, respectivamente.

O fator de emissão de Hg devido a queimadas de florestas foi de $6,3 \text{ g ha}^{-1}$, sendo que 40% proveniente da vegetação (floresta e serapilheira) e 60%

do solo (húmus e camada de 0-1 cm). Estes dados colocam o solo como umas das grandes fontes de emissão Hg na região amazônica.

Os testes na câmara de combustão permitiram calcular as taxas de emissão de mercúrio na queima de vegetação. Estes dados mostraram maior contribuição de MPT (86%) que de MGT (14%) nestas emissões.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram calcular os fatores de emissão de mercúrio na queima de floresta. Estes novos fatores de emissão permitiram uma melhor avaliação da contribuição das queimadas na Amazônia, que até então, foram baseados em dados de trabalhos realizados em países com vegetação de características diferentes das encontradas no Brasil.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida M.D.; Lacerda L.D.; Bastos W.R.; Herrmann J.C. Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondônia, Western Amazon, Brazil. *Environmental Pollution*, **2005**, 137, 179-186.
- Ames M.; Gullu G.; Olmez I. Atmospheric mercury in the vapor phase, and in fine coarse particulate matter at Perch River, New York. *Atmospheric Environment*, **1998**, 32, 865-872.
- Andreae M.O.; Merlet P. Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global of Biogeochemical Cycles*, **2001**, 15, 955-966.
- Arocena J.M.; Opio C. Prescribed FIRE-induced changes in properties of sub-boreal forest soils. *Geoderma*, **2003**, 113, 1-16.
- Artaxo P.; de Campos R.C.; Fernandes E.D.; Martins J.V.; Xiao Z.; Lindqvist O.; Fernandez-Jimenez M.T.; Maenhaut W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 4085-4096.
- Bastos W.R.; Gomes J.P.O.; Oliveira R.C.; Almeida R.; Nascimento E.L.; Bernardi J.V.E.; Lacerda L.D.; Silveira E.G.; Pfeiffer W.C. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *The Science of Total Environment*, **2006**, 368, 344-351.
- Biester H.; Müller G.; Schöler H.F. Binding and mobility os mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *The Science of Total Environment*, **2002**, 284, 191-203.
- Blake G. R.; Hartge K. H. Bulk Density. In: Methods of soil analysis: physical and mineralogical methods, ed. Klute A., 2 ed. Madison: Soil and Science Society of America, **1986**, 13, 363-375.
- Blanchard P.; Froude F. A., Martin J. B.; Dryfhout-Clark H.; Woods J. T. Four years of continuous gaseous mercury (TGM) measurements at sites in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 3735 – 3743.
- Bloom N.S.; Fitzgerald W.F. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, **1988**, 209, 151-161.

- Bombach G.; Bombach K.; Klemm. Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and vapor atomic absorption. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, **1994**, 350, 18-20.
- Braman R.S.; Jonson D.L. Selective absorption tubes and emission technique for determination of ambient forms of mercury in air. *Environmental Science and Technology*, **1974**, 8, 12, 996-1003.
- Brosset C. The behavior of mercury in the physical environment. *Water, Air and Soil Pollution*, **1987**, 34, 145-166.
- Brown I.F.; Martinelli, D.C.; Thomas W.W.; Moreira M.Z.; Ferreira C.A.C.; Victoria R.L. Uncertainty in the biomass of Amazonian forests: an example from Rondônia, Brazil. *Forest Ecology Management*; **1995**, 75, 175-189.
- Brunke E.G.; Labyschagne C.; Slemr F. Gaseous mercury emissions from a fire in the Cape Peninsula, South Africa, during January 2000. *Geophysical Research. Letters*, **2001**, 28, 1483-1486.
- Carvalho J.A.; Costa F.S.; Veras C.A.G.; Sandberg D.V.; Alvarado E.C.; Gielow R.; Serra A.M.; Santos J.C. Biomass fire consumption and carbon release rates of rainforest-clearing experiments conducted in Northern Mato Grosso, Brazil. *Journal of Geophysical Research*, **2001**, 106, 17877-17877.
- Carvalho J.A. Concentrações das espécies químicas liberadas durante a combustão de biomassa da floresta amazônica. Projeto individual de pesquisa, FAPESP N° 02/08964-4. **2002**.
- Carvalho E.R.; Carvalho J.A.; Veras C.A.G.; Ferreira M.A.; Sandberg D.V. Estudo paramétrico sobre incandescência em biomassa. IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas. **2002**.
- Carvalho J.A.; Soares Neto T.G.; Alvarado E.C.; Veras C.A.G.; Sandberg D.V.; Santos J.C, Carbon sequestration through charcoal formation in Amazonian forest fires. V International Conference on Forest Fire Research. D.X. Viegas (Ed), **2006**.
- Cecon K. Deposição de elementos traço em solo de floresta de mata atlântica via serapilheira. Dissertação de mestrado. Instituto de Química, UNICAMP, **2003**.

- Cinnirella S.; Pirrone N. Spatial and temporal distributions of mercury emissions from forest fires in Mediterranean region and Russian Federation. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 7346-7361.
- Certini G. Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia*, **2005**, 143, 1-10
- Cordeiro R.C.; Turcq B.; Ribeiro M.G.; Lacerda L.D.; Capitâneo J.; Oilveira da Silva A.; Sifeddine A.; Turcq P. M. Forest fire indicatros and mercury deposition in na intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta – MT). *The Science of Total Environment*, **2002**, 293, 247 – 256.
- DeBano L.F. The role of fire and soil heating on water repellence in wildland environments: a review. *Journal of Hydrology*, **2000**, 231,195-206.
- DiCosty R.J.; Callaham Jr M.A.; Stanturf J.A. Atmospheric deposition and re-emissioon of mercury estimated in a prescribed forest-fire experiment in Florida, USA. *Water, Air and Soil Pollution*, **2006**, 176, 77-91.
- Do Valle C.M.; Santana G.P; Augusti R.; Egreja Filho F.B; Windmöller C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, **2005**; 58, 779-92.
- Dumarey R.; Temmerman E.; Dams R.; Hoste J. The accuracy of the vapor-injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation/cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **1985**, 170:337-340.
- Embrapa/Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises do solo. Centro Nacional de Pesquisa do Solo, 2nd ed. **1997**, 212.
- Ebinghaus R.; Jennings S. G.; Schroeder W.; Berg T.; Donahy T.; Guentzel J.; Kenny C.; Kock H. H.; Kvietsk K.; Landing W.; Mühleck T.; Munthe J.; Prestbo E. M.; Schneeberger D.; Slemr F.; Sommar J.; Urba A.; Wallschläger D.; Xiao Z. International field intercomparision measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 3063 – 3073.
- Ebinghaus R.; Kock H.H; Coggins A.M.; Spain T.G.; Jennings S.G.; Temme Ch. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment*. **2002**, 36, 5267-5276.

- Ebinghaus R.; Slemr F.; Brenninkmeijer C.A.M.; Van Velthoven P.; Zahn A.; Hermann M.; O' Sullivan D.A.; Oram D.E. Emissions of gaseous mercury from biomass burning in South America in 2005 observed during CARIBIC flights. *Geophysical Research Letters*, **2007**; 34:L08813.
- Engle M.A.; Gustin M.S.; Johnson D.W.; Murphy J.F.; Miller W.W.; Walker R.F.; Wright J.; Markee M. Mercury distribution in a two Sierran forest and one desert sagebrush steppe ecosystems and the effects of fire. *The Science of Total Environment*, **2006**, 367, 222-233.
- Ericksen J.A.; Gustin M.S.; Shorran D.E.; Johnson D.W.; Lindberg S.E.; Coleman J.S. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 1613-1622.
- European Communities. Ambient air pollution by mercury. Position Paper. **2001**.
- Fadini P.S.; Jardim W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *The Science of Total Environment*, **2001**, 275, 71 – 82.
- Fang F.; Wang Q.; Liu R.; Ma Z.; Hao Q. Atmospheric particulate mercury in Changchun City, China. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 4265-4272.
- Feng X.; Tang S.; Shang L.; Yan H.; Sommar J.; Lindqvist O. Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China. *The Science of Total Environment*, **2003**, 304, 61-72.
- Feng X.; Wang S.; Qiu G.; Hou Y.; Tang S. Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China. *Journal of Geophysical Research*, **2005**, 110, D14306.
- Fostier A.H.; Forti M.C.; Guimarães J.D.; Melf A.J.; Roulet R.; Espirito Santo C. M.; Krug F. J. Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). *The Science of Total Environment*, **2000**, 260, 201 – 211.
- Fostier A.H.; Michelazzo P.A.M. Gaseous and particulate atmospheric mercury concentrations in the Campinas Metropolitan Region (São Paulo State, Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2006**, 17, 5, 886-894.
- Friedli H.R.; Lawrence F.R.; Lu J.Y. Mercury in smoke from biomass fires. *Geophysical Research Letters*, **2001**, 28 (17), 3223-3226.

- Friedli H.R.; Radke L.F.; Lu J.Y.; Banic C.M.; Leaitch W.R.; MacPherson J.I. Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. *Atmospheric Environment*, **2003a**, 37, 253-267.
- Friedli H.R.; Radke L.F.; Prescott, R. Mercury emissions from the August 2001 wildfires in Washington state and an agricultural waste fire in Oregon and atmospheric mercury budget estimates. *Global Biogeochemical Cycles*, **2003b**, 17, 2, 1039.
- Gabriel M.C.; Williamson D.G.; Brooks S.; Lindberg S. Atmospheric speciation of mercury in two contrasting Southeastern US airsheds. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 4947-4958.
- Giovannini G.; Lucchesi S.; Giachetti M. Effects of heating on some physical and chemical parameters related to soil aggregation and erodibility. *Soil Science*, **1988**, 162, 479-86.
- Graydon J.A.; St Louis V.L.; Lindberg S.E.; et al.. Investigation of mercury exchange between forest canopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber. *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40, 15, 4680-4688.
- Grigal D.F. Mercury sequestration in forest and peatlands: A review. *Journal of Environmental Quality*, **2003**, 32:393-405.
- Hacon S.; Artaxo P.; Gerab F.; Yamasoe M.A.; Campos R.C.; Conti L.F.; Lacerda L.D. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon Basin. *Water, Air and Soil Pollution*, **1995**; 80, 273-83.
- Hall, B.D.; Olson, M.L.; Rutter, A.P.; Frontiera, R.R.; Krabbenhoft, D.P.; Gross, D.S.; Yuen, M.; Rudolph T. M.; Schauer, J.J. Atmospheric mercury speciation in Yellowstone National Park. *The Science of Total Environment*, **2006**, 367, 354-366.
- Han Y-J.; Holsen T. M.; Lai S-O.; Hopke P.K.; Yi S-M.; Liu W.; Pagano J.; Falanga L.; Milligan M.; Andolina C. Atmospheric gaseous mercury concentrations in New York State: relationships with meteorological data and other pollutants. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 6431-6446.

- Harden J.W.; Neff J.C.; Sandberg, D.V., Turetsky, M.R., Ottmar, R., Gleixner, G., Fries, T.L., Manies, K.L. Chemistry of burning the forest during the FROSTFIRE experimental burn, interior Alaska, 1999. *Global Biogeochemical Cycles*, **2004**; 18:1-13.
- Herpin U.; Cerri C.C.; Carvalho M.C.S.; Markert B.; Enzweiler J.; Frieze K.; Breulmann G. Biogeochemical dynamics following land use change from forest to pasture in a humid tropical area (Rondônia, Brazil): a multi-element approach by means of XRF – spectroscopy. *The Science of Total Environment*, **2002**, 286, 97 – 109.
- Horvat M. Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: Global and Regional Mercury Cycles: sources, fluxes and mass balance, Eds R. Ebinghaus, W. Bayens e O. Vasiliev. Novosibirsk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, **1996**, 135 - 159.
- IARC (Internatonal Agency for Research on Cancer): IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 58. Berilium, cadmium, mercury and exposures in the manufacturing industry. Lyon, **1993**. apud UNEP (United Nations Environmental Programme). Global mercury assessment. Geneva, Suíça. Dez, **2002**.
- IEA (Instituto de Economia Agrícola – SP) **2007**. Disponível na internet: http://www.unica.com.br/pages/cana_origem.asp.
- IRIS, Environmental Protection Agency (EPA). Disponível na internet: <http://www.epa.gov/iris/subst/0373.htm>.
- Keeler G.J.; Glinsorn G.; Pirrone N. Particulate mercury in the atmosphere: its significance transport transformation and sources. *Water, Air and Soil Pollution*, **1995**, 80, 1/4, 159-168.
- Kellerhals M.; Beauchamp S.; Belzer W.; Blanchard P.; Froude F.; Harvey B.; McDonald K.; Pilote M.; Poissant L.; Puckett K.; Schroeder B.; Steffen A.; tordon R. temporal and spatial variability of total gaseous mercury in Canada: results from the Canadian Atmospheric Mercury Measurements Network (CAMNet). *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 1003-1011.
- Kim K-H; Lindberg S. E.; Meyers T. P. Micrometeorological measurements of mercury fluxes over “background” forest soils in eastern Tennessee. *Atmospheric Environment*, **1995**, 27, 267-282. apud Poissant L. Field observations of total gaseous mercury behavior: interactions with ozone

- concentration and water vapour mixing ratio in air at rural site. *Water, Air and Soil Pollution*, **1996**, 97, 341 – 353.
- Kim K-H; Kim, M-Y. The effects of anthropogenic sources on temporal distribution characteristics of total gaseous mercury in Korea. *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 20, 3337 – 3347.
- Kothny F. L. The three phase equilibrium of Hg in nature. In: Kothny F. L.(Ed), Trace elements in the Environment Advanced Chemistry. *American Chemical Society*, **1973**, 123, 48-80. apud Lin C-J.; Pehkonen S. O. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 2067–2079.
- Kuehner E.C.; Alvarez R.; Paulsen P.J.; Murphy T. J. Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation. *Analytical Chemistry*, **1972**, 44, 12, 2050-2056.
- Kvietkus K.; Sakalys J. Diurnal variations in mercury concentrations in the ground layer atmosphere. In: Mercury Pollution: Integration and Synthesis. **1994**, 243–250.
- Lacerda L.D. Amazon mercury emissions. *Nature* **1995**; 374:20-21.
- Lacerda L.D.; Souza M.; Ribeiro M.G. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*, **2004**, 129, 247 - 255.
- Lara L.B.L.S.; Artaxo P.; Martinelli L.A.; Victoria R.L.; Camargo P.B.; Krusche A.; Ayers G.P.; Ferraz E.S.B.; Ballester M.V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 4937-4945.
- Lara L.L.; Artaxo P.; Martinelli L.A.; Victoria R.L.; Camargo P.B.; Victoria R.L.; Ferraz E.S.B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 4627-4637.
- Lee D.S.; Dollard G.J.; Pepler S. Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, **1998**, 32, 5, 855–864.
- Lindberg S.E.. Forests and the global biogeochemical cycle of mercury. In: Global and Regional Mercury Cycles, NATO Advanced Science Institute Serie, Eds R. Ebinghaus, W. Bayens e O. Vasiliev. Novosibersk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, **1996**, 359-380.

- Lin C-J.; Pehkonen S.O. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 2067–2079.
- Liu B.; Keeler G.J.; Dvonch T.J.; Barres J.A.; Lynam M.M.; Marsik F.J.; Morgan J.T. Temporal variability of mercury speciation in urban air. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 1911-1923.
- Lobert J.M.; Keene W.C.; Logan J.A.; Yevich R. Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emission inventory. *Journal of Geophysical Research*, **1999**, 104, 8373-8389.
- Lu J.Y.; Schroeder W.H.; Berg T.; Munthe J.; Schneeberger D.; Schaedlich F. A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air. *Analytical Chemistry*, **1998**, 70, 2403-2408.
- Lu J.Y.; Schroeder W.H.. Comparison of conventional filtration and denuder-based methodology for sampling of particulate-phase mercury in ambient air. *Talanta*, **1999**, 49, 15-24.
- Lynam M.M.; Keeler G.J. Source-receptor relationships for atmospheric mercury in urban Detroit, Michigan. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40-3144-3155.
- Magarelli G.; Fostier A. H. Quantificação de fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando câmara dinâmica de fluxo: aplicação na bacia do Rio Negro. *Química Nova*, **2003**, 26, 968 – 974.
- Magarelli G.; Fostier A.H. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 7518-7528.
- Magarelli G.; Fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera na bacia do Rio Negro utilizando câmaras dinâmicas de fluxo. Tese de Doutorado, Instituto de Química- UNICAMP, **2006**.
- Malm O.; Pfeiffer W.C.; Souza C.M.M.; Reuther R. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil *Ambio*, **1990**, 19, 11-5, apud Bastos W.R.; Gomes J.P.O.; Oliveira R.C.; Almeida R.; Nascimento E.L.; Bernardi J.V.E.; Lacerda L.D.; Silveira E.G.; Pfeiffer W.C. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *The Science of Total Environment*, **2006**, 368, 344-351.
- Malm O.; Branches F.J.P.; Akagi H.; Castro M.B.; Pfeiffer W.C.; Harada M.; Bastos W.R.; Kato H. Mercury and methylmercury in fish and human hair

- from the Tapajós river basin. *The Science of the Total Environment*, **1995**, 175, 2, 141-150.
- Malm O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, **1998**, 77, 73-78.
- Martinelli L.A.; Ferreira J.R.; Forsberg B.R.; Victoria R.L. Mercury contamination in the Amazon: a goldrush consequence. *Ambio*, **1998**, 17, 252-254.
- Martinelli L.A.; Camargo P.B.; Victoria R.L.; Artaxo P. Stable carbon and nitrogen isotope composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 2427-2432.
- Micaroni R.C.C.M.; Bueno M.I.M.S.; Jardim W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, **2000**, 23, 4, 487-495.
- Michelazzo, P.A.M. Monitoração das concentrações de mercúrio gasoso e particulado na atmosfera da região de Paulínia (SP). **2003**, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP.
- Munthe J.; McElroy W.J. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmospheric Environment*, **1992**, 26, 553-557.
- Munthe J.; Wängberg I.; Pirrone N.; Iyerfeldt Å.; Ferrara R.; Ebinghaus R.; Feng X.; Gårdfeldt; Keeler G.; Lanzillotta; Lindberg S.E.; Lu J.; Mamane Y.; Prestbo E.; Schmolke S.; Schroeder W.H.; Sommar J.; Sprovieri F.; Stevens R.K.; Stratton W.; Tuncel G.; Urban A.. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 3007-3017.
- Oakley B.B.; North M.P.; Franklin J.F. The effects of fire on soil nitrogen associated with patches of the actinorhizal shrub *Ceanothus cordulatus*. *Plant Soil*, **2003**; 254:35-46.
- Olmez I.; Ames M. R.; Gullu G. Canadian and U. S. sources impacting the mercury levels in fine atmospheric particulate material across New York state. *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 3048-3040.

- Oliveira S.M.B.; Melf A.J.; Fostier A.H.; Forti M.C.; Favaro D.I.T.; Roulet R. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water, Air and Soil Pollution*, **2001**, 26, 321 – 337.
- Pacyna E.G.; Pacyna J.M.; Steenhuysen F.; Wilson S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 4048-4063.
- Pasquini C.; Jardim W. F.; Faria L. C. Adaptation of a Cold Vapor Mercury Analyser to Flow Injection Analysis. *Journal of Automated Methods and Managements in Chemistry*, **1998**, 10, 4, 188-191.
- Poissant L. Field observations of total gaseous mercury behavior: interactions with ozone concentration and water vapor mixing ratio in air at rural site. *Water, Air and Soil Pollution*, **1996**, 97, 341 – 353.
- Poissant L.; Pilote M.; Beauvais C.; Constant P.; Zhang H.H. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hg_p) in southern Québec, Canada. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 1275-1287.
- PRODES, **2007**. Monitoramento sistemático do desflorestamento da Amazônia, utilizando imagens de sensoriamento remoto e técnicas de Processamento Digital de Imagens Disponível na internet: http://www.obt.inpe.br/prodes/rates2002_2006.htm.
- Raison R.J.; Woods P.V.; Jakobson B.F.; Bary G.A.V. Soil temperatures during and following low-intensity prescribed burning in a *Eucalyptus pauciflora* forest. *Australian Journal Soil Research*, **1986**, 24:33-47.
- Rea A.; Keeler G. J.; Scherbatskoy T. The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the Lake Champlain Watershed: a short-term study. *Atmospheric Environment*, **1996**, 30, 3257-3263.
- Rea A.W.; Lindberg S.E.; Keeler G.J. Assessment of dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements based on washed foliar and surrogate surfaces. *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34, 2418-2425.
- Ribeiro E.C.C.; Fostier A.H. Estudo da variação da concentração do mercúrio total na vegetação da Bacia do Rio Negro. VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp/SP. **2000**.

- Rodrigues A.R.; Souza C.R.B.; Braga A.M.; Rodrigues P.S.S.; Silveira A.T.; Damin E.T.B.; Côrtes M.I.T.; Castro A. J. O.; Mello G. A.; Vieira J.L.F.; Pinheiro M.C.N.; Ventura D.F.; Silveira L.C.L. Mercury toxicity in the Amazon: contrast sensitivity and color discrimination of subjects exposed to mercury. *Brazilian Journal Medical Biological Research*, **2007**, 40, 3, 415-424.
- Rodushkin I., Ruth T., Huhtasaari A. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques. *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 378: (1-3), 4: 191-200.
- Rosa A.A.; Furlan J.C. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam na extração. *Quimica Nova*, **2000**, 23, 472-476.
- Roulet M.; Lucotte M.; Saint-Aubin A.; Tran S.; Rhéault I.; Farella N.; Silva E.D.J.D.; Dezencourt J.; Passos C.-J.S.; Soares G.S.;Guimarães J.-R.D.; Mergler D.; Amorim M. The Geochemistry of mercury in the central Amazonian soils developed on the Alter-do-chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil. *The Science of Total Environment*, **1998**, 223, 1-24.
- Roulet M.; Lucotte M.; Farella N.; Serique G.; Coelho H.; Sousa Passos C.J.; Jesus da Silva E.; Scavone de Andrade P.; Mergler D.; Guimarães J. R. D.; Amorim M. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, **1999**, 112, 297-313.
- Sakata M.; Marumoto K. Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 239-246.
- Schroeder W.H.; Munthe J. Atmospheric Mercury – an overview. *Atmospheric Environment*, **1998**, 32, 5, 809–822.
- Sodré F F.; Lenzi E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quimica Nova*, **2001**, 24, 3,324-330.
- TEKRAN, Model 2357 A – principles of operation. <http://tekran.com/2537/2537/poi.html>.
- UNICA (União da Agroindústria Canavieira de São Paulo), **2003**. Disponível na internet: http://www.unica.com.br/pages/cana_origem.asp.

- UNEP (United Nation Environment Programme – Chemicals). Global mercury assessment. Geneva, Suíça. **2002**.
- U.S. EPA. Mercury Study Report to Congress. Volume II: An inventory of anthropogenic mercury emission in United States. **1997**. EPA-452/R-97-004.
- U.S. EPA. Sampling and analysis for atmospheric mercury. **1999**. EPA/625/R-96/010a.
- Veiga M.M.; Meech J.A.; Onante N. Mercury pollution from deforestation. *Nature*. **1994**, 368, 816-817.
- Wängberg I; Munthe J.; Pirrone N; Iverfeldt Å.; Bahlman E.; Costa P.; Ebinghaus R.; Feng X.; Ferrara R.; Gårdfeldt K.; Kock H.; Lancillota E.; Mamane Y.; Mas F.; Melamed E.; Osnat Y.; Prestbo E.; Sommar J.; Schmolke S.; Spain G.; Sprovieri F.; Tuncel G. Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 3019-3025.
- Weiss-Penzias P.; Jaffe D.; Swartzendruber W.; Hafner W.; Chand D.; Prestbo E. Quantifying Asian and biomass burning sources of mercury using Hg/CO ratio in pollution plumes observed at the Mount Bachelor Observatory, *Atmospheric Environment*, in press.
- Windmüller C.C.; Wilken R.D.; Jardim W.F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water, Air and Soil Pollution*, **1996**; 56, 709-17.
- WHO (World Health Organization). Air Quality Guidelines 2ª edição. **2000**.
- Xu X.; Yang X.; Miller D.R.; Helble J.J.; Thomas H.; Carley R.J. A sensitive analysis on the atmospheric transformation and deposition of mercury in north-eastern USA. *The Science of Total Environment*, **2000**, 259, 169–181.
- Yamasoe M.A.; Artaxo P.; Miguel A.H.; Allen A.G. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetal fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 1641-1653.
- Yokelson R.J.O.; Susott R.O.; Ward D.E.O.; Reardon J.O.; Griffith D.W.T. Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path

Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Geophysical Research*, **1997**, 102(D15), 18865-18877.

ANEXOS

Tabela I: Dados de MGT (ng m^{-3}) obtidos para a campanha de jun/04 em Piracicaba (SP).

	23/jun	24/jun	25/jun	26/jun	27/jun	28/jun	29/jun	30/jun
0-2h			6,78		6,22		9,67	
2-4h		11,79		9,08		8,28		7,47
4-6h			10,06		6,85		7,07	
6-8h		13,80		7,56		6,26		5,29
8-10h			5,76		5,55		4,83	
10-12h		7,61		3,92		5,8		4,47
12-14h		4,41		8,23		6,56		
14-16h	21,73		3,28		6,47		8,17	
16-18h		11,34		12,04		12,53		
18-20h	21,51		5,55		4,68		10,4	
20-22h		9,4		8,68		13,54		
22-24h	13,01		5,88		7		9,66	

Tabela II: Dados de MGT (ng m^{-3}) obtidos para a campanha de ago/04 em Piracicaba (SP).

	17/ago	18/ago	19/ago	20/ago	21/ago	22/ago	23/ago	24/ago
0-2h			12,26		7,14		6,10	
2-4h		13,21		10,78		13,23		7,11
4-6h			7,40		6,03		4,40	
6-8h		11,40		5,87		4,19		5,79
8-10h			6,95		7,51		6,27	
10-12h		26,98		7,81		8,37		6,18
12-14h		13,1		12,55		22,58		
14-16h	22,69		11,67		9,2		6,32	
16-18h		15,89		15,61		12,93		
18-20h	19,40		10,27		13,87		4,08	
20-22h		10,41		14,92		16,66		
22-24h	18,24		6,28		11,23		4,78	

Tabela III: Dados de MGT (ng m⁻³) obtidos para a campanha de fev/05 em Piracicaba (SP).

	21/2/2005	22/2/2005	23/2/2005	24/2/2005	25/2/2005	26/2/2005	27/2/2005	28/2/2005	1/3/2005	2/3/2005	3/3/2005	4/3/2005
0-2h		30,02		4,4		0,91		5,2		5,29		1,38
2-4h					11,16		28,98		9,15		19,29	
4-6h		1,99		5,46		0,48		4,81		1,38		
6-8h			8,29		2,12		19,8		3,53		6,27	
8-10h		7,59		10,44		12,34		4,33		4,93		2,27
10-12h			18,86		4,45		30,67		0,76		12,53	
12-14h		8,26	11,2		3,05		10,48		4,38		4,34	
14-16		6,68		0,67				6,98		5,72		
16-18h	4,17		3,56		17,24		3,88		1,4		5,2	
18-20h		10,64		4,29		2,04		7,31		0,1		
20-22h	8,58		13,26		4,6				3,43		5,36	
22-24h		5,97		21,03		25,82		17,97		15,37		

Tabela VI: Dados de MPT (pg m^{-3}) obtidos para as campanhas de jun/04, ago/04 e de fev/05 em Piracicaba (SP).

Jun/04	MPT (pg m^{-3})	Ago/04	MPT (pg m^{-3})	Fev/05	MPT (pg m^{-3})
23/6/04		17/8/04	244,68	21/2/05	
24/6/04		18/8/04		22/2/05	187,47
25/6/04	171,22	19/8/04	185,93	23/2/05	149,76
26/6/04		20/8/04		24/2/05	101,38
27/6/04		21/8/04	170,08	25/2/05	
28/6/04	121,67	22/8/04	1444,09	26/2/05	301,42
29/6/04	65,97	23/8/04	130,30	27/2/05	3,01
23/6/04		17/8/04	244,68	1/3/05	244,43
				2/3/05	45,78
				3/3/05	110,97

Tabela V: Concentração de Hg (ng m⁻³) encontradas na área de floresta antes da queimada em Alta Floresta (MT) (2004).

Período de amostragem										
Data	dia					noite				
	coluna	ouro	lã	total	média	coluna	ouro	lã	total	média
28/08	C1					C1	1,22		1,22	1,21
	C2					C2	1,20		1,20	
29/08	C1	2,28		2,28		C1	2,40		2,40	2,59
	C2					C2	2,79		2,79	
30/08	C1	1,97		1,97		C1	0,97		0,97	1,26
	C2					C2	1,56		1,56	
31/08	C1	1,35		1,35	2,27	C1	0,47		0,47	0,43
	C2	3,19		3,19		C2	0,39		0,39	
01/09	C1	2,98	6,12	9,1	10,13	C1	1,63	nd	1,63	2,17
	C2	9,96	1,21	11,17		C2	2,71	nd	2,71	
02/09	C1	6,77	1,26	8,03	6,58	C1	5,23	0,55	5,78	5,1
	C2	5,13	nd	5,13		C2	3,3	0,42	4,42	
03/09	C1	3,30	0,45	3,75	4,84	C1	10,15	1,05	11,2	13,7
	C2	5,9	nd	5,92		C2	14,32	1,89	16,2	
04/09	C1	6,76	1,05	7,81	7,81	C1	5,03	0,65	5,68	5,68
	C2					C2				

C1 = coluna 1; C2 = coluna 2; média = (C1+C2)/2; nd=não detectado

Tabela VI: Concentração de Hg (ng m⁻³) encontradas na área de floresta depois da queimada em Alta Floresta (MT) (2004).

Período de amostragem													
Data	manhã					tarde				noite			
	col	ouro	lã	total	média	ouro	lã	total	média	ouro	lã	total	média
06/09	C1	15,2	78,9	94,1	105,4	17,7	46,7	64,4	69,2	3,59	60,9	64,5	63,6
	C2	20,0	96,8	116,8		17,4	56,7	74,1		1,37	61,3	62,7	
07/09	C1	10,7	-	10,7		8,89	0,71	9,6	14,3	7,5	11,6	19,1	
	C2					9,78	9,16	18,9					
08/09*	C1	13,9	0,94	14,8	34,0								
	C2	36,3	16,9	53,2									

C1 = coluna 1; C2 = coluna 2 média = (C1+C2)/2

Tabela VII: Concentração de Hg (ng m^{-3}) encontradas na área de referência antes da queimada em Alta Floresta (MT) (2004).

Período de amostragem										
Data	dia					noite				
	coluna	ouro	lã	total	média	coluna	ouro	lã	total	média
28/08	C1					C1				
	C2					C2				
29/08	C1					C1	1,68		1,68	2,36
	C2					C2	3,05		3,05	
30/08	C1	2,65		2,65	4,63	C1	1,28		1,28	1,07
	C2	6,61		6,61		C2	0,87		0,87	
31/08	C1	3,76		3,76	5,31	C1	0,58		0,58	
	C2	6,86		6,86		C2				
01/09	C1	1,07	0,07	1,14		C1	1,32	0,16	1,48	1,63
	C2					C2	1,64	0,14	1,78	
02/09	C1	2,89	0,23	3,12	2,38	C1	2,56	0,26	2,82	4,36
	C2	1,41	0,24	1,65		C2	4,21	1,69	5,90	
03/09	C1	8,40	0,62	9,02	5,66	C1	4,81	1,85	6,66	10,1
	C2	1,85	0,46	2,31		C2	13,1	0,55	13,6	
04/09	C1	2,50	0,13	2,63	3,23	C1	4,92	4,14	9,06	10,8
	C2	3,39	0,44	3,83		C2	7,86	4,69	12,5	

C1 = coluna 1; C2 = coluna 2; média = $(C1+C2)/2$ Tabela VIII: Concentração de Hg (ng m^{-3}) encontradas na área de referência depois da queimada em Alta Floresta (MT) (2004).

Período de amostragem													
Data	manhã					tarde				noite			
	col	ouro	lã	total	média	ouro	lã	total	média	ouro	lã	total	média
06/09	C1					39,7	16,2	55,9	92,9	7,19	2,17	9,36	
	C2					115,9	14,1	130					
07/09	C1	21,8	1,58	23,4	26,2	12,7	0	12,7	46,5	7,95	1,81	9,76	8,98
	C2	26,6	2,45	29,1		24,9	55,5	80,4		4,47	3,73	8,21	
08/09*	C1	20,1	5,14	25,3	18,8								
	C2	11,4	1,02	12,4									

C1 = coluna 1; C2 = coluna 2; média = $(C1+C2)/2$

Tabela VIII: Concentração de Hg (ng m^{-3}) encontradas na área de floresta antes da queimada em Alta Floresta(MT) (2005).

Período de amostragem										
Data	dia					noite				
	coluna	ouro	lã	total	média	coluna	ouro	lã	total	média
06/09										
15 m	C1	5,93			4,81	C1				
	C2	3,68				C2				
10 m	C1	4,23			3,56	C1				
	C2	2,90				C2				
5 m	C1	7,11			4,51	C1				
	C2	1,91				C2				
0,3 m	C1	0,00			0,00	C1				
	C2	0,00			4,81	C2				
07/09										
15 m	C1	4,37			7,08	C1	1,17			0,99
	C2	9,79				C2	0,82			
10 m	C1	13,07			13,07	C1	1,82			1,57
	C2					C2	1,32			
5 m	C1	7,50			6,04	C1	3,40			2,87
	C2	4,58				C2	2,33			
0,3 m	C1	0,00			0,00	C1	0,39			0,20
	C2	0,00				C2	0,00			
08/09										
15 m	C1	1,88			2,23	C1				
	C2	2,58				C2				
10 m	C1	7,47			3,91	C1				
	C2	0,36				C2				
5 m	C1	15,09			13,54	C1				
	C2	11,99				C2				
0,3 m	C1	2,37			1,18	C1				0,00
	C2	0,00				C2	0,00			
09/09										
15 m	C1	11,65			8,73	C1	1,12			2,51

	C2	5,80		C2	3,91	
10 m	C1	18,87	31,72	C1		2,22
	C2	44,57		C2	2,22	
5 m	C1	6,01	10,44	C1	1,89	1,89
	C2	14,87		C2		
0,3 m	C1	4,49	7,68	C1	1,24	1,34
	C2	10,86		C2		
10/09						
15 m	C1	1,08	1,68	C1	0,44	1,26
	C2	2,28		C2	2,09	
10 m	C1	1,67	2,96	C1	0,95	1,66
	C2	4,26		C2	2,36	
5 m	C1	4,18	2,77	C1	0,78	0,60
	C2	1,37		C2	0,42	
0,3 m	C1	2,25	1,50	C1	1,83	1,40
	C2	0,75		C2	0,98	
11/09						
15 m	C1	0,72	0,97	C1	0,86	0,87
	C2	1,21		C2	0,88	
10 m	C1	0,00	1,36	C1	0,97	0,83
	C2	2,73		C2	0,69	
5 m	C1	2,46	1,57	C1		0,92
	C2	0,68		C2	0,92	
0,3 m	C1	1,03	1,04	C1	2,98	2,09
	C2	1,06		C2	1,20	
23/09						
15 m	C1			C1	2,51	3,05
	C2			C2	3,59	
10 m	C1			C1	4,44	4,44
	C2			C2		
5 m	C1			C1	2,58	2,69
	C2			C2	2,79	
0,3 m	C1			C1	6,35	7,66
	C2			C2	2,51	3,05

Tabela IX: Concentração de Hg (ng m⁻³) encontradas na área de floresta depois da queimada em Alta Floresta (MT) (2005).

Período de amostragem										
Data	coluna	dia				noite				
		ouro	lã	total	média	coluna	ouro	lã	total	média
24/09	C1									
5 m	C2					C1	52,42	57,33	109,76	84,78
	C2					C2	9,40	50,40	59,80	
25/09										
15 m	C1	1,81	2,0	3,81	3,81	C1	17,07	25,10	42,18	42,18
	C2					C2				
10 m	C1	44,8	4,24	49,04	49,04	C1	20,02	8,03	28,05	28,05
	C2					C2				
5 m	C1	9,73	2,47	12,20	20,05	C1	22,95	0,41	23,36	54,74
	C2	27,90		27,90		C2	24,64	61,58	86,13	
0,3 m	C1					C1				
	C2					C2				
26/09										
15 m	C1	86,16	3,53	89,70	89,70	C1	7,21	0,08	7,30	7,60
	C2					C2	7,41	0,49	7,91	
10 m	C1	36,16	0,14	36,30	48,63	C1	7,33	0,68	8,00	8,62
	C2	60,85	0,11	60,96		C2	9,21	0,03	9,23	
5 m	C1	9,14	0,14	9,31	13,01	C1	10,49	0,10	10,59	10,33
	C2	16,02	0,69	16,71		C2	10,04	0,02	10,06	
0,3 m	C1	19,04		19,04	39,34	C1				
	C2	48,39	11,38	59,77		C2	9,74	0,01	9,75	9,75
27/09										
15 m	C1	11,29		11,29	11,70	C1	1,94	0,60	2,54	2,01
	C2	12,10				C2	1,43	0,04	1,47	
10 m	C1	16,84	0,81	17,65	27,79	C1	0,70	0,29	0,99	1,86
	C2	37,94	37,94			C2	2,86		2,89	
5 m	C1	14,20		14,20	10,89	C1	1,35	1,10	2,45	1,79
	C2	7,58		7,58		C2	1,02	0,11	1,13	
0,3 m	C1	10,65		14,20	10,89	C1	2,69	0,02	2,71	3,27

Continuação da Tabela IX

	C2	13,69	0,07	13,76		C2	3,89	3,89
28/09								
15 m	C1	5,75	0,21	5,96	8,36	C1		
	C2	9,78	0,97	10,75		C2		
10 m	C1	6,63		6,45	11,81	C1		
	C2	15,5	1,63	17,187		C2		
5 m	C1	12,71	1,94	14,65	9,53	C1		
	C2	4,57	4,57			C2		
0,3 m	C1	7,40	0,26	7,66	15,09	C1		
	C2	20,83	1,69	22,52		C2		

C1 = coluna 1; C2 = coluna 2 média = (C1+C2)/2

Tabela X: Concentração de Hg (ng m⁻³) encontradas na área de referência antes da queimada em Alta Floresta(MT) (2005).

Período de amostragem										
dia						noite				
Data	coluna	ouro	lã	total	média	coluna	ouro	lã	total	média
06/09	C1	0,90			0,75	C1				
	C2	0,59				C2				
07/09	C1	1,68			1,65	C1	1,18			0,90
	C2	1,62				C2	0,62			
08/09	C1	1,69			1,77	C1	5,18			3,29
	C2	1,86				C2	1,41			
09/09	C1	3,48			3,11	C1				
	C2	2,74				C2				
10/09	C1	0,91			1,04	C1				
	C2	1,18				C2				
11/09	C1					C1	0,74			0,84
	C2					C2	0,94			
23/09	C1					C1				
	C2					C2				

C1 = coluna 1; C2 = coluna 2; média = (C1+C2)/2

Tabela XI: Concentração de Hg (ng m^{-3}) encontradas na área de referência depois da queimada em Alta Floresta (MT) (2005).

Período de amostragem										
Data	dia					noite				
	coluna	ouro	lã	total	média	coluna	ouro	lã	total	média
24/09	C1					C1	6,18	18,35	24,53	38,58
	C2					C2	4,60	48,04	52,54	
25/09	C1	5,59		5,59	5,96	C1	14,09	2,07	16,16	19,18
	C2	4,35	1,97	6,32		C2	17,75	4,45	22,20	
26/09	C1	21,95	0,19	22,14	19,56	C1				
	C2	16,98		16,98		C2	5,52	0,28	5,80	5,80
27/09	C1	7,68	0,18	7,86	9,16	C1	1,98	0,70	2,68	3,20
	C2	10,51		10,51		C2	1,69	2,03	3,72	
28/09	C1	2,37	0,81	3,18	6,53	C1				
	C2	10,10		10,10		C2				

C1 = coluna 1; C2 = coluna 2; média = $(C1+C2)/2$

Tabela XII: Espécies encontradas na área de floresta em maio/04 em Alta Floresta (MT).

Espécies (Nome popular)	Nome científico	Nº de exemplares
Embaúba	Cecropia spp.	43
Leiteira	Himatanthus obovatus (Müll.Arg.) Woodson	35
Amescla	Trattinnickia burseraefolia (Mart.) Willd.	31
Embaúba Vermelha	Cecropia spp.	22
Canela	Aniba canelilla	18
Quina	Coutarea hexandra	17
Tachi	Triplaris surinamensis	17
Cacaueiro/cacauí	Theobroma speciosum Wild. Ex Spreng.	16
Açaí	Euterpe oleracea Mart	15
Ingá Amarela	Inga nobilis Willd.	13
Sete Pernas	Deconhecida	12
Tucum	Bactris maraja	11
Marfim	Calycophyllum acreanum Ducke	10
Pata de Vaca	Bauhinia rufa (Bong.) Steud	10
Caroba	Schizolobium amazonicum (Huber) Ducke	8
Ingá	Inga spp.	8
Imbira	Deconhecida	6
Angelim Amargo	Vataireopsis speciosa Ducke	5
Guarantã	Aspidosperma carapanauba	5
Inaja	Maximiliana maripa	5
Mamica de Porca	Zanthoxylum acreanum (Krause) J.F.Macbr.	5
Itaúba	Mezilaurus itauba (Meisn.) Taub. ex Mez	4
Laranjinha	Guatteria citriodora Ducke	4
Timburi	Enterolobium maximum Ducke	4
Angelim Pedra	Deconhecida	3
Cedro Rosa	Deconhecida	3
Escorrega macaco	Deconhecida	3
Marupá	Simarouba amara	3
Ata	Rollinia mucosa	2
Cajueiro	Deconhecida	2
Cambará	Deconhecida	2
Morcegueira	Trattinnickia burseraefolia	2
Bacaba	Deconhecida	1
Cacau branco	Deconhecida	1
Canjarana	Deconhecida	1
Cedro	Cedrela odorata L.	1
Flor de Paca	Deconhecida	1
Imbieira	Deconhecida	1
Pau Terra	Qualea paraensis Ducke	1
Peroba	Aspidosperma sp.	1
Pinho Cuiabano	Schizolobium amazonicum (Huber) Ducke	1
Sucupira Amarela	Deconhecida	1
Tauari	Deconhecida	1
Tres Folhas	Deconhecida	1

Tabela XIII: Espécies encontradas na área de floresta em jun/05 em Alta Floresta (MT).

Espécies (Nome popular)	Nome científico	Nº de exemplares
Embaúba	Cecropia spp.	71
Laranjinha	Guatteria citriodora Ducke	57
Amescla	Trattinnickia burseraefolia (Mart.) Willd.	54
Leiteira	Himatanthus obovatus (Müll.Arg.) Woodson	38
Cacaueiro/cacaui	Theobroma speciosum Wild. Ex Spreng.	30
Quina	Coutarea hexandra	21
Ingazeiro	Inga nobilis Willd.	26
Açaí	Euterpe oleracea Mart	20
Jambo	Eugenia malaccensis	17
Pata de Vaca	Bauhinia rufa (Bong.) Steud	14
Sete Pernas	Desconhecido	10
Tucum	Bactris maraja	10
Angelim Amargo	Vataireopsis speciosa Ducke	7
Taxi	Triplaris surinamensis	7
Caroba	Schizolobium amazonicum (Huber) Ducke	7
Três Folhas	Desconhecido	7
Marfim	Calycophyllum acreanum Ducke	6
Najá	Maximiliana maripa (Aubl.) Drude	6
Canelão	Styrax camporum Pohl	5
Cedro	Cedrela odorata L.	4
Mamica de Porca	Zanthoxylum acreanum (Krause) J.F.Macbr.	4
	Guarea macrophylla subsp. spicaeflora	
Marinheiro	(A.Juss.) Penn.	4
Mulungu	Erythrina dominguezii Hassl.	4
Carrapateiro	Desconhecido	3
Mijoleiro	desconhecida	3
Pau Terra	Qualea paraensis Ducke	3
Perna de Velho	Desconhecido	3
Cipó	Desconhecido	2
Flor de Paca	Desconhecido	2
Folhão	Desconhecido	2
	Aspidosperma spruceanum Benth. ex	
Guatambú	Müll.Arg.	2
Itaúba	Mezilaurus itauba (Meisn.) Taub. ex Mez	2
Maracatiara	Astronium lecontei Ducke	2
Orelinha	Desconhecido	2
Paineira	Ceiba burchelli K.Schum.	2
Peroba	Apidosperma sp.	2
Pinho Cuiabano	Schizolobium amazonicum (Huber) Ducke	2
Inharé	Pouteria sp.	2
Araticum de Anta	Desconhecido	1
Cajueiro	Anacardium occidentale L.	1
	Tachigali rugosa (Mart. ex Benth.) Zaruchi	
Carvoeiro	& Pipoly	1
Champanha	Dipteryx odorata (Aubl.) Willd	1
Coração de Negro	Peltogyne confertiflora (Hayne) Benth.	1
Curupicá	Desconhecido	1

Continuação da Tabela XIII

Guarantã	Aspidosperma carapanauba	1
Ipê	Enterolobium maximum Ducke	1
Jatobá	Hymenaea oblongifolia Huber	1
Jequitiba	Desconhecido	1
Louro	Desconhecido	1
Marupá	Jacaranda copaia (Aubl.) D.Don	1
Paineira Barriguda	Ceiba samauma K.Schum.	1
Rosadinha	Pouteria anomala (Pires) T.D.Penn	1
Seringueira Folha Comprida	Hevea lutea (Benth.) Müll.Arg.	1
Timburi	Enterolobium maximum Ducke	1
Sem Identificação	-	92