

GABRIEL GARCIA

Contribuição da deposição atmosférica seca de compostos nitrogenados na disponibilização de nutrientes e na indução do fenômeno de eutrofização em reservatório localizado no interior do estado de São Paulo.

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara


2013

GABRIEL GARCIA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 20 de setembro de 2013.

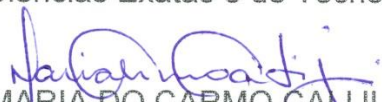
BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara




Dr. ANTONIO APARECIDO MOZETO  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar / São Carlos



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIA DO CARMO CALIJURI  
Escola de Engenharia de São Carlos / USP / São Carlos



Prof. Dr. MARCELO LUIZ MARTINS POMPÊO  
Instituto de Biociências / USP / São Paulo



Prof. Dr. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO  
Instituto de Química / UFF / Niterói

## DADOS CURRICULARES

### I. Dados Pessoais

**Nome:** Gabriel Garcia

**Nacionalidade:** Brasileiro

**Naturalidade:** São Paulo-SP

**Data de nascimento:** 08/11/1985

**Endereços eletrônicos:** gabrielg@iq.unesp.br

gabrielggh@bol.com.br

bravio.ciencia@gmail.com

**Currículo Lattes:** <http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4282473T5>

### II. Formação Acadêmica

#### Doutorado em Química

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química-UNESP, Araraquara.

Tese: Contribuição da deposição atmosférica seca de compostos nitrogenados na disponibilização de nutrientes e na indução do fenômeno de eutrofização em reservatório localizado no interior do estado de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso.

Início: 08/2009.

Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Química Analítica / Especialidade: Análise de Traços e Química Ambiental.

#### Mestrado em Química

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química-UNESP, Araraquara.

Dissertação: Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso.

Início: 03/2007.

Término: 04/2009.

Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Química Analítica / Especialidade: Análise de Traços e Química Ambiental.

#### Bacharelado em Química Tecnológica

Instituto de Química-UNESP, Araraquara.

Monografia: Desenvolvimento de amostrador passivo para determinação de ozônio.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso.

Início: 03/2003.

**Término:** 11/2006.

### **III. Atividades exercidas no Instituto de Química-UNESP**

#### **Experiências Didáticas**

##### **Bolsista didático.**

Programa destinado a doutorandos para atuação como docente corresponsável por disciplinas de cursos de graduação.

Disciplina: Química Analítica Quantitativa.

Períodos: 08/2011 – 11/2011 (Ministrada para curso de Licenciatura em Química)  
03/2011 – 06/2011 (Ministrada para curso de Bacharelado em Química)

##### **Estagiário docente.**

Disciplina: Química Analítica Quantitativa.

Períodos: 03/2008 – 06/2008 (Ministrada para curso de Bacharelado em Química)

#### **Representação discente em órgãos colegiados**

Representante discente suplente no Conselho do Programa de Pós-Graduação em Química.

Período: 10/2011 - 09/2012

Representante discente titular no Conselho do Programa de Pós-Graduação em Química. Período: 10/2010 - 09/2011

Representante discente titular no Conselho do Programa de Pós-Graduação em Química.

Período: 10/2009 - 09/2010

Representante discente titular da Comissão Permanente de Pesquisa.

Período: 10/2007 - 09/2008

### **IV. Artigos científicos**

**5. GARCIA, G.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.** A new and simple visual technique based on indigo dye for determination of ozone in ambient air. *Water, Air and Soil Pollution (Print)*, **2013**. (Submetido)

**4. GARCIA, G.** Atuação de bolsistas didáticos no Instituto de Química-UNESP, campus de Araraquara: características e implicações acadêmicas deste modelo de prática docente para pós-graduandos. *Educação: Teoria e Prática (Online)*, **2013**. (no Prelo)

**3. GARCIA, G.;** SANTOS, O. A. M.; CARDOSO, A. A. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. Química Nova (Impresso), **2013**. (no Prelo)

**2. FELIX, E. P.;** PASSARETTI FILHO, J.; **GARCIA, G.;** CARDOSO, A. A. A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. Microchemical Journal (Print), v. 99, p. 530-534, **2011**.

**1. GARCIA, G.;** ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. Journal of Environmental Monitoring (Print), v. 12, p. 1325-1329, **2010**.

#### **V. Trabalhos apresentados em congresso**

**14. DIAS, P. R.;** **GARCIA, G.;** CARDOSO, A. A. Determinação de fósforo solúvel e total em aerossol atmosférico da região de Araraquara-SP. 17º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). Resumo aceito. Outubro de **2013**.

**13. GARCIA, G.;** CARDOSO, A. A. Contribuição da deposição atmosférica seca no aporte de macronutrientes e na indução de eutrofização em ecossistema lântico.

36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2013**.

Apresentação: Oral.

Local: Águas de Lindóia-SP.

**12. GARCIA, G.;** ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Método de determinação visual de ozônio troposférico combinando amostrador passivo e análise de imagens digitais.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2012**.

Apresentação: Painel.

Local: Águas de Lindóia-SP.

**11. GARCIA, G.;** ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Deposição atmosférica seca de macronutrientes como potencial modificador da qualidade de corpos de água.

5º Congresso Iberoamericano de Química Analítica. **2012**.

Apresentação: Painel.

**10. GARCIA, G.;** ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Contribuição da deposição atmosférica de macronutrientes como potencial modificador da qualidade de corpos de água.

6º Encontro Nacional de Química Ambiental. **2012**.

Apresentação: Painel.

Local: Londrina-PR

**9. GARCIA, G.** Pós-Deglutição: jogo de tabuleiro lúdico-reflexivo sobre a pós-graduação e sua aplicação a pós-graduandos em química.

Mostra Nacional de Divulgação Científica da Associação Nacional de Pós-Graduandos (ANPG). **2012.**

Apresentação: Oral.

Local: Rio de Janeiro-RJ.

**8. GARCIA, G.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.** Contribuição da atmosfera no aumento da disponibilidade de macronutrientes que levam a eutrofização de águas interiores.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2011.**

Apresentação: Painel.

Local: Florianópolis-SC.

**7. GARCIA, G.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.** MEASUREMENTS OF MACRONUTRIENT DEPOSITION IN AREA OF ETHANOL PRODUCTION (BRAZIL).

16th European Conference on Analytical Chemistry. **2011.**

Apresentação: Painel.

Local: Belgrado, Sérvia.

**6. CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G.; PASSARETTI FLHO, J.; GARCIA, G.** Construção e calibração de amostrador passivo utilizando a técnica de fluorescência.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2010.**

Apresentação: Painel.

Local: Águas de Lindóia-SP.

**5. GARCIA, G.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.** O efeito da deposição de espécies químicas nitrogenadas atmosféricas como potencial modificador da qualidade de águas superficiais e solos naturais.

I Simpósio do Meio Ambiente e Sustentabilidade da Unesp. **2010.**

Apresentação: Painel.

Local: São Paulo-SP.

**4. CARDOSO, A. A.; GARCIA, G.** Reação de ozonólise do índigo: nova proposta de mecanismo de reação para formação de composto fluorescente.

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2009.**

Apresentação: Oral.

Local: Fortaleza-CE.

**3. GARCIA, G.;** CARDOSO, A. A. Construção e calibração de amostrador passivo para monitoramento de ozônio troposférico na cidade de Araraquara.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2008**.

Apresentação: Painel.

Local: Águas de Lindóia-SP.

**2. GARCIA, G.;** CARDOSO, A. A. Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico.

14º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA). **2007**.

Apresentação: Painel.

Local: João Pessoa-PB.

**1. GARCIA, G.;** CECOTTI, C.; CARDOSO, A. A. Proposta de construção de câmara para geração de padrão de ozônio para calibração de amostrador passivo.

29ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. **2006**.

Apresentação: Painel.

Local: Águas de Lindóia-SP.

## **VI. Outras produções**

**5. ALISSON, E. CARDOSO, A. A.;** **GARCIA, G.** Sensor químico indica concentração de ozônio no ambiente. **2013**.

Participação: Divulgação do método visual de determinação de ozônio.

5.1. Meio de divulgação: Matéria da revista **EXAME**.

Link: <http://exame.abril.com.br/ciencia/noticias/sensor-quimico-indica-concentracao-de-ozonio-no-ambiente>

5.2. Meio de divulgação: Matéria da **Agência FAPESP**.

Link: <http://agencia.fapesp.br/17537>

**4. CRISTINO, L. G.;** CARDOSO, A. A.; **GARCIA, G.** 30 tons de azul. **2013**.

Participação: Entrevista para divulgação do método visual de determinação de ozônio.

Meio de divulgação: Matéria da revista **Unesp Ciência**.

Link: [http://www.unesp.br/aci\\_ses/revista\\_unespciencia/acervo/41/quem-diria](http://www.unesp.br/aci_ses/revista_unespciencia/acervo/41/quem-diria)

**3. GARCIA, G.** Saiba como foi a Mostra Nacional de Divulgação Científica. **2012.**

Participação: Comentário de divulgação do jogo de tabuleiro Pós-Deglutição.

Meio de divulgação: Página da ANPG. Matéria sobre mostra científica.

Link: [http://www.anpg.org.br/gera\\_noticia.php?codigo=1450&tipo=1](http://www.anpg.org.br/gera_noticia.php?codigo=1450&tipo=1)

**2. GARCIA, G.** Mostra Nacional de Divulgação Científica. **2012.**

Participação: Comentário de divulgação da Mostra nacional de divulgação científica da ANPG.

Meio de divulgação: Canal da ANPG no YouTube. Matéria sobre mostra científica.

Link: [http://www.youtube.com/watch?v=Z3Jv\\_rsNJyA](http://www.youtube.com/watch?v=Z3Jv_rsNJyA)

**1. GARCIA, G.; SILVA, L. C. da; CARDOSO, A. A.** Qualidade do ar em Araraquara. **2011.**

Participação: Comentário sobre poluição do ar por ozônio.

Meio de divulgação: Reportagem para programa de telejornal da emissora EPTV-Globo.

Link: <http://www.youtube.com/watch?v=-AS-UpeJVs>

## **VII. Organização de evento**

**1. PULCINELLI, S. H.; SILVA, D. H. S.; GARCIA, G.; PETRUCI, J. F. S.** Encontro de Pós-Graduação em Química do Interior Paulista. **2012.**

Local: Instituto de Química, Araraquara-SP.



## **AGRADECIMENTOS**

Arnaldo Alves Cardoso

Antônio Aparecido Mozeto

Marcelo Luiz Martins Pompêo

Maria do Carmo Calijuri

William Zamboni de Mello

Clube Náutico de Araraquara

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP

Instituto de Química – UNESP, campus de Araraquara

## RESUMO

Nos últimos anos, a manutenção de condições adequadas à vida no planeta tem sido colocada sob ameaça de uma série de impactos ambientais induzidos ou intensificados pela ação do homem. Boa parte deles se origina a partir do excesso de nitrogênio no ambiente, condição fortemente associada às bases estruturais de subsistência da humanidade: produção de alimento e de energia. A compreensão desta relação multifacetada entre subsistência humana e impactos ambientais é requisito primordial ao êxito nas questões mais prementes na preservação do ecossistema Terrestre. Neste sentido, e partindo de uma visão geral, este trabalho se fundamentou no panorama atual da relação do nitrogênio com a vida e procurou contribuir para o avanço do conhecimento acerca dos impactos da ação humana nesta relação, especificamente no que diz respeito ao papel da atmosfera na dispersão e disponibilização de nitrogênio para ecossistemas aquáticos. O trabalho teve como objetivos avaliar quantitativamente a contribuição da deposição atmosférica seca no aporte total de espécies químicas solúveis de nutrientes, especialmente compostos de nitrogênio, para um reservatório e avaliar seu potencial de indução do fenômeno de eutrofização deste ecossistema, localizado no interior do Estado de São Paulo, na região de Araraquara, sob influência das características climáticas e agrícolas peculiares à região. Inicialmente, foram identificadas as principais (ou mais significativas) fontes de nutrientes para o reservatório e então foi estabelecido um modelo conceitual de fluxos de aporte de nutrientes para o ecossistema estudado, a partir do qual se fundamentaram todas as abordagens experimentais e as interpretações dos resultados. A disponibilização dos macronutrientes nitrogênio e enxofre para a coluna de água tem como principais fontes, em ordem decrescente, a entrada de água do reservatório pelo ribeirão Anhumas, a deposição atmosférica seca e, por fim, o sedimento do corpo hídrico. Neste balanço, o papel da atmosfera (por deposição seca) se mostrou relevante, especialmente na situação sazonal de seca, quando sua contribuição pode chegar a praticamente 20% do aporte total de espécies químicas solúveis destes nutrientes. Já o aporte de fósforo ocorre principalmente a partir do sedimento, como fosfato, tendo possivelmente a deposição atmosférica como segunda fonte mais relevante, cuja contribuição foi de aproximadamente 12% na disponibilização deste macronutriente. O efeito indutor de eutrofização foi avaliado pelo monitoramento de indicadores de biomassa algal (clorofila-a e, principalmente turbidez na superfície) e avaliação estatística de correlações da turbidez com os fluxos de nutrientes determinados. Observou-se que os indicadores apresentam tendência de aumento de seus valores no período de seca, quando a deposição atmosférica é maior, e as correlações estatísticas mostraram que a deposição atmosférica de macronutrientes foi o principal fenômeno associado à turbidez no reservatório e, possivelmente, à clorofila-a. Embora a relação entre disponibilização de nutrientes e produção primária neste ecossistema se dê através de um complexo mecanismo, que possivelmente permanece ainda inconclusivo, certamente é possível associar significativamente o aumento de fertilidade no ecossistema ao aporte atmosférico por deposição seca.

**Palavras-chave:** Deposição atmosférica seca. Nitrogênio. Macronutrientes. Produção primária.

## ABSTRACT

During the last few years, the maintenance of conditions suitable for life on the planet has been placed under threat of a series of phenomena of environmental imbalance, induced or enhanced by anthropogenic activities. Most of them originate from the excess nitrogen in the environment, a condition strongly linked to the structural bases of mankind subsistence: food and energy production. The understanding of this multifaceted relationship between human livelihoods and environmental imbalances is the prime requirement for success in the most pressing issues in the preservation of the Earth's ecosystem. Thus, this research was based on the relationship between nitrogen, biosphere and environment, and sought to contribute to the advancement of knowledge about the impacts of human action in this relationship, specifically with regard to the role of the atmosphere dispersion and availability of nitrogen to aquatic ecosystems. The study aimed at evaluating quantitatively the contribution of dry atmospheric deposition on total intake of soluble chemical species of nutrients, especially nitrogen compounds, into a reservoir and evaluate its potential to induce the phenomenon of eutrophication of this ecosystem, located in the countryside of the State of São Paulo, in Araraquara city region, under the influence of climatic and agricultural peculiar to the region. Initially, were identified the main (or most significant) sources of nutrients to the reservoir and then established a conceptual model of nutrient fluxes to the ecosystem studied, from which were based all experimental approaches and results interpretations. The availability of the macronutrients nitrogen and sulfur to the water column's main sources, in descending order, the entry of water from the reservoir by Anhumas, the dry atmospheric deposition, and finally, the sediment of the water body. In this balance, the role of the atmosphere (by dry deposition) was also relevant, especially in the situation of seasonal drought when their contribution can reach almost 20% of the total intake of soluble chemical species of these nutrients. The contribution of phosphorus occurs mainly from the sediment, as phosphate, and atmospheric deposition the second most significant source, whose contribution on the availability of this macronutrient was approximately 12%. The atmospheric deposition inducing effect of eutrophication was evaluated by monitoring indicators of algal biomass (chlorophyll and, mainly, turbidity on the surface) and statistical evaluation of correlations with turbidity fluxes of macronutrients. It was observed that the indicators showed an increasing trend during the dry period, when the atmospheric deposition has maximum values. Statistical correlations showed that atmospheric deposition was the primary phenomenon associated with turbidity of the reservoir, and possibly with chlorophyll. Although the relationship between nutrient availability and primary production in this ecosystem occurs through a complex mechanism, which possibly remains inconclusive, it is certainly possible to significantly associate increased fertility in the ecosystem to the atmospheric contribution by dry deposition.

**Key-words:** Atmospheric dry deposition. Nitrogen. Macronutrients. Primary productivity.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Modelo esquemático da conversão cíclica do nitrogênio mediada por microrganismos (ciclo biogeoquímico do nitrogênio), dividida em três etapas: fixação, nitrificação e desnitrificação. .... 22
- Figura 2** - Modelo esquemático para o mecanismo foto estacionário envolvendo  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$  proposto por Leighton, no qual M é uma molécula que absorve energia emitida pela reação. .... 24
- Figura 3** - Esquema representativo do conjunto de mecanismos de conversão e dispersão de nitrogênio no ambiente e sua relação com as atividades humanas, definido como cascata do nitrogênio. .... 31
- Figura 4** - Etapas de produção, consumo e decomposição e processos de ciclagem de nutrientes relacionados ao metabolismo de ecossistemas aquáticos. .... 36
- Figura 5** - Representação gráfica das alterações nas condições de fósforo disponível, produção primária, oxigênio dissolvido e biodiversidade com o avanço do fenômeno de eutrofização em ecossistemas aquáticos. .... 38
- Figura 6** - Gráfico de dados médios mensais de precipitação acumulada (mm) e temperatura do ar ( $^{\circ}\text{C}$ ) para a cidade de Araraquara, cujo clima é tropical úmido, Aw na classificação de Koeppen.<sup>48</sup> .... 42
- Figura 7** - Gráfico do número mensal de focos de incêndio no estado de São Paulo observados por satélite nos anos de 2002, 2006, 2009 e 2012.<sup>60</sup> .... 43
- Figura 8** - Imagem de satélite do reservatório estudado. Área 1: região da propriedade particular do Clube Náutico onde não há cultivo agrícola; Área 2: região onde a cobertura vegetal nativa das margens do reservatório foi preservada. .... 48
- Figura 9** - Modelo conceitual de aporte de nutrientes para o reservatório. Os aportes considerados foram: aporte pela água de alimentação na entrada do reservatório (Fe); por deposição atmosférica seca (Fds); a partir da água intersticial do sedimento (Fais); a partir de águas subterrâneas (Fsub); por deposição úmida (Fdu) e por escoamento superficial pelas margens do reservatório (Fsup). Aportes representados por setas de cor preta foram efetivamente avaliados por análises ambientais, e aqueles representados por setas de cor cinza não foram avaliados por análises experimentais e tiveram a precipitação acumulada (Dp) considerada como indicador. .... 49
- Figura 10** - Pontos de coleta indicados em imagem de satélite do reservatório estudado. L1: local de coleta de água do ribeirão Anhumas, próximo à entrada de água do reservatório; L2: coleta de água do reservatório em três pontos distribuídos ao longo de um píer de pesca que atravessa quase toda a largura do reservatório; L3: local de coleta de aerossol atmosférico; L4: local de coleta do testemunho de sedimento; L5 e L6: locais de coleta de água subterrânea a partir poços artesianos. .... 51
- Figura 11** - Contribuição percentual da carga Fe média de cada espécie iônica em relação à carga total de aporte de nutrientes solúveis pela entrada de água do reservatório. .... 61
- Figura 12** - Cargas (Fe) de aporte de espécies catiônicas pela entrada de água do reservatório, dissolvidas na água no ribeirão Anhumas. .... 62

<b>Figura 13</b> - Cargas (Fe) de aporte de espécies aniônicas pela entrada de água do reservatório, dissolvidas na água no ribeirão Anhumas .....	62
<b>Figura 14</b> - Fluxos (Fds) de aporte de espécies catiônicas por deposição atmosférica seca sobre a superfície do reservatório. ....	65
<b>Figura 15</b> - Fluxos (Fds) de aporte de espécies aniônicas por deposição atmosférica seca sobre a superfície do reservatório. ....	66
<b>Figura 16</b> - Contribuição percentual do fluxo Fds médio de cada espécie iônica no aporte de nutrientes solúveis por deposição atmosférica seca. ....	67
<b>Figura 17</b> - Concentrações de fósforo solúvel (P-solúvel) e fósforo insolúvel (P-insolúvel) em aerossol atmosférico ( $\text{ng m}^{-3}$ ). Fósforo insolúvel foi calculado pela subtração das concentrações de fósforo total e de fósforo solúvel. ....	68
<b>Figura 18</b> - Perfis de concentração de espécies catiônicas ao longo da profundidade do sedimento. ....	70
<b>Figura 19</b> - Perfis de concentração de espécies aniônicas ao longo da profundidade do sedimento. ....	71
<b>Figura 20</b> - Contribuição percentual dos fluxos Fais evasivos de cada espécie no aporte de nutrientes solúveis a partir do sedimento. ....	72
<b>Figura 21</b> - Contribuições percentuais médias dos fluxos Fe (C Fe) e Fds (C Fds) no aporte de nutrientes para o reservatório. ....	76
<b>Figura 22</b> - Contribuições percentuais dos fluxos Fe (C Fe) e Fds (C Fds) de sulfato para o reservatório em cada coleta. ....	77
<b>Figura 23</b> - Contribuições percentuais dos fluxos Fe (C Fe) e Fds (C Fds) de nitrato para o reservatório em cada coleta. ....	77
<b>Figura 24</b> - Contribuições percentuais médias dos fluxos Fais (C Fais) e Fds (C Fds) no aporte de nutrientes para o reservatório. ....	78
<b>Figura 25</b> - Resultados de turbidez da água na superfície do reservatório e no ribeirão Anhumas (ntu) e de concentração clorofila-a na superfície do reservatório ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ao longo de todo o trabalho. ....	85
<b>Figura 26</b> - Dados de precipitação acumulada (mm) no intervalo entre cada coleta. ....	85
<b>Figura 27</b> - Resultados normalizados de turbidez e concentração clorofila-a da água na superfície do reservatório, massa de amônio depositada sobre o reservatório e precipitação acumulada. ....	90
<b>Figura 28</b> - Representação dos mecanismos interferentes na produção primária do ecossistema. (1 <sup>a</sup> ): deposição atmosférica de espécies iônicas de nitrogênio, fósforo e enxofre e sua associação com a produção primária em suspensão e com a turbidez do ecossistema; (1 <sup>b</sup> ): deposição atmosférica de fósforo insolúvel presente em aerossol e sua associação com a turbidez do ecossistema pela presença deste material em suspensão na coluna de água; (2): solubilização do fósforo insolúvel depositado por alterações de pH e potencial redox, e sua associação com a produção primária em suspensão e com a turbidez do ecossistema; (3): processo físico de sedimentação do material insolúvel previamente depositado; (4): solubilização e disponibilização de fósforo para a coluna de água a partir do sedimento e com a produção primária em suspensão e sua associação com a turbidez do	

ecossistema; (5): solubilização e disponibilização de fósforo no sedimento para produtores primários enraizados (macrófitas aquáticas). ..... 95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Elementos considerados macro e micronutrientes na nutrição vegetal. (adaptado de Manahan). <sup>3</sup> .....	20
<b>Tabela 2</b> - Reações, fenômenos físicos e fenômenos ambientais nos quais estão envolvidos os compostos de nitrogênio reativo (N <sub>2</sub> O, NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> ) na atmosfera.....	26
<b>Tabela 3</b> - Fenômenos atmosféricos naturais em que estão envolvidos gases nitrogenados e os efeitos causados pela intensificação da emissão de nitrogênio pelas atividades antrópicas. ....	33
<b>Tabela 4</b> - Tabela dos processos de interferência nas condições ideais ao ecossistema Terrestre definidos por Rockström e colaboradores e as respectivas contribuições dos compostos reativos de nitrogênio em excesso no ambiente.....	34
<b>Tabela 5</b> - Método de classificação de estado trófico de reservatórios empregado atualmente pela CETESB, considerando os indicadores profundidade do disco de Secci (S), concentração de fósforo total (P) e concentração de clorofila a (CL). ....	40
<b>Tabela 6</b> - Faixa de tamanho de partícula de aerossol em cada estrato coletado pelo equipamento.....	52
<b>Tabela 7</b> - Figuras de mérito dos métodos analíticos para determinação de espécies iônicas por cromatografia de troca de íons em equipamento DX-120 nas configurações descritas.....	54
<b>Tabela 8</b> - Figuras de mérito dos métodos analíticos para determinação de espécies iônicas por cromatografia de troca de íons em equipamento IC-5000 nas configurações descritas.....	55
<b>Tabela 9</b> - Concentrações das espécies iônicas no ribeirão Anhumas próximo à entrada de água do reservatório (mg L <sup>-1</sup> ); - = abaixo do limite de quantificação. ....	60
<b>Tabela 10</b> - Fluxos de aporte das espécies iônicas pela entrada de água do reservatório, Fe (g h <sup>-1</sup> ). Act./For. = acetato e formiato; - = abaixo do limite de quantificação.....	61
<b>Tabela 11</b> - Velocidades de deposição média (cm s <sup>-1</sup> ) de cada faixa de tamanho de partícula coletada. ....	63
<b>Tabela 12</b> - Concentração das espécies iônicas em cada faixa de tamanho de partícula. E: extratos; *: abaixo do limite de detecção. ....	64
<b>Tabela 13</b> - Fluxos Fds de cada espécie iônica em cada faixa de tamanho de partícula. E: extratos; T: fluxo total. *: abaixo do limite de detecção. ....	64
<b>Tabela 14</b> - Fluxos Fds totais (g h <sup>-1</sup> ) em cada de coleta. *: abaixo do limite de detecção. ....	65
<b>Tabela 15</b> - Resultados de concentração de fósforo solúvel (na forma de fosfato), de fósforo total e de porcentagem de solubilidade de fósforo em aerossol da região de Araraquara. *: Valores estimados, 50% do LQ. ....	68
<b>Tabela 16</b> - Concentrações (mg L <sup>-1</sup> ) de espécies iônicas em amostras de testemunho de sedimento. Z: profundidade (cm); Int. = interface sedimento-coluna de água; *: abaixo do limite de detecção. ....	70

<b>Tabela 17</b> - Dados e resultados envolvidos no cálculo dos fluxos evasivos de nutrientes para a coluna de água a partir do sedimento. $C_0$ = concentração na interface sedimento-coluna de água; C máx. = concentração máxima encontrada ao longo do sedimento; dZ = profundidade na qual foi encontrada a concentração máxima. ....	72
<b>Tabela 18</b> - Dados e resultados envolvidos no cálculo dos fluxos invasivos de nutrientes para o sedimento a partir da coluna de água ( $F_i$ ). $C_0$ = concentração na interface sedimento-coluna de água; C máx. = concentração máxima encontrada ao longo do sedimento; dZ = profundidade na qual foi encontrada a concentração máxima. ....	72
<b>Tabela 19</b> - Concentrações das espécies catiônicas em amostras de água subterrânea ( $\text{mg L}^{-1}$ ). * = abaixo do limite de detecção. ....	73
<b>Tabela 20</b> - Concentrações das espécies aniônicas em amostras de água subterrânea ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Ace./Form. = acetato e formiato; * = abaixo do limite de detecção; - = abaixo do limite de quantificação. ....	73
<b>Tabela 21</b> - Resultados de contribuição percentual da deposição atmosférica seca (C Fds) em comparação com fluxo de aporte de nutrientes pela entrada de água do reservatório (Fe), calculados pela equação 23. ....	75
<b>Tabela 22</b> - Dados envolvidos e resultados do cálculo da contribuição percentual da deposição atmosférica seca (C Fds) em comparação com fluxo evasivos de nutrientes a partir água intersticial do sedimento (Fais), calculados pela equação 24. ....	78
<b>Tabela 23</b> - Massa de aporte pelo fluxo Fe (M Fe, toneladas) ao longo do trabalho. ....	82
<b>Tabela 24</b> - Massa de aporte de espécies catiônicas pelo fluxo Fds (M Fds, Kg) ao longo do trabalho. *: abaixo do limite de detecção. ....	83
<b>Tabela 25</b> - Massa de aporte de espécies aniônicas pelo fluxo Fds (M Fds, Kg) ao longo do trabalho. *: abaixo do limite de detecção. ....	84
<b>Tabela 26</b> - Resultados do monitoramento de indicadores considerados: concentração de clorofila-a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), turbidez (ntu) e precipitação acumulada (mm). - : não determinada. ....	85
<b>Tabela 27</b> - Concentrações de espécies iônicas na água da superfície do reservatório. *: abaixo do limite de detecção; -: abaixo do limite de quantificação. ....	87
<b>Tabela 28</b> - Correlações estatísticas de turbidez do reservatório e no ribeirão Anhumas com precipitação acumulada e com as massas de aporte de cada espécie iônica a partir dos fluxos Fds e Fe. ....	88



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Distribuição do nitrogênio no ambiente e sua relação com as formas de vida .....</b>	<b>20</b>
1.1.1 Compostos reativos de nitrogênio na atmosfera.....	22
<b>1.2 Interferência humana na disponibilidade de nitrogênio no ambiente e panorama atual de estresse ambiental mundial .....</b>	<b>26</b>
<b>1.3 A relação do nitrogênio com os ecossistemas aquáticos.....</b>	<b>35</b>
<b>1.4 Nitrogênio ambiental no interior do estado de São Paulo .....</b>	<b>40</b>
1.4.1 Considerações sobre fontes de emissão e composição de aerossol atmosférico .....	44
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>46</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Identificação das fontes principais e definição de modelo conceitual de fluxos de aporte de nutrientes.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2 Materiais e métodos.....</b>	<b>50</b>
3.2.1 Locais de coleta de amostras .....	50
3.2.2 Análise de espécies iônicas de nutrientes em aerossol, água e sedimento .....	51
3.2.2.1 Procedimentos de coleta e armazenamento de amostras .....	51
3.2.2.2 Tratamento de amostras.....	53
3.2.2.3 Métodos de determinação.....	53
3.2.3 Análise de fósforo total em aerossol atmosférico.....	55
3.2.3.1 Procedimentos de coleta e armazenamento de amostras .....	55
3.2.3.2 Tratamento de amostras.....	55
3.2.4.3 Método de determinação .....	56
3.2.4 Análise de parâmetros de qualidade da água, determinação de vazão e de precipitação acumulada.....	56
3.2.4.1 Clorofila-a.....	56
3.2.4.2 Turbidez.....	57
3.2.4.3 Vazão do reservatório.....	58

3.2.4.4 Precipitação acumulada .....	59
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1 Fluxo de aporte de nutrientes pela entrada de água do reservatório (Fe) .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2 Fluxo de aporte de nutrientes por deposição atmosférica seca (Fds) .....</b>	<b>63</b>
4.2.1 Estudo sobre fósforo total em aerossol.....	67
<b>4.3 Fluxo de aporte de nutrientes a partir da água intersticial do sedimento (Fais).....</b>	<b>69</b>
<b>4.4 Fluxo de aporte de nutrientes a partir de água subterrânea (Fsub).....</b>	<b>73</b>
<b>4.5 Contribuição da deposição atmosférica seca (Fds) no aporte total de nutrientes .....</b>	<b>74</b>
4.5.1 Contribuição da deposição atmosférica seca (Fds) no aporte de nutrientes em comparação com entrada de água do reservatório (Fe) .....	75
4.5.2 Contribuição da deposição atmosférica seca (Fds) no aporte de nutrientes em comparação com água intersticial do sedimento (Fais).....	78
<b>4.6 O efeito da disponibilização de nutrientes na indução do fenômeno de eutrofização no reservatório estudado.....</b>	<b>80</b>
4.6.1 Considerações sobre disponibilização de nutrientes e indicadores de biomassa algal....	80
4.6.2 Identificação de nutrientes potencialmente limitantes da produção primária .....	86
4.6.3 Avaliações estatísticas sobre a associação entre disponibilização de nutrientes e indicadores de biomassa algal .....	87
4.6.3.1 Interpretação dos resultados de concentração de clorofila-a .....	90
4.6.3.2 Avaliações a respeito da concentração de fósforo em aerossol.....	92
4.6.4 Considerações finais .....	93
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A – Resultados completos de concentração iônica e fluxos de deposição em cada faixa de tamanho de partícula .....</b>	<b>104</b>
<b>APÊNDICE B – Identificação de fontes de emissão e possível composição de fósforo total atmosférico .....</b>	<b>111</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A relação conflituosa entre existência humana e preservação ambiental entrou em exaustiva evidência nas últimas décadas em decorrência do avanço do conhecimento neste campo da ciência e da intensificação de debates a este respeito em esferas políticas. Não obstante, conceitos como mudança climática, aquecimento global, pegada de carbono e desenvolvimento sustentável se popularizaram rapidamente. No entanto, sociedade civil, órgãos de imprensa e mesmo lideranças políticas ainda falham em atribuir quase unicamente a extensão dos impactos ambientais da ação do homem à química do elemento carbono. Esta compreensão apenas parcial tem sido um dos elementos principais (somada a entraves econômicos) de oposição a ações efetivas de redução destes impactos e à adoção de um modelo de desenvolvimento verdadeiramente sustentável. Cabe à ciência, portanto, não apenas a responsabilidade de prover avanço do conhecimento, mas, se possível, também de intervir nestes mecanismos de decisão política.

Recentemente, Rockström e colaboradores trouxeram à luz uma das mais abrangentes interpretações dos processos de interferência humana em diferentes fenômenos ambientais globais.<sup>1</sup> A manutenção da vida no planeta está sob ameaça de uma série de impactos ambientais, induzidos ou intensificados pela ação do homem, muitos deles ainda distantes do domínio público sobre o tema, como acidificação de oceanos, perda de biodiversidade, interferência na emissão e formação de aerossóis atmosféricos, entre outros. Interessantemente, a análise criteriosa dos mecanismos originários destes fenômenos deixa claro que as propriedades químicas dos compostos de nitrogênio, bem como suas reações e distribuição no ambiente, são os mais relevantes pilares da agressão ambiental tão comentada.

Portanto, os esforços da ciência devem concentrar-se nos diversos âmbitos da química do nitrogênio no ambiente para que um modelo de sustentabilidade mais sólido possa ser definido. Este é um enorme desafio, já que o nitrogênio ambiental tem uma relação muito próxima com as bases estruturais de subsistência da humanidade: produção de alimento e de energia. Esta relação se estabeleceu na origem das civilizações e perdura até hoje, de modo que sua compreensão completa é requisito primordial ao êxito nas questões ambientais mundiais vigentes. Neste sentido, e partindo de uma visão geral, este trabalho se fundamentou no panorama atual da relação do nitrogênio com a vida e procurou contribuir para o avanço do conhecimento acerca dos impactos da ação humana nesta relação.

### 1.1 Distribuição do nitrogênio no ambiente e sua relação com as formas de vida

O elemento nitrogênio (N) possui número atômico igual 7 e apresenta distribuição eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^3$ , com 9 possíveis estados de oxidação que variam de -III na amônia ( $\text{NH}_3$ ) a +V no ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Sua forma gasosa,  $\text{N}_2$ , tem baixa reatividade devido à alta energia da ligação tripla entre os átomos da molécula. Este gás é o componente majoritário da atmosfera Terrestre (cerca de 78 % em volume) que representa a principal fonte de nitrogênio no ambiente, em contraste com a crosta Terrestre na qual o nitrogênio é apenas o 33º elemento mais abundante. Além disso, nitrogênio compõe cerca de 17 % (em massa) de proteínas em organismos vivos e por isso é elemento essencial à vida.<sup>2</sup>

Os elementos químicos essenciais à vida são denominados nutrientes. Aqueles necessários em maior quantidade são considerados macronutrientes enquanto que aqueles necessários em menor quantidade são considerados micronutrientes. O nitrogênio figura entre os macronutrientes (tabela 1) da nutrição vegetal e animal justamente por compor grande parte dos tecidos vivos. Os vegetais devem obter os nutrientes a partir de sua disponibilidade no ambiente e a maioria deles é obtida ou a partir de fontes minerais, ou a partir da água e da atmosfera (como o caso do hidrogênio, oxigênio e carbono), estando assim abundantemente disponíveis aos organismos. No entanto, a disponibilidade de nitrogênio (assim como o fósforo) representa uma exceção a esta abundância observada para os outros macronutrientes.<sup>3</sup>

**Tabela 1** - Elementos considerados macro e micronutrientes na nutrição vegetal.

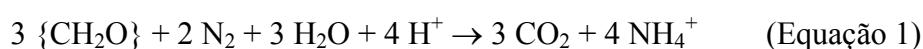
Macronutrientes	Micronutrientes
C, H, O, N, P, K, S, Mg, Ca	B, Cl, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Na, Si, V, Zn

Fonte: adaptado de Manahan (1993)<sup>3</sup> pelo próprio autor.

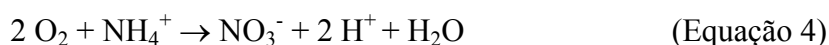
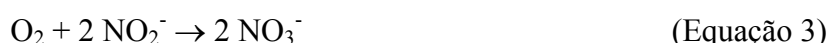
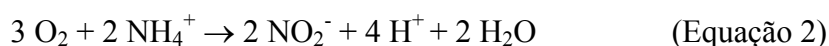
Embora o nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) seja constituinte majoritário na atmosfera, e esta seja sua principal fonte no ambiente, o metabolismo dos vegetais não é capaz de romper a ligação tripla entre os átomos da molécula o que impossibilita a assimilação direta de nitrogênio a partir desta forma. Como as espécies químicas preferenciais para assimilação de nitrogênio são nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), a disponibilidade deste macronutriente, logo também o crescimento vegetal, é dependente de processos naturais de conversão do nitrogênio gasoso atmosférico. Neste sentido, os vegetais se beneficiam de uma série de reações de oxirredução envolvendo compostos nitrogenados, mediadas por microrganismos, que constituem o mecanismo conhecido como ciclo biogeoquímico do nitrogênio. Nele, ocorre conversão

cíclica entre nitrogênio gasoso e compostos reativos de nitrogênio por meio de três etapas denominadas fixação, nitrificação e desnitrificação.<sup>4</sup>

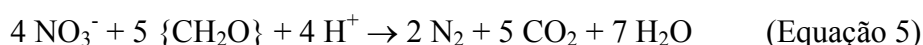
A fixação é a etapa de conversão de nitrogênio gasoso atmosférico no íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), cuja reação é descrita na equação 1, por ação metabólica de bactérias do gênero *Rhizobium*, estabelecidas em raízes de leguminosas, em relação simbiótica com o organismo vegetal. Este é o principal mecanismo de fixação deste macronutriente no ambiente,<sup>4, 5</sup> embora o nitrogênio também possa ser fixado por outros fenômenos naturais não mediados por microrganismos, que serão discutidos posteriormente.



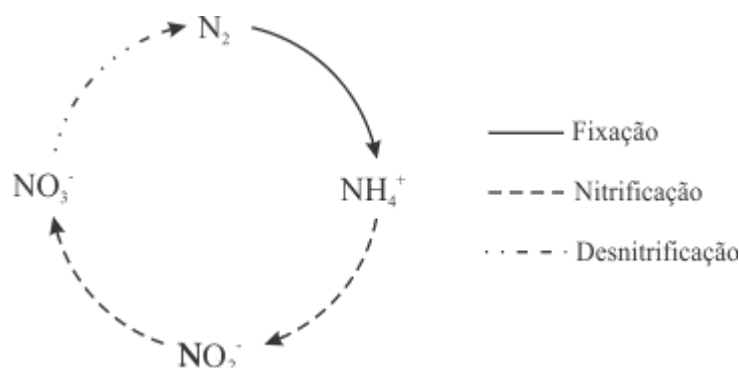
A nitrificação é a conversão do íon amônio, produzido pela reação de fixação, ao íon nitrato, que então pode ser assimilado por vegetais. Esta etapa do ciclo do nitrogênio é também mediada por ação metabólica de microrganismos e ocorre em duas etapas diferentes. Inicialmente, o íon amônio é oxidado a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) por bactérias *Nitrosomonas*, cuja reação pode ser descrita pela equação 2. Posteriormente, o nitrito é oxidado a nitrato por bactérias *Nitrobacter*, reação descrita na equação 3, completando a nitrificação do amônio cuja reação global pode ser descrita pela equação 4.<sup>5</sup>



A etapa que conclui a conversão cíclica do nitrogênio no ambiente é a desnitrificação. Nela o nitrogênio oxidado, como nitrato ou nitrito, é convertido novamente a nitrogênio gasoso e emitido para a atmosfera. Esta é uma reação metabólica realizada por bactérias presentes em meio anaeróbico e pode ser descrita pela equação 5.<sup>5</sup> As etapas do ciclo do nitrogênio estão apresentadas em esquema na figura 1.



**Figura 1** - Modelo esquemático da conversão cíclica do nitrogênio mediada por microrganismos (ciclo biogeoquímico do nitrogênio), dividida em três etapas: fixação, nitrificação e desnitrificação.



Fonte: autoria própria.

Este é o principal mecanismo de disponibilização de nitrogênio reativo a vegetais e cuja fonte natural deste macronutriente é sua forma gasosa  $N_2$ . No entanto, nitrogênio também forma outros compostos gasosos que, em situações específicas, são produzidos e emitidos para atmosfera onde compõem apenas porção minoritária, em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb). Apesar disso, estes compostos apresentam maior reatividade que  $N_2$  e se envolvem em diversas reações e fenômenos atmosféricos que afetam diretamente condições essenciais à vida na Terra, como regulação da temperatura e formação de nuvens, por exemplo, e cumprem papel relevante na continuidade do processo de conversão e redistribuição do nitrogênio no ambiente para a biosfera. Portanto, para os objetivos deste trabalho é imprescindível compreender detalhadamente os mecanismos relacionados aos compostos gasosos reativos de nitrogênio na atmosfera.

### 1.1.1 Compostos reativos de nitrogênio na atmosfera

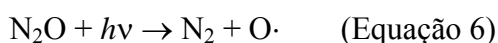
A química de compostos reativos de nitrogênio na atmosfera é bastante complexa, principalmente porque envolve uma grande série de reações fotoquímicas e de compostos nitrogenados. Tendo em mente os objetivos gerais deste trabalho, nesta seção serão descritos os mecanismos relacionados ao óxido nitroso ( $N_2O$ ), óxido nítrico ( $NO$ ), dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) e à amônia ( $NH_3$ ). Usualmente óxido nitroso não é considerado reativo, no entanto, este gás é ambientalmente relevante e tanto suas fontes de emissão quanto as consequências de sua presença na atmosfera estão intimamente relacionadas com os outros óxidos de nitrogênio, por isso será incluído nesta seção.

Óxidos de nitrogênio podem ser formados durante a etapa de desnitrificação do ciclo biogeoquímico do nitrogênio. Em situações que o meio reacional apresenta condições como

presença de oxigênio ou grande excesso dos compostos nitrogenados, a ação bacteriana de redução de nitrito e nitrato pode levar à formação e emissão para atmosfera dos três óxidos gasosos citados.<sup>4,5</sup>

De maneira análoga ao N<sub>2</sub>, considera-se que o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) é inerte e que sua reação com constituintes atmosféricos pode ser desprezada. Seu principal papel no ambiente decorre de interações com energia eletromagnética. Este gás absorve radiação solar incidente e emite radiação na região espectral de infravermelho, produzindo aumento de temperatura em suas vizinhanças. Em outras palavras, junto com outros gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>), vapor de água (H<sub>2</sub>O) e metano (CH<sub>4</sub>), N<sub>2</sub>O contribui para o efeito estufa, o mecanismo regulador da temperatura do planeta que mantém condições favoráveis à vida.<sup>6</sup>

Além disso, sua baixa reatividade permite ao óxido nitroso tempo de residência na atmosfera longo o suficiente para atingir elevadas altitudes, até a região conhecida como estratosfera que compreende a massa de ar contida entre 15 e 50 km de altitude a partir da crosta Terrestre. Nesta região há maior incidência de radiação solar ultravioleta (UV) que provoca decomposição fotoquímica do óxido nitroso (equações 6 e 7).<sup>6,7</sup> Apesar de ocorrer em pequena extensão em condições naturais, esta decomposição representa fonte de NO na estratosfera, o que é indesejável pelo seu efeito deletério à camada de ozônio (O<sub>3</sub>), a camada que tem o papel ambiental reduzir a incidência de radiação UV sobre a superfície da Terra. A depleção de ozônio por NO pode ser compreendida pela análise das reações químicas do NO e NO<sub>2</sub> que ocorrem em baixas altitudes e serão descritas mais adiante.

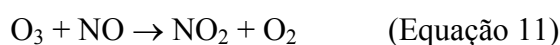
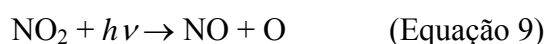


Como mencionado anteriormente, além do próprio ciclo do nitrogênio existem outros mecanismos naturais de fixação de nitrogênio (conversão de nitrogênio gasoso a nitrogênio reativo) que não dependem de ação mediada por microrganismos: descargas elétricas atmosféricas (relâmpagos) e processos de combustão (como em atividades vulcânicas e em incêndios naturais de vegetação causados por relâmpagos). Em ambos os fenômenos a energia fornecida é suficiente para promover a reação entre N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na atmosfera formando NO, como demonstrado na equação 8.<sup>8</sup>

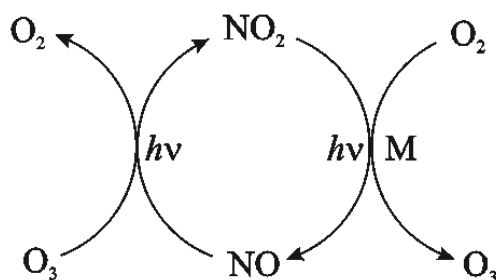


A presença de NO na atmosfera está sempre associada à presença de NO<sub>2</sub>, pois ambos estão envolvidos em um grande conjunto de reações fotoquímicas de interconversão entre os dois óxidos. Tanto é que, por convenção, define-se a soma de suas concentrações como concentração de óxidos nitrogenados (NO<sub>x</sub>). Nestas reações também se envolvem diversas espécies radicalares oxidantes como hidroxila (HO·), peroxila (ROO·) e oxigênio atômico (O).<sup>8,9</sup> Entretanto, a despeito desta diversidade de reações, é possível destacar dois fenômenos atmosféricos que ocorrem na camada mais baixa da atmosfera, a troposfera (até 15 km de altitude a partir da crosta), e tornam os óxidos nitrogenados ambientalmente relevantes: sua relação com a formação de ozônio e com a formação de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

As concentrações destes óxidos de nitrogênio e de ozônio na troposfera estão relacionadas entre si por um mecanismo em estado foto estacionário proposto por Philip Leighton (mecanismo também conhecido como relação de Leighton), no qual ocorrem reações de interconversão entre NO e NO<sub>2</sub> envolvendo produção e consumo de O<sub>3</sub>, como mostram as equações 9 a 11.<sup>9</sup> Desta forma, NO<sub>x</sub> são considerados precursores de ozônio na baixa atmosfera. A figura 2 apresenta um modelo esquemático para o mecanismo de estado foto estacionário de Leighton. A formação de ozônio é muito relevante, pois este gás é um dos principais compostos atmosféricos oxidantes, responsável por iniciar diversas cadeias de reações radicalares e fotoquímicas de oxirredução. O ataque oxidativo de ozônio a outros compostos torna-os mais solúveis em água, portanto, desempenha papel importante na remoção de diversos compostos da atmosfera por deposição úmida.<sup>10</sup>



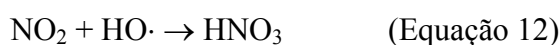
**Figura 2** - Modelo esquemático para o mecanismo foto estacionário envolvendo NO<sub>x</sub> e O<sub>3</sub> proposto por Leighton, no qual M é uma molécula que absorve energia emitida pela reação.



Fonte: autoria própria.



A formação de HNO<sub>3</sub> na atmosfera pode ocorrer por alguns mecanismos que envolvem diferentes espécies nitrogenadas e oxigenadas. Dentre estes, é possível destacar a reação de NO<sub>2</sub> com radical hidroxila, exemplificada na equação 12. Este ácido gasoso resultante se deposita com facilidade sobre superfícies, podendo se solubilizar em gotículas de chuva ou se adsorver sobre superfícies sólidas. Desta forma, a deposição úmida e seca de ácido nítrico representa um dos principais processos de remoção de nitrogênio reativo da atmosfera e redistribuição deste macronutriente para a biosfera nos ecossistemas terrestres e aquáticos.<sup>9</sup>



Outro processo importante de remoção de nitrogênio reativo da atmosfera em que se envolve o ácido nítrico é formação de partículas a partir de sua reação com a amônia, que é o principal gás com propriedades básicas encontrado na atmosfera. A amônia é emitida naturalmente a partir de decomposição biológica de tecidos vivos ou a partir de reações químicas envolvendo íon amônio. Justamente por seu caráter básico, reage com o ácido nítrico (e também outros ácidos atmosféricos como o ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para formar nitrato de amônio sólido (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), como mostra a equação 13.<sup>9</sup>



Material sólido em suspensão na atmosfera pode ser denominado aerossol, e de maneira geral, sua presença está associada à regulação da temperatura do planeta porque reflete parte da radiação solar incidente.<sup>11</sup> Também está associado à formação de nuvens, pois a condensação de vapor de água, logo a formação das primeiras gotículas de chuva, ocorre sobre a superfície de partículas em suspensão.<sup>12</sup> O aerossol formado pelo sal nitrato de amônio apresenta características como pequena dimensão de partícula e alta solubilidade em água.<sup>12</sup> Portanto, sua deposição úmida e seca, assim como o ácido nítrico, é um dos mais significativos mecanismos de remoção de nitrogênio atmosférico e redistribuição deste macronutriente a outros ecossistemas,<sup>8,9</sup> e será de suma importância neste trabalho.

Portanto, os compostos reativos de nitrogênio na atmosfera cumprem papel fundamental na regulação de condições de manutenção à vida no planeta, seja por se envolverem em fenômenos físicos ou pela redistribuição de nitrogênio assimilável por organismos vivos a outros ecossistemas, após reações químicas diversas. A tabela 2 apresenta um resumo de

todos os mecanismos ambientais discutidos até aqui, e aos quais estão relacionados os compostos nitrogenados.

**Tabela 2** - Reações, fenômenos físicos e fenômenos ambientais nos quais estão envolvidos os compostos de nitrogênio reativo ( $N_2O$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$ ) na atmosfera.

	<b>Interações físicas e químicas na atmosfera</b>	<b>Fenômenos ambientais em condições naturais</b>
<b><math>N_2O</math></b>	Absorção e emissão de radiação no infravermelho.	Contribuição no efeito estufa, regulação da temperatura ideal à vida.
	Decomposição fotoquímica e formação de NO na estratosfera.	Causa depleção da camada de $O_3$ .
<b><math>NO_x</math></b>	Formação fotoquímica de $O_3$ na troposfera.	Confere caráter oxidante à atmosfera que facilita remoção úmida de compostos.
	Formação de $HNO_3$ .	Confere caráter ácido à atmosfera. Possibilita redistribuição de nitrogênio reativo por deposição úmida e seca.
<b><math>NH_3</math></b>		Reduz caráter ácido da atmosfera.
	Reação com $HNO_3$ e formação de aerossol do sal $NH_4NO_3$ .	Contribui para a regulação de temperatura por atenuação de radiação incidente.  Possibilita redistribuição de nitrogênio reativo por deposição úmida e seca.

Fonte: autoria própria.

No entanto, como citado no início do texto, atualmente observa-se um cenário de estresse ambiental, no qual as atividades necessárias à subsistência da humanidade são responsáveis por introduzir grande excesso de nitrogênio no ambiente, e isso acarreta diretamente um cenário de acentuação dos fenômenos naturais discutidos nesta seção. Assim, é imprescindível trazer à luz as raízes da interferência humana na questão do nitrogênio no ambiente e descrever detalhadamente o panorama atual deste estresse ambiental.

## **1.2 Interferência humana na disponibilidade de nitrogênio no ambiente e panorama atual de estresse ambiental mundial**

A interferência antrópica na disponibilidade de nitrogênio reativo para a biosfera do planeta Terra decorre de atividades como produção de alimento e de energia, nas quais há

conversão de  $N_2$  a compostos reativos, seja de maneira intencional como ocorre na produção de fertilizantes nitrogenados, ou não intencional como na produção de  $NO_x$  em combustões. Ao longo do tempo, estas atividades se tornaram fundamentais para ascensão das civilizações, para evolução da economia e para o crescimento populacional. Tanto que atualmente existe uma relação de profunda dependência entre humanidade e estas atividades, que acaba por amplificar a magnitude de suas consequências no ambiente. Portanto, para compreender esta interferência no ecossistema é necessário 27romov-la sob o ponto de vista da história da humanidade.

Cerca de 10.000 anos a. C. teve início um processo conhecido como revolução agrária, que consistiu na substituição da obtenção de alimento por caça e extrativismo pela domesticação de animais e plantio de culturas vegetais. Estas novas práticas paulatinamente proporcionaram aumento de disponibilidade de alimentos, que passaram a ser produzidos em uma mesma região e assim permitiram o sedentarismo, ou seja, o estabelecimento permanente das comunidades que antes eram nômades. Com o passar do tempo e com o avanço deste processo, as práticas agrícolas se tornaram responsáveis pela ascensão de um modelo de civilização humana que é reproduzido até hoje.<sup>13, 14</sup>

A partir de então, em vários momentos da história o crescimento populacional exigiu maior produção de alimentos e motivou aprimoramento das práticas agrícolas. Desde a Grécia antiga se conhece a relação entre fertilização do solo e maior produtividade, no entanto, uma compreensão aprofundada desta relação foi possível somente séculos mais tarde, quando o processo de industrialização e adensamento populacional em grandes centros urbanos, iniciado no século XIX, impulsionou o desenvolvimento de diversos estudos sobre condições do crescimento vegetal.<sup>13</sup>

A partir da década de 1830, estudos conduzidos por Jean-Baptiste Boussingault mostraram que o valor nutricional de um fertilizante era proporcional ao seu teor de nitrogênio, e de maneira complementar, os pesquisadores John Bennet Lawes e Joseph Henry Gilbert demonstraram que fertilizantes contendo nitrogênio (e também fósforo) eram fundamentais no aumento de produtividade em culturas de grãos como trigo e milho. A profusão de conhecimento científico a este respeito continuou e, ao final do século XIX, o ciclo biogeoquímico do nitrogênio e sua relação com a agricultura eram plenamente conhecidos.<sup>13, 14</sup>

Apesar do domínio deste conhecimento, as fontes de nitrogênio para fertilização do solo disponíveis na época apresentavam-se insuficientes, de modo que previsões científicas apontavam para escassez de alimentos em um futuro próximo. Uma das fontes comumente

utilizadas eram rejeitos de origens vegetais e animais, que apresentavam baixo teor de nitrogênio (entre 0,5 e 4 %), logo exigiriam quantidades enormes para garantir alta produtividade. Também se utilizavam excrementos de aves marinhas e morcegos (guano) e salitre Chileno, cujos teores de nitrogênio eram maiores, no entanto, além destas fontes apresentarem dificuldades de exploração e exportação, ambos eram recursos limitados e assim também não atenderiam futuras demandas.<sup>14</sup>

A crise gerada pelas previsões pessimistas sobre disponibilização de nitrogênio para culturas agrícolas motivou o desenvolvimento de um verdadeiro marco da humanidade por Fritz Haber em 1909: a síntese de amônia a partir de seus elementos constituintes na forma gasosa,  $N_2$  e  $H_2$ , como mostra a equação 14. Por esta contribuição, Fritz Haber foi ganhador do Prêmio Nobel de Química em 1918. O posterior desenvolvimento de processo industrial de produção de amônia a partir desta reação, alcançado por Carl Bosch (processo que ficou conhecido como Haber-Bosch), permitiu ao homem dominar a fixação de nitrogênio atmosférico e produzir fertilizantes nitrogenados em larga escala.<sup>14</sup>



Posteriormente, a condição de abundância de fertilizantes nitrogenados conquistada pelo processo Haber-Bosch permitiu mais um marco na história, conhecido como revolução verde. Este foi alcançado pelo agrônomo Norman Ernest Borlaug, ganhador do prêmio Nobel da Paz em 1970. Borlaug desenvolveu variedades anãs de culturas de grãos, como o trigo, que apresentavam menor crescimento do organismo e maior desenvolvimento dos grãos. Assim havia maior produção agrícola em menor tempo. No entanto, estas espécies dependiam de nitrogênio disponível em grande quantidade, fazendo com que o aumento de produtividade permitido por estas variedades fosse dependente de excesso de fertilizantes nitrogenados.<sup>13</sup>

Desta forma, as práticas agrícolas sofreram profunda revolução em menos de dois séculos, permitindo aumento substancial de produtividade. Por exemplo, em 1950 o processo Haber-Bosch produziu 3,7 Megatoneladas (Mt) de nitrogênio na forma de amônia ( $N-NH_3$ ) e a produção cresceu exponencialmente a partir daí, até que em 2005 foi de 121 Mt, sendo que aproximadamente 75% foram empregados na produção de fertilizantes nitrogenados. A produtividade de culturas agrícolas também aumentou muito, como no caso da cultura do milho nos Estados Unidos, cuja produção cresceu de 1,6 toneladas por hectare (t/ha) em 1900 para 8,5 t/ha nos anos 2000. Tendências similares foram encontradas para diversas culturas

agrícolas, em diferentes regiões do mundo. Por exemplo, no Japão houve o aumento de produtividade de arroz de 2,2 t/ha no início do século XX a 6,5 t/ha na década de 1980.<sup>14, 15</sup>

Como resultado deste intenso desenvolvimento, observou-se efeito direto sobre a população mundial, que ao longo deste mesmo período apresentou tendência similar de aumento e saltou de pouco menos de 2 bilhões de habitantes na década de 1920 a mais de 7 bilhões atualmente. Não obstante, estima-se que sem a adição de fertilizantes nitrogenados na agricultura seria impossível produzir alimento suficiente para manter a dieta de 45% população mundial, aproximadamente 3 bilhões de pessoas (estimativa de 2011).<sup>14</sup>

Em contrapartida a estes evidentes avanços, desta prática também decorrem os principais impactos ambientais observados atualmente, e isso se dá pela ineficiência da fertilização na agricultura. Devido à ubiquidade dos processos biogeoquímicos envolvidos no ciclo do nitrogênio, apenas uma porcentagem do fertilizante nitrogenado adicionado ao solo é assimilado pela cultura agrícola e uma porção significativa do nitrogênio adicionado é disperso pelo ambiente por diversos mecanismos.<sup>1, 14 16</sup>

A porcentagem de nitrogênio adicionado como fertilizante e assimilado por vegetais representa a eficiência do processo de fertilização, e os valores desta eficiência podem variar grandemente dependendo de inúmeras variáveis. De maneira geral, estima-se que a assimilação do nitrogênio adicionado às culturas de grãos (como milho, trigo e arroz) seja raramente superior a 50%. Em estudos Europeus foram observadas eficiências entre 38 e 44%, enquanto que na China foram reportadas eficiências que variam da ordem de 10 a 80%, com média de 28,7%.<sup>14, 17-19</sup> Fenômeno semelhante acontece na produção de alimentos de origem animal, que apresenta eficiência média de 16%, variando de 10 a 40 % dependendo do tipo de produção (bovina, suína, leiteira, entre outras).<sup>16</sup>

Depois de sofrer as conversões biogeoquímicas naturais de seu ciclo mostradas anteriormente, o nitrogênio não assimilado pelas culturas agrícolas se dispersa de diferentes maneiras. As espécies iônicas de nitrogênio (nitrato, nitrito e amônio) são muito solúveis em água e tem como destino final os ecossistemas aquáticos em decorrência de processos de lixiviação e erosão do solo, por exemplo. Há também emissão para atmosfera de compostos gasosos de nitrogênio reativo (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>), que posteriormente se envolvem em todos os fenômenos atmosféricos já discutidos, como formação de aerossóis e de ozônio troposférico.<sup>14, 20, 21</sup>

Em síntese, a utilização abundante de fertilizantes nitrogenados na produção de alimentos foi um evidente benefício para a humanidade, mas esta agora depende de uma condição de produtividade elevada, cuja consequência é a disponibilização excessiva de

nitrogênio reativo no ambiente. Esta mesma síntese histórica pode ser traçada para o conjunto de atividades humanas que envolvem combustão, já que estas tiveram desenvolvimento semelhante às práticas agrícolas.

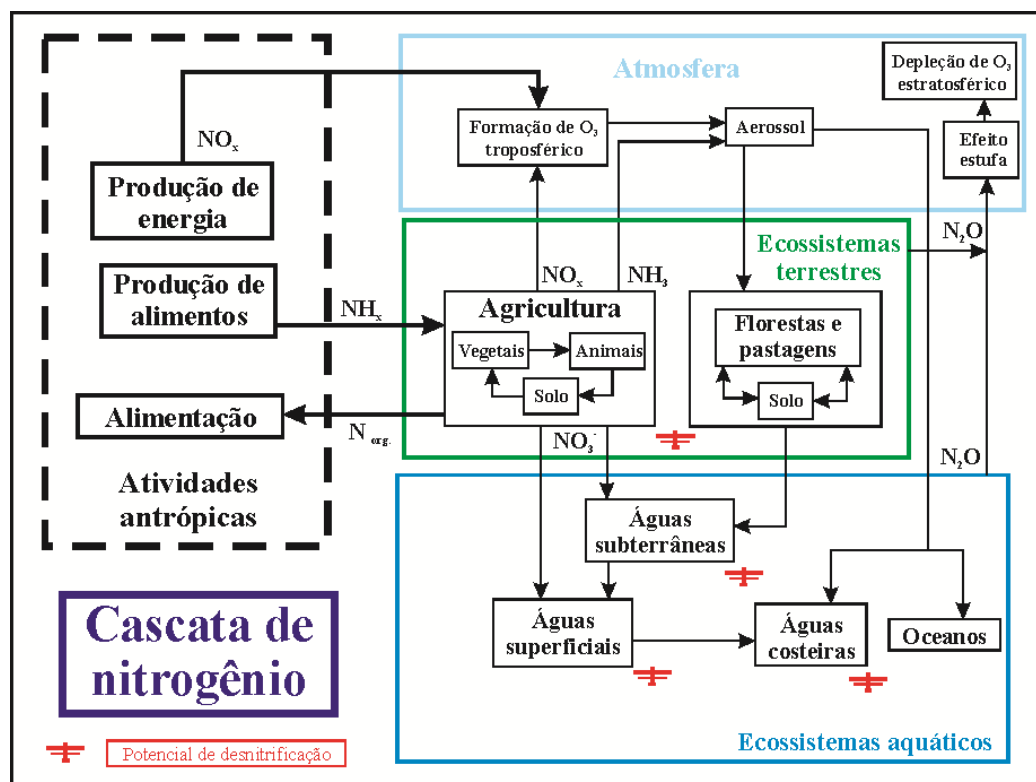
Paralelamente ao desenvolvimento agrícola nos séculos XIX e XX, ocorreu processo de industrialização (revolução industrial) que exigiu intenso crescimento da produção de energia, associado a aumentos correspondentes nas atividades de diversos setores industriais e de transportes. Como resultado direto, houve o estabelecimento de um modelo de desenvolvimento econômico que é ainda hoje aplicado e do qual dependem as relações políticas e socioeconômicas de toda humanidade.<sup>22, 23</sup>

Produção de energia, em diversas atividades, está diretamente ligada a processos de combustão, geralmente de combustíveis fósseis como carvão e derivados de petróleo. Por exemplo, nos Estados Unidos, um dos maiores consumidores de energia do mundo, em 2010 a queima de combustíveis fósseis representou aproximadamente 82% das fontes para produção de energia no país. Além disso, os setores de produção de energia elétrica, de atividades industriais e transportes foram responsáveis por 88,3% do consumo de energia no país, sendo que em todos eles estão envolvidos processos de combustão.<sup>23</sup>

Como visto na equação 8, os processos de combustão são responsáveis por induzir a reação entre  $N_2$  e  $O_2$  atmosféricos com produção de óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), que posteriormente se envolvem nos fenômenos atmosféricos naturais descritos anteriormente. Ou seja, tal como acontece com a adição de fertilizantes nitrogenados, um grande benefício como o desenvolvimento econômico também foi acompanhado por grande prejuízo ambiental devido à introdução excessiva de nitrogênio reativo no ambiente, que neste caso decorre de processos de combustão oriundos de diversas atividades antrópicas.<sup>14, 21</sup>

Após esta introdução no ambiente, seja a partir de atividades agrícolas ou de processos de combustão, o nitrogênio reativo participa do mesmo conjunto de mecanismos naturais de conversão e dispersão que foram descritos anteriormente, citados na tabela 2. Galloway e colaboradores (2004) definiram esta conversão e dispersão de nitrogênio no ambiente como cascata do nitrogênio, que é demonstrada graficamente em esquema na figura 3.<sup>16</sup>

**Figura 3** - Esquema representativo do conjunto de mecanismos de conversão e dispersão de nitrogênio no ambiente e sua relação com as atividades humanas, definido como cascata do nitrogênio.



Fonte: adaptada de Galloway e colaboradores (2003)<sup>16</sup> pelo autor.

Neste mecanismo, é importante destacar o papel da atmosfera, pois as atividades antrópicas acionam uma sequência de eventos com relação de causa e efeito entre si, e que tem como resultado final a redistribuição de nitrogênio reativo para ecossistemas terrestres e aquáticos.<sup>16</sup> No início do século XXI, todas as atividades antrópicas juntas foram responsáveis pela introdução de 187 Mt de nitrogênio no ambiente, que representa um aumento maior que um fator de 12 em comparação à introdução de 15 Mt de nitrogênio por atividades antrópicas em 1860, período anterior à industrialização e à utilização de fertilizantes nitrogenados sintéticos.<sup>15</sup> Consequentemente, neste mesmo período, as emissões anuais de  $NO_x$  passaram de 2,6 para 36,2 Mt, as emissões de  $NH_3$  subiram de 7,3 para 47,2 Mt e as emissões de  $N_2O$  aumentaram de 1,4 para 4,6 Mt.<sup>21</sup>

Esta mesma tendência foi também observada para deposição atmosférica anual de nitrogênio, que em período pré-industrial (1860) variou entre 100 e 250  $mg\ m^{-2}$  na maior parte do mundo, inclusive em regiões de produção agrícola como a centro-sul brasileira, e variou entre 750 e 1000  $mg\ m^{-2}$  somente em regiões produtoras no sudeste Indiano, representando o maior valor de deposição mundial na época. No período entre 1990 e 2000, os valores estimados de deposição foram em torno de 250 a 500  $mg\ m^{-2}$  em áreas não agrícolas,

enquanto que nas áreas produtoras, incluindo grande parte do território das Américas do Norte e do Sul, da Europa e do sudeste asiático abrangendo Índia e China, a deposição atmosférica atingiu níveis em torno de  $2000 \text{ mg m}^{-2}$ .<sup>21</sup>

Considerando que a introdução de nitrogênio por atividades antrópicas continue crescendo no ritmo observado nos últimos anos, estima-se que em 2050 as emissões de compostos gasosos tenham aumento equivalente a multiplicação por fatores de 4 a 10, e com relação à deposição atmosférica, haverá grande aumento não só dos valores de deposição, que serão em torno de  $5000 \text{ mg m}^{-2}$  em áreas produtoras, mas também haverá aumento da extensão das áreas sobre as quais haverá esta deposição elevada, que poderá ocorrer mesmo em regiões remotas não agrícolas.<sup>21</sup>

Esta intensificação da introdução de nitrogênio reativo no ambiente causada por atividades antrópicas provoca conseqüentemente intensificação correspondente de todos os fenômenos naturais em que estão envolvidos os compostos reativos de nitrogênio, principalmente na atmosfera.<sup>16</sup> A tabela 3 apresenta cada um destes fenômenos naturais (apresentados na tabela 2) e os efeitos correspondentes em consequência da intensificação de sua ocorrência.

Recentemente, Rockström e colaboradores<sup>1</sup> identificaram nove processos que juntos podem ser responsáveis pela manutenção das condições climáticas estáveis da Terra, características do seu atual período geológico, e estabeleceram limiares para a interferência humana nestes processos. De acordo com sua pesquisa, a interferência antrópica que ultrapassar os limiares propostos poderá por em risco a manutenção destas condições e induzir uma mudança climática abrupta, que desafiaria manutenção da vida no planeta Terra como um todo.<sup>1</sup> Foram definidos nove destes processos: mudança climática, taxa de perda de biodiversidade, interferência nos ciclos de nitrogênio e fósforo, depleção de ozônio estratosférico, acidificação dos oceanos, uso de água doce, mudança no uso da terra, poluição química e emissão de aerossol atmosférico. Para cada processo (exceto para os dois últimos devido à grande incerteza inerente a ambos) foi definida uma variável chave e a ela foi atribuído um valor limite.<sup>1</sup>



**Tabela 3** - Fenômenos atmosféricos naturais em que estão envolvidos gases nitrogenados e os efeitos causados pela intensificação da emissão de nitrogênio pelas atividades antrópicas.

	<b>Fenômenos ambientais em condições naturais</b>	<b>Efeitos da intensificação dos fenômenos naturais pela interferência humana</b>
<b>N<sub>2</sub>O</b>	Contribuição no efeito estufa, regulação da temperatura ideal à vida.	Contribuição para aquecimento global e mudanças climáticas
	Causa depleção da camada de O <sub>3</sub> .	Aumento de incidência de radiação UV sobre a superfície da Terra.
<b>NO<sub>x</sub></b>	Confere caráter oxidante à atmosfera que facilita remoção úmida de compostos.	Ocorrência de chuva ácida. Acidificação de solos, de corpos hídricos continentais e de oceanos.
	Confere caráter ácido à atmosfera. Possibilita redistribuição de nitrogênio reativo por deposição úmida e seca.	Excesso de nutrientes nos ecossistemas.
	Reduz caráter ácido da atmosfera.	
<b>NH<sub>3</sub></b>	Contribui para a regulação de temperatura por atenuação de radiação incidente.	Excesso de nutrientes nos ecossistemas.
	Possibilita redistribuição de nitrogênio reativo por deposição úmida e seca.	

Fonte: autoria própria.

Em uma análise superficial poder-se-ia concluir que a questão do excesso de nitrogênio no ambiente foi considerada apenas dentro do processo de interferência em seu ciclo biogeoquímico. No entanto, conhecendo todos os mecanismos já discutidos de conversão e dispersão do nitrogênio reativo, principalmente na atmosfera, é possível observar que as alterações da distribuição do nitrogênio no ambiente induzidas pelo homem contribuem também na maioria dos outros processos definidos por Rockström.

O processo de mudança climática leva em conta principalmente a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), mas a condição de excesso de fertilizantes nitrogenados provoca emissão de N<sub>2</sub>O, que é também gás estufa e pode contribuir significativamente no aquecimento da temperatura do planeta. Além disso, este mesmo gás nitrogenado é um dos principais responsáveis pela diminuição da concentração de ozônio na estratosfera, também um processo definido na pesquisa em questão.

Acidificação de oceanos é outro destes processos em que o excesso de nitrogênio no ambiente também pode interferir significativamente, já que após emissões de NO<sub>x</sub> por atividades antrópicas há formação de ácido nítrico, que por sua vez é responsável por deposição atmosférica de caráter ácido, tanto úmida como seca. O processo de emissão de aerossol é influenciado de maneira semelhante, já que as emissões de NO<sub>x</sub> e NH<sub>3</sub> e suas

reações atmosféricas são responsáveis também pela formação de material particulado em suspensão, composto por sais de amônio e nitrato.

Os processos de mudança no uso de água doce e perda de biodiversidade podem também sofrer interferência do excesso de nitrogênio no ambiente. No cenário atual de intensa emissão de nitrogênio reativo, há como resultado final a disponibilização excessiva de nitrogênio, principalmente na forma de nitrato (mas também como amônio) nos ecossistemas aquáticos. Isto representa aumento de disponibilidade deste macronutriente, o que causa desequilíbrio de fertilidade nos ecossistemas e pode ter como consequências não só a perda de biodiversidade como também diminuição da qualidade da água, o que pode comprometer seus diversos usos.<sup>24</sup> A tabela 4 a seguir resume os processos definidos por Rockström e as respectivas contribuições do nitrogênio reativo em excesso no ambiente.

**Tabela 4** - Tabela dos processos de interferência nas condições climáticas ideais do planeta Terra definidos por Rockström e colaboradores e as respectivas contribuições dos compostos reativos de nitrogênio em excesso no ambiente.

<b>Processos naturais definidos por Rockström<sup>1</sup></b>	<b>Contribuições do nitrogênio reativo em excesso no ambiente</b>
Mudança climática	Emissão de N <sub>2</sub> O
Taxa de perda de biodiversidade	Excesso de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , desequilíbrio de fertilidade
Interferência nos ciclos de nitrogênio e fósforo	Aspectos decorrentes de produção de alimentos e energia
Depleção de ozônio estratosférico	Emissão de N <sub>2</sub> O
Acidificação dos oceanos	Formação e deposição de HNO <sub>3</sub>
Uso de água doce	Excesso de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , desequilíbrio de fertilidade
Mudança no uso da terra	-
Emissão de aerossol atmosférico	Formação de aerossóis de sais de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Poluição química	-

Fonte: autoria própria.

De acordo com a mesma pesquisa, os três primeiros processos (mudança climática, taxa de perda de biodiversidade e interferência no ciclo do nitrogênio) já tiveram seus limiares ultrapassados pela interferência humana e juntos são os impactos ambientais cujas ações de mitigação são mais urgentes.<sup>1</sup> Com o evidente papel protagonista do nitrogênio nestes

processos, demonstra-se necessária a produção de conhecimento a este respeito por parte da ciência, em estudos de abrangência tanto local, como regional e global. O presente trabalho teve como foco a disponibilização atmosférica de nitrogênio reativo a ecossistema aquático e seu possível efeito de desequilíbrio de fertilidade, tema que tem relação direta com dois destes casos mais urgentes (perda de biodiversidade e interferência no ciclo do nitrogênio) e também com outros dois processos de Rockström (uso de água doce e emissão de aerossol atmosférico). Por este motivo, é necessário estabelecer as premissas necessárias sobre o papel do nitrogênio nos ecossistemas aquáticos e quais os efeitos causados pela sua disponibilização excessiva.

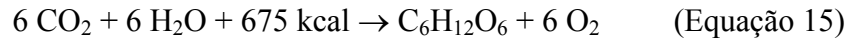
### **1.3 A relação do nitrogênio com os ecossistemas aquáticos**

A limnologia é o campo da ciência que realiza estudos ecológicos de massas de água continentais independentemente de suas origens, dimensões e concentrações salinas. Portanto, há grande diversidade de ecossistemas aquáticos entre seus objetos de estudo, como lagos, rios, águas subterrâneas, áreas alagáveis entre outros.<sup>25</sup> Este presente trabalho teve um reservatório como objeto de estudo, um tipo de ecossistema que pode ser considerado lago artificial, estágio intermediário entre um rio (ecossistema lótico) e um lago (ecossistema lêntico). Devido a características como alta área superficial do corpo de água e baixo tempo de residência da água, considera-se que reservatórios se aproximam de ecossistemas lênticos, logo os aspectos limnológicos referentes a este tipo de ecossistema serão adotados para o reservatório estudado.<sup>26</sup>

Em comparação com ecossistemas terrestres, os ecossistemas aquáticos continentais apresentam maior dinamismo de processos biogeoquímicos.<sup>27</sup> Por isso, entre os temas centrais de estudos limnológicos está o metabolismo dos ecossistemas aquáticos, que pode ser definido como o movimento dos nutrientes entre os compartimentos bióticos e abióticos e o fluxo de energia, indicando forma, eficiência e integridade ecológica do seu funcionamento. O metabolismo pode ser dividido em três etapas denominadas produção, consumo e decomposição.<sup>28</sup>

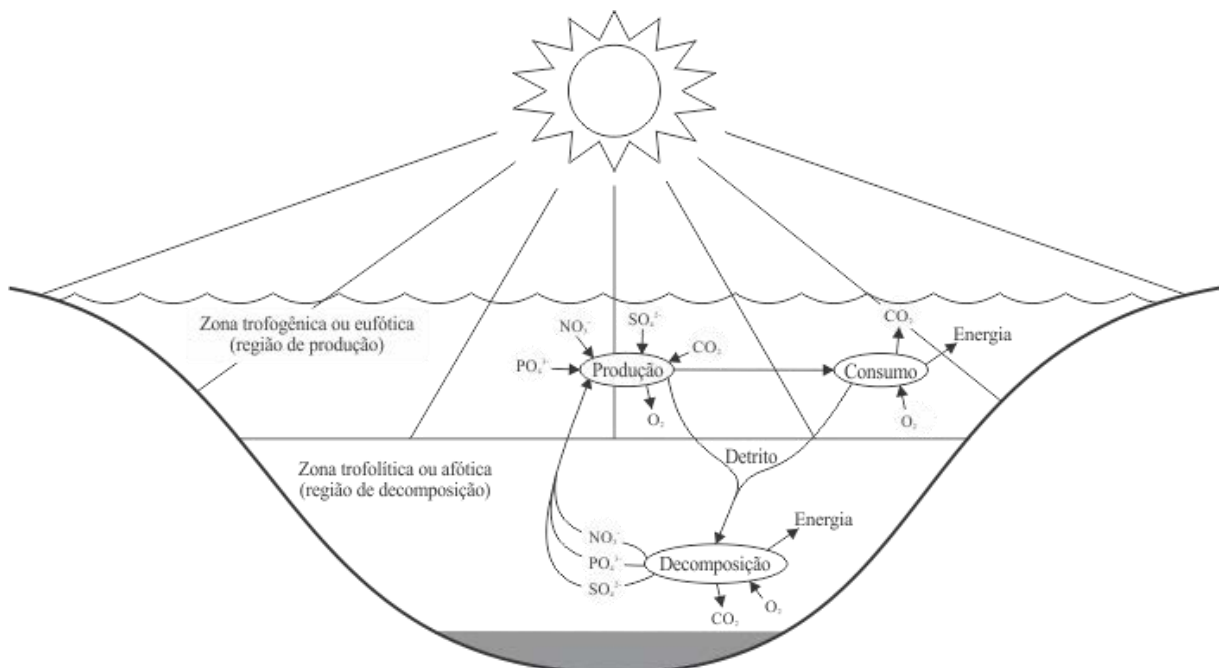
A produção de um ecossistema aquático é realizada por organismos autótrofos, considerados produtores primários, que produzem matéria orgânica transformando energia solar em energia química pelo processo de fotossíntese, como mostra a equação 15.<sup>28</sup> A produção primária de um ecossistema aquático depende da penetração da radiação solar na coluna de água, que decresce a partir da superfície em direção ao fundo. Em ecossistemas

lênticos a produção primária ocorre principalmente na região denominada zona trofогênica (ou eufótica). Por definição, nesta região a produção é maior que o consumo e seu limite é definido pelo ponto em que a produção é igual ao consumo (chamado ponto de compensação da fotossíntese). Abaixo deste ponto define-se como região trofólítica (ou afótica), em que processos heterótrofos são preponderantes.<sup>24</sup>



O consumo é o processo em que organismos heterótrofos obtêm energia a partir da matéria orgânica sintetizada pelos produtores primários, estes que assim representam a base fundamental da produção de energia para a cadeia (ou rede) alimentar em todo o ecossistema. A decomposição é o processo de mineralização da matéria orgânica detritica e é fundamental para a disponibilização de nutrientes na coluna de água em forma assimilável pelos organismos produtores primários. A matéria orgânica de difícil decomposição, junto com material particulado em suspensão de origem inorgânica, se deposita no fundo do corpo de água formando o sedimento onde o processo de decomposição é predominante.<sup>25</sup> A figura 4 a seguir apresenta esquema com os processos envolvidos no metabolismo de ecossistemas aquáticos.

**Figura 4** - Etapas de produção, consumo e decomposição e processos de ciclagem de nutrientes relacionados ao metabolismo de ecossistemas aquáticos.



Fonte: adaptada de Esteves (2011)<sup>25</sup> pelo autor.

Há vasta diversidade de reações e mecanismos atuantes nestas etapas do metabolismo de ecossistemas aquáticos, principalmente com relação à conversão cíclica dos elementos macronutrientes como nitrogênio, fósforo e enxofre. Algumas condições físicas e químicas da coluna de água e do sedimento são determinantes nestes mecanismos. Entre estas condições estão: gradientes de penetração da radiação, temperatura, potencial de oxirredução (relacionado à quantidade de oxigênio dissolvido), pH, presença de material particulado (como argilas) e concentrações de outras espécies químicas como ferro e manganês, conferindo grande complexidade ao metabolismo de ecossistemas aquáticos.<sup>29, 30</sup>

Apesar desta complexidade, suas etapas (produção, consumo e decomposição) e seus mecanismos inerentes ocorrem de maneira integrada e interdependente. Além disso, em ecossistemas não perturbados externamente, o metabolismo tem a tendência de atingir estado de estabilidade, chamado homeostasia, no qual a produção de matéria orgânica tende a ser igual ao consumo e decomposição. Quando há uma perturbação externa significativa que estimule a produção primária, pode haver desequilíbrio da condição de homeostasia do ecossistema, que pode passar a produzir mais matéria orgânica do que é capaz de consumir e decompor. Quando esta perturbação ocorre pela disponibilização externa de nutrientes, há indução de um fenômeno conhecido como eutrofização.<sup>28, 30</sup>

O termo trofia deriva do grego antigo e denota conceito de nutrição, de alimentação. Atualmente, este termo é empregado na ecologia para exprimir sentido de aumento de fertilidade de ecossistemas aquáticos, logo eutrofização é um fenômeno associado ao aumento da disponibilidade de nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo (elementos conhecidamente reguladores da produção primária, pois naturalmente estão disponíveis em menor quantidade).<sup>30-32</sup> Como resultado, há aumento da produção primária que, dependendo de sua extensão, pode acarretar diversas consequências prejudiciais ao ecossistema.

Em estágio inicial de eutrofização, há favorecimento do crescimento de diversas comunidades produtoras primárias, como algas fitoplanctônicas (grupo de organismos microscópicos autótrofos, com tamanho entre 2 e 1000  $\mu\text{m}$ , cujo ciclo de vida ocorre totalmente em suspensão na coluna de água),<sup>33</sup> e como os vários tipos de macrófitas aquáticas (organismos vegetais macroscópicos), desde os organismos imersos e enraizados no sedimento até os organismos totalmente flutuantes.<sup>33</sup>

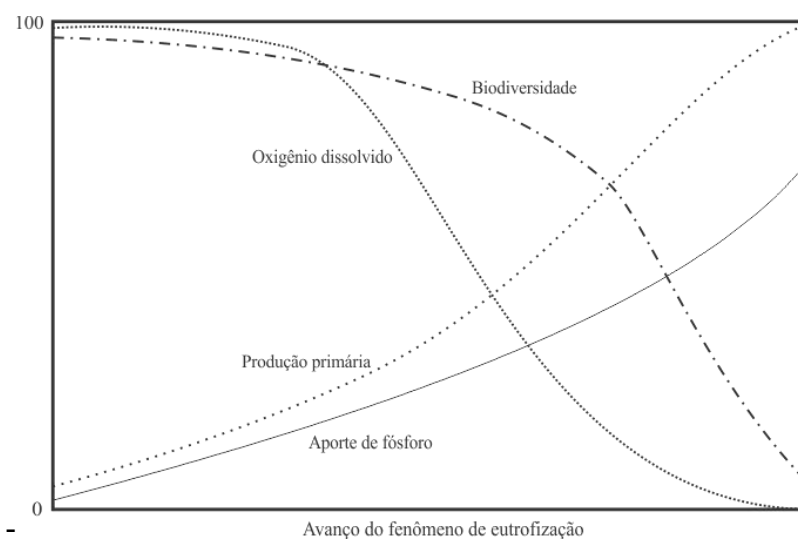
Com o avanço da eutrofização, todavia, a maior densidade destes organismos reduz a penetração de radiação solar na coluna de água, desta forma o crescimento de fitoplânctons e de macrófitas flutuantes é favorecido, já que organismos flutuantes têm maior disponibilidade de radiação solar do que aqueles enraizados e imersos. Assim, estes tipos de produtores

primários flutuantes citados se tornam predominantes, caracterizando um cenário de menor diversidade de espécies.<sup>30</sup>

Maior produtividade também provoca aumento de detritos orgânicos na parte inferior da coluna de água, a região afótica. A decomposição aeróbia destes detritos por mecanismos heterótrofos consome grandes quantidades de oxigênio, podendo criar regiões de déficit deste gás (condição definida como semianaerobiose) principalmente na interface sedimento-coluna de água. Estas condições podem induzir predominância de decomposição anaeróbia com produção de gases como ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e metano ( $CH_4$ ) que, além de também consumirem oxigênio em reações de oxidação (contribuindo para condição de anaerobiose), são nocivos a grande parte dos organismos aquáticos, desde invertebrados a peixes. Nestas condições pode haver mortalidade de espécies mais sensíveis e, conseqüentemente, predomínio de espécies mais bem adaptadas.<sup>30</sup>

Em suma, a partir de maior disponibilidade de nutrientes, o avanço do fenômeno de eutrofização provoca diversas alterações ecológicas significativas que incluem principalmente crescimento e predomínio de produtores primários suspensos na coluna de água (fitoplâncton e macrófitas), diminuição da penetração de luminosidade na coluna de água, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na água e diminuição da biodiversidade dos organismos aquáticos.<sup>30</sup> A figura 5 a seguir ilustra graficamente as alterações provocadas em ecossistemas aquáticos pelo avanço do fenômeno de eutrofização induzido pelo aumento da disponibilidade de fósforo.

**Figura 5** - Representação gráfica das alterações nas condições de fósforo disponível, produção primária, oxigênio dissolvido e biodiversidade com o avanço do fenômeno de eutrofização em ecossistemas aquáticos.



Fonte: adaptada de Esteves e Meirelles-Parreira (2011)<sup>30</sup> pelo autor.

Além dos prejuízos ecológicos, como perda de biodiversidade, há também prejuízos socioeconômicos decorrentes de eutrofização de águas continentais. A construção de reservatórios está relacionada aos principais usos de água doce para atividades humanas, como abastecimento de água (para uso doméstico ou industrial) e produção de energia elétrica em usinas hidrelétricas, e a eutrofização destes ecossistemas pode comprometer severamente estas atividades.

Por exemplo, proliferação de algas tóxicas e florescimento de cianobactérias podem tornar a água imprópria para consumo humano e animal,<sup>31, 35, 36</sup> O aumento de matéria orgânica dissolvida em decomposição pode reduzir a eficiência do tratamento de água, especificamente do processo de coagulação (que tem como objetivo reduzir quantidade de matéria orgânica dissolvida), e assim também pode comprometer a potabilidade da água.<sup>37</sup> A proliferação de macrófitas aquáticas pode comprometer, ou até impedir, o correto funcionamento de turbinas de geração de energia elétrica em hidrelétricas e, além disso, pode também comprometer o uso recreativo de corpos de água.<sup>22, 31</sup>

A extensão e a gravidade de seus prejuízos ambientais, sociais e econômicos coloca esta temática como prioritária em escopo científico e também de gestão pública.<sup>38</sup> Tanto medidas de prevenção como de mitigação deste fenômeno precisam ser acompanhadas por monitoramento adequado do avanço do processo de eutrofização. Usualmente, isto é alcançado pela avaliação e classificação do estado trófico de um corpo hídrico, que pode ser definido como grau de fertilidade do ecossistema.<sup>31</sup>

Métodos de avaliação e classificação de estado trófico se baseiam em indicadores relacionados às alterações do metabolismo de ecossistemas aquáticos. O método desenvolvido por Carlson,<sup>39</sup> e empregado até hoje (com modificações),<sup>40, 41</sup> considera como indicadores a concentração de fósforo total, de clorofila-a e a transparência da água na superfície do corpo hídrico. Fósforo total pode ser considerado um indicativo do potencial de eutrofização, já que este nutriente representa o vetor causador deste processo. A concentração de clorofila-a, por sua vez, pode ser considerada como a resposta do metabolismo do ecossistema à disponibilização de nutrientes e representa o nível de produção primária fitoplanctônica do ecossistema em questão.

A transparência da água diminui com o aumento da densidade de biomassa fitoplanctônica em suspensão, portanto é também um indicador relacionado à resposta do metabolismo à disponibilização de nutrientes. Este indicador é usualmente avaliado com o emprego do disco de Secchi, um disco de 20 a 30 cm de diâmetro, de cor branca com dois quadrantes alternados de cor preta. O disco deve ser mergulhado no corpo de água e deve-se

considerar sua profundidade de desaparecimento. Esta medida simples data do século XIX e é utilizada até hoje, porém apresenta grande susceptibilidade de interferência devido a material particulado de origem não fitoplanctônica em suspensão (como sólidos abióticos), que pode diminuir a profundidade de Secchi.<sup>42</sup>

Como exemplo destes métodos, pode-se citar a classificação de estado trófico para reservatórios empregada atualmente pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB),<sup>41</sup> que se baseia no modelo de Carlson e tem seis classificações diferentes de estado trófico, em ordem crescente de grau de fertilidade: Ultraoligotrófico, Oligotrófico, Mesotrófico, Eutrófico, Supereutrófico e Hipereutrófico. Cada classificação está associada a uma faixa de valores para cada indicador (profundidade de Secchi, fósforo total e clorofila a).

**Tabela 5** - Método de classificação de estado trófico de reservatórios empregado atualmente pela CETESB, considerando os indicadores profundidade do disco de Secchi (S), concentração de fósforo total (P) e concentração de clorofila a (CL).

<b>Classificação do estado trófico para reservatórios</b>			
<b>Categoria</b>	<b>Secchi – S (m)</b>	<b>Fósforo total – P (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Clorofila a – CL (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
<b>Ultraoligotrófico</b>	$S \geq 2,4$	$P \leq 8$	$CL \leq 1,17$
<b>Oligotrófico</b>	$2,4 > S \geq 1,7$	$8 < P \leq 19$	$1,17 < CL \leq 3,24$
<b>Mesotrófico</b>	$1,7 > S \geq 1,1$	$19 < P \leq 52$	$3,24 < CL \leq 11,03$
<b>Eutrófico</b>	$1,1 > S \geq 0,8$	$52 < P \leq 120$	$11,03 < CL \leq 30,55$
<b>Supereutrófico</b>	$0,8 > S \geq 0,6$	$120 < P \leq 233$	$30,55 < CL \leq 69,05$
<b>Hipereutrófico</b>	$0,6 > S$	$233 < P$	$69,05 < CL$

Fonte: Lamparelli (2004).<sup>41</sup>

Como o fenômeno de eutrofização é decorrente de aumento de disponibilidade de nutrientes, conseqüentemente é afetado diretamente pelo cenário de introdução de nitrogênio reativo em excesso no ambiente oriundo das diversas atividades antrópicas, já discutido anteriormente.<sup>15, 24</sup> Neste cenário, é importante destacar a relevância do caráter regional na distribuição e dispersão do nitrogênio, logo é preciso avaliar todas as condições climáticas e socioeconômicas atuais que impactam este tema na região do interior do estado de São Paulo, onde foi conduzido este trabalho.

#### **1.4 Nitrogênio ambiental no interior do estado de São Paulo**

O estado de São Paulo representa papel relevante no cenário econômico nacional em decorrência das atividades de diversos setores como petrolífero e de agronegócios. Por exemplo, as refinarias paulistas produziram em 2011 o equivalente a 44% da capacidade de produção total do país, impulsionadas basicamente pelo mercado nacional interno, no qual o



estado de São Paulo representa 25% do mercado de combustíveis derivados do petróleo e 31% de gás natural.<sup>43</sup>

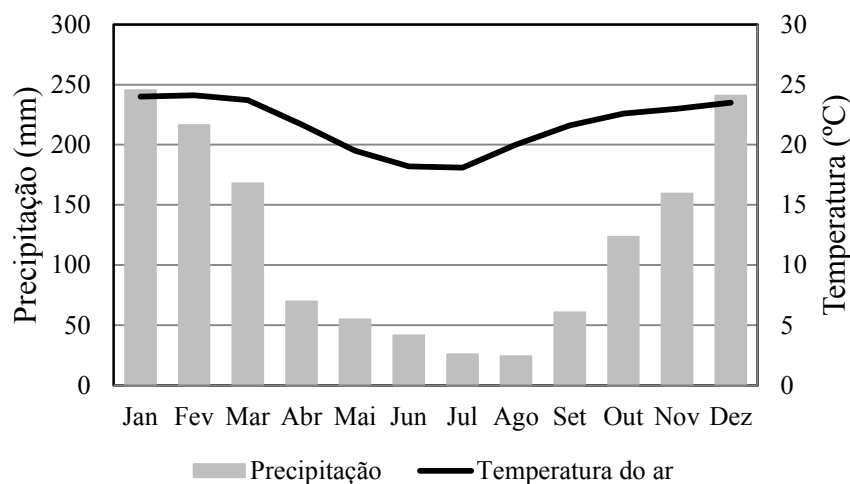
Também de maneira significativa, o agronegócio paulista foi responsável pela exportação de 23% do total nacional de exportações deste setor, somando mais de US\$ 23 bilhões de dólares.<sup>44</sup> Os principais destaques são as produções de suco de laranja, de carne bovina e de derivados da cana de açúcar, sendo que os dois primeiros exemplos representam respectivamente 95 e 40% da exportação nacional. Já a cana de açúcar pode ser considerada a principal cultura agrícola do estado de São Paulo, sendo cultivada em 5 milhões de hectares distribuídos por grande parte de seu território, principalmente nas regiões centro-norte. Desta forma, no ano de 2011 a indústria sucroalcooleira paulista foi responsável por 58% e 81% da exportação nacional de açúcar e etanol, respectivamente, somando cerca de US\$ 10 bilhões de dólares.<sup>43, 45</sup>

No entanto, apesar do benefício econômico indiscutível destes setores de produção citados, suas atividades estão diretamente associadas à introdução de nitrogênio reativo no ambiente pelos processos de combustão e fertilização do solo, como discutido anteriormente. A intensificação destas atividades, decorrente do desenvolvimento econômico, pode colocar os ecossistemas naturais de todo o estado em condição de grande susceptibilidade ao excesso de nitrogênio.

Neste panorama, o caso específico da cana de açúcar se mostra o mais preocupante entre os três citados, e não apenas pela abrangência territorial de seu cultivo. Um dos motivos de preocupação é que os produtos finais da indústria sucroalcooleira (açúcar e etanol) são compostos apenas pelos elementos carbono, oxigênio e hidrogênio. Isto significa que todos os outros nutrientes necessários ao crescimento vegetal são eliminados em algum momento dos processos produtivos, e caso não haja rigoroso controle, podem ser disponibilizados em ecossistemas terrestres e aquáticos.<sup>46</sup>

Outro ponto importante referente à cana de açúcar é sua relação com poluição atmosférica, um tema que sofre influência tanto de condições climáticas da região produtora quanto das práticas agrícolas. As principais regiões produtoras da cultura canavieira no estado apresentam clima tropical úmido ou temperado úmido, definidos como Aw e Cwa pela classificação climática de Koeppen, que apresentam verão quente e chuvoso (de novembro a março) e uma estação seca de inverno (de abril a setembro).<sup>47</sup> Como exemplo, a figura 6 a seguir apresenta dados mensais médios de precipitação acumulada (em milímetros) e temperatura do ar (° C) para a cidade de Araraquara, situada em região produtora central do estado, com clima tropical úmido.<sup>48</sup>

**Figura 6** - Gráfico de dados médios mensais de precipitação acumulada (mm) e temperatura do ar (°C) para a cidade de Araraquara, cujo clima é tropical úmido, Aw na classificação de Koeppen.<sup>48</sup>



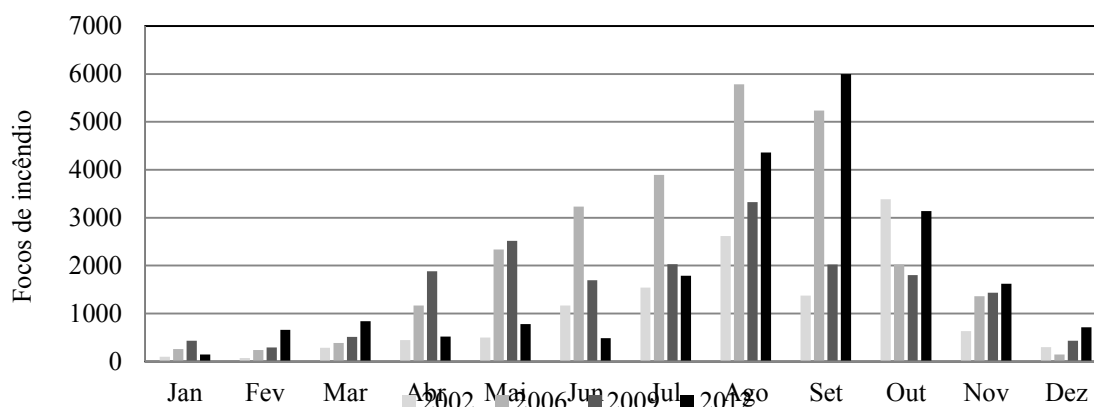
Fonte: autoria própria.

A colheita da cana de açúcar ocorre no período de maio a novembro, portanto coincidente com a estação seca. Embora possa ocorrer de maneira mecanizada, a colheita manual sempre foi predominante e neste processo é recorrentemente praticada a queima da palha da cana para promover maior segurança e eficiência. A queima de biomassa causa emissão de gases e partículas de composição variada, que conseqüentemente participam de processos atmosféricos e podem impactar os ecossistemas e a biosfera também de distintas maneiras.<sup>49</sup> De modo geral, a queima de biomassa no estado se tornou objeto de crítica do ponto de vista de saúde pública,<sup>50</sup> pois influencia parâmetros de qualidade do ar como concentração e composição de partículas inaláveis,<sup>51, 52</sup> concentração de ozônio,<sup>53</sup> bem como pode ser responsável pela emissão de compostos de caráter ácido<sup>54</sup> e de compostos orgânicos carcinogênicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.<sup>55</sup>

Os efeitos da prática de queimadas se refletem diretamente sobre a saúde da população, de modo que já foram evidenciadas correlações significativas com dados de internações hospitalares por doenças respiratórias,<sup>56, 57</sup> e também há indícios de que os grupos etários de crianças e idosos tendem a serem mais susceptíveis estes danos à saúde.<sup>58</sup> A constatação dos impactos de queimadas sobre o aspecto de saúde pública motivou o decreto da lei estadual nº 11.241 em 2002, que dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar aplicada com objetivo de facilitação do corte. Nela, fica estabelecido que a queima deverá ser reduzida gradualmente, em termos percentuais em relação à área de cultivo, até ser totalmente eliminada em 2021 em áreas mecanizáveis e em 2031 em áreas não mecanizáveis.<sup>59</sup>

Segundo dados publicados pelo governo do estado, entre os anos de 2007 e 2010 houve um aumento da contribuição da colheita mecanizada de cana de açúcar, que passou de 34% para 56% da área colhida o que teria contribuído para redução das queimadas.<sup>45</sup> Entretanto, dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) mostram que o número total de focos de incêndio no estado de São Paulo, que são majoritariamente influenciados por queima na colheita da cana de açúcar, não obedecem igual tendência. A figura 7 a seguir apresenta graficamente o número mensal de focos de incêndio no estado de São Paulo observados por satélite nos anos de 2002, 2006, 2009 e 2012. Nesta figura é possível observar que a queima de biomassa se intensifica nos meses mais secos do ano (período de colheita de cana) e, além disso, que a despeito do rigor legal quanto à eliminação da queima na colheita canavieira, o número de focos de incêndio apresentou tendência de crescimento no período considerado. Em valores absolutos, a queima de biomassa em 2012 (21039 focos de incêndio) foi aproximadamente 70% superior em relação à queima referente a 2002 (12407 focos de incêndio), ano em que foi aprovada a referida lei estadual.<sup>60</sup>

**Figura 7** - Gráfico do número mensal de focos de incêndio no estado de São Paulo observados por satélite nos anos de 2002, 2006, 2009 e 2012.<sup>60</sup>



Fonte: autoria própria.

Ou seja, a queima de biomassa, principalmente associada à colheita de cana de açúcar nos meses mais secos do ano, é ainda uma questão atual e ocorre com grande intensidade no estado de São Paulo, logo com intensidade proporcional também ocorrem suas implicações ambientais. Além da discussão no mérito de saúde pública, neste trabalho deve ser particularmente ressaltada sua interferência na distribuição de nitrogênio no ambiente na região da cidade de Araraquara.

Nos últimos anos, foram observadas associações significativas entre queima de biomassa e emissão de compostos de nitrogênio reativo para a atmosfera. Em 2003, estimava-se que esta fonte era responsável por emissão anual superior a 45 mil toneladas de nitrogênio na forma de  $\text{NO}_x$ , o que representava, na época, aproximadamente 30% do fertilizante aplicado anualmente à cultura canavieira.<sup>61</sup> Posteriormente, em 2008, foram analisados também dados de emissão de nitrogênio reativo gasoso como gás  $\text{NH}_3$ , e na forma de material particulado como  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ . Como resultado, observou-se emissão de 57 mil toneladas de nitrogênio reativo total para a atmosfera, o que representava aproximadamente 35% do fertilizante adicionado.<sup>62</sup>

Como descrito anteriormente, uma vez emitidos para a atmosfera, os compostos reativos de nitrogênio participam de um fenômeno em cascata que tem como resultado final a formação de aerossol atmosférico e redistribuição do nitrogênio para os ecossistemas terrestres e aquáticos por deposição.<sup>16</sup> Estima-se que, em 2010, o fluxo de deposição atmosférica seca anual de nitrogênio reativo (a soma das deposições  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ) para florestas tropicais e corpos de água tenha sido de 8,58 e 1,12 kg por hectare, respectivamente, o que representa um aumento de 12,2 vezes em relação a um período pré-industrial.<sup>63</sup> Estes compostos são muito solúveis em água e uma vez depositados sobre ecossistemas se tornam imediatamente disponíveis à assimilação vegetal, ou aos mecanismos do ciclo biogeoquímico deste elemento. Assim, o atual cenário de intensa deposição seca de nitrogênio pode representar um importante vetor de disponibilização deste macronutriente, o que em ecossistemas aquáticos, por exemplo, pode ser significativo no aumento de produção primária.

#### 1.4.1 Considerações sobre fontes de emissão e composição de aerossol atmosférico

Apresentaram-se até aqui evidências de haver grande relevância da deposição atmosférica seca de nitrogênio reativo como vetor de disponibilização deste nutriente para ecossistemas terrestres e aquáticos na região de Araraquara, em condição fortemente influenciada pela cultura agrícola da cana de açúcar, mais especificamente pela queima de biomassa praticada na colheita. No entanto, duas outras considerações são relevantes sobre este tema e dizem respeito às fontes de emissão e à composição de aerossol atmosférico.

Além da queima de biomassa existem outras fontes de emissão de material particulado para a atmosfera como ressuspensão do solo (especialmente na situação sazonal de baixa umidade do solo), emissão oceânica e emissão biogênica. Além disso, o aerossol pode ser

formado na atmosfera a partir de reações químicas entre compostos gasosos ou entre partículas e gases, situação em que é denominado aerossol secundário. No estudo mais recente conduzido na região de Araraquara, a queima de biomassa foi a fonte principal de emissão de aerossol em tamanho de partículas inaláveis, contribuindo com 42% da emissão, no entanto outras fontes foram também relevantes, como o aerossol secundário (31%) e ressuspensão do solo (21%).<sup>63</sup>

As fontes de emissão, e também os processos de formação na atmosfera (no caso do aerossol secundário), afetam diretamente a composição do aerossol, que além do nitrogênio reativo, contém outros compostos solúveis como fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ); cátions de elementos como cálcio, magnésio potássio e sódio, e ácidos orgânicos de baixa massa molecular. A queima de biomassa também provoca aumento significativo da concentração de boa parte destas espécies químicas em aerossol, portanto seu potencial de disponibilização de macronutrientes pode ir além da deposição de nitrogênio.<sup>51</sup>

Neste sentido, particular atenção deve ser dedicada ao fósforo presente no aerossol, pois neste mesmo estudo anterior, verificou-se que a deposição atmosférica seca anual de fósforo solúvel, na forma de fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), para os ecossistemas aquáticos nesta região foi em torno de  $0,08 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , o que foi considerado como sendo 6,2 vezes superior à deposição estimada para o período pré-industrial nesta região.<sup>63</sup> No entanto, fósforo solúvel usualmente constitui porção minoritária do fósforo total em aerossóis e está principalmente associado a emissões antrópicas (processos diversos de combustão). Estima-se que a porção solúvel represente, em uma média global, 17,3% do fósforo total presente em aerossol, mas em alguns casos esta contribuição pode ser de 50% ou mais, especialmente em regiões intensamente urbanizadas e industrializadas.<sup>64-68</sup> Ou seja, nesta região do interior paulista, é possível que a deposição total de fósforo seja ainda maior que a deposição de fósforo solúvel, o que representaria certamente uma importante fonte deste nutriente para ecossistemas terrestres e aquáticos.

De um modo geral, a despeito destas condições alarmantes, até o presente momento nenhuma iniciativa foi conduzida no sentido de avaliar a real extensão do efeito da deposição atmosférica seca de macronutrientes sobre os ecossistemas aquáticos desta região do interior do estado de São Paulo tão impactada por atividades antrópicas, e é precisamente com este objetivo que foi conduzido o presente trabalho.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve dois objetivos: (1) avaliar quantitativamente a contribuição da deposição atmosférica seca no aporte total de espécies químicas solúveis de nutrientes, especialmente compostos de nitrogênio, para um reservatório, e (2) avaliar seu potencial de indução do fenômeno de eutrofização deste ecossistema localizado no interior do Estado de São Paulo, especificamente na região de Araraquara, sob influência das características climáticas e da cultura agrícola peculiares à região.

## 3 METODOLOGIA

Um grande conjunto de aspectos teóricos e práticos pode permear os estudos de avaliação de fenômenos de eutrofização em ecossistemas lênticos, dependendo de seus objetivos.<sup>69</sup> No contexto específico deste trabalho, foram conduzidas duas etapas conceituais iniciais: a identificação das fontes principais (ou mais significativas) de nutrientes e o estabelecimento de um modelo de aporte de nutrientes para o ecossistema estudado. Todas as subsequentes abordagens acerca dos procedimentos experimentais e as interpretações dos resultados para alcance dos objetivos se fundamentaram neste modelo proposto.

### 3.1 Identificação das fontes principais e definição de modelo conceitual de aporte de nutrientes

Em uma análise abrangente, o aporte de nutrientes para corpos hídricos interiores deriva tipicamente de sete fontes principais,<sup>69</sup> descritas a seguir:

1. Erosão geológica. Aporte natural de nutrientes para o corpo hídrico a partir de processos de erosão do solo, dependente das características de composição geológica do local no qual o ecossistema se encontra.
2. Aporte antrópico difuso (não pontual) de nutrientes a partir das características geográficas locais associadas, por exemplo, à aplicação de fertilizantes no cultivo agrícola nas proximidades das margens do corpo hídrico.
3. Aporte antrópico pontual de nutrientes em despejo de efluentes, tratados ou não.

4. Aporte natural difuso (não pontual) de nutrientes em fluxos de água por escoamento superficial pelas margens ou por águas subterrâneas (não associados a atividades antrópicas).
5. Aporte de nutrientes sobre a superfície do corpo hídrico a partir de deposições atmosféricas de gases e partículas.
6. Fertilização interna por disponibilização de nutrientes a partir de processos biológicos de decomposição no sedimento.
7. Fertilização interna por disponibilização de nutrientes a partir de processos físico-químicos como alterações de potencial redox e pH no sedimento.

Todas estas fontes podem contribuir significativa e simultaneamente para a disponibilização de nutrientes a um corpo hídrico, no entanto, diversas características específicas de cada ecossistema (relacionadas às atividades antrópicas em seu entorno e em sua bacia de drenagem) são imprescindíveis na tentativa de inferir sobre a predominância de alguma fonte (ou algumas fontes) em relação a outras, ou de excluir fontes menos significativas. Neste sentido, é preciso conhecer as características principais do reservatório estudado que se relacionam com estas possíveis fontes de nutrientes.

O reservatório estudado localiza-se em propriedade particular (Clube Náutico de Araraquara), próximo à Rodovia Antônio Machado Sant'Anna – SP 255, no Município de Américo Brasiliense – SP (coordenadas: - 21° 42' 50.89''; - 48° 1' 28.56''), a 15 km do município de Araraquara. Foi construído na década de 1960 pelo represamento das águas do ribeirão Anhumas (afluente do Rio Mogi Guaçu), tem área superficial de 82 hectares (820000 m<sup>2</sup>) e profundidade média de 3,5 metros, variando entre 1,2 e 7,5 metros.<sup>70</sup> Desde sua criação o reservatório tem sido utilizado para fins recreativos, como pesca e esportes náuticos. Portanto grande parte do perímetro de suas margens teve a cobertura vegetal nativa substituída por vegetação rasteira para facilitar o acesso à água. Outras características relevantes são que não há despejo de efluentes de nenhum tipo no reservatório e o clube não mantém cultivo agrícola em sua propriedade, o que implica em não haver aplicação de fertilizantes de qualquer tipo próximo às margens. As regiões da propriedade relacionadas às questões de cultivo e vegetação nativa das margens estão apresentadas na figura 8.

**Figura 8** - Imagem de satélite do reservatório estudado. Área 1: região da propriedade particular do Clube Náutico onde não há cultivo agrícola; Área 2: região onde a cobertura vegetal nativa das margens do reservatório foi preservada.



Fonte: Satélite Google.

De acordo com estas características descritas, embora o ecossistema em questão esteja situado em uma propriedade com ocupação humana e em uma região tipicamente produtora agrícola, as fontes antrópicas difusa e pontual (2 e 3, respectivamente) foram admitidas como pouco significativas no entorno imediato do reservatório. Todas as outras fontes foram admitidas como possivelmente significativas e a partir de então foram estabelecidos os 6 principais aportes de nutrientes associados a elas, descritos a seguir, constituindo o modelo conceitual de aporte de nutrientes para o ecossistema:

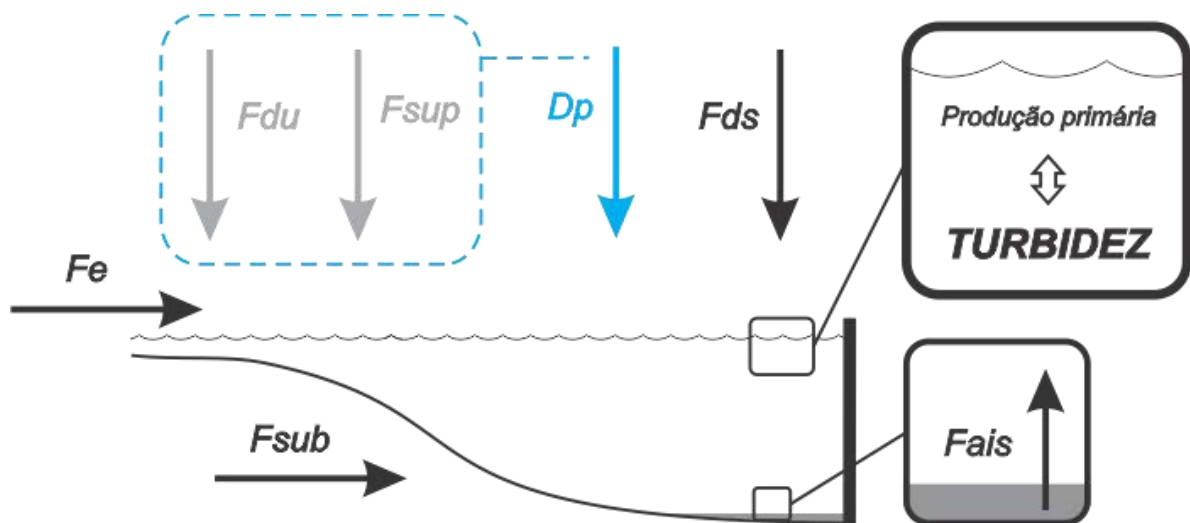
- Aporte de nutrientes pela entrada de água do reservatório, a partir do ribeirão de alimentação (Fe). No qual considera-se que há contribuições de fontes como erosão geológica (1) e fontes antrópicas (2 e 3) que tenham ocorrido a montante da entrada do reservatório, o que é certamente relevante já que o ribeirão Anhumas corta região de intensa produção agrícola e ocupação humana, colocando-o como possivelmente mais significativo para o reservatório.
- Aporte de nutrientes por deposição atmosférica seca (Fds), que é foco principal deste trabalho e se relaciona com a fonte 5 citada anteriormente.
- Aporte de nutrientes a partir da água intersticial do sedimento (Fais), importante fonte de fertilização interna a partir do sedimento do ecossistema, associada às fontes 6 e 7 citadas anteriormente.
- Aporte de nutrientes a partir de águas subterrâneas (Fsub), associada a fonte 4.



- Aporte de nutrientes por deposição úmida ( $F_{du}$ ), em eventos de precipitação sobre a superfície do reservatório (fonte 5).
- Aporte de nutrientes por escoamento superficial pelas margens do reservatório ( $F_{sup}$ ), associada à fonte 4.

Os quatro primeiros ( $F_e$ ,  $F_{ds}$ ,  $F_{ais}$  e  $F_{sub}$ ) são aqueles considerados mais significativos e que foram efetivamente avaliados por análises ambientais. Os aportes ( $F_{du}$  e  $F_{sup}$ ) são diretamente decorrentes de precipitação atmosférica, portanto sua relevância no aporte total de nutrientes deve ser maior no período chuvoso. No entanto, especificamente em relação à deposição úmida, nesta situação sazonal há menor emissão atmosférica de nutrientes e conseqüentemente a deposição atmosférica é também menor.<sup>49</sup> Por isso, de um modo geral, espera-se que estes sejam menos significativos no modelo considerado, e assim estes não foram calculados a partir de análises experimentais. No entanto, como é possível considerar haver relação de proporcionalidade direta entre estes aportes e a precipitação acumulada na região ( $D_p$ ), esta foi considerada como um possível indicador de  $F_{du}$  e  $F_{sup}$ . A figura 9 apresenta esquema do modelo conceitual de aporte definido.

**Figura 9** - Modelo conceitual de aporte de nutrientes para o reservatório. Os aportes considerados foram: aporte pela água de alimentação na entrada do reservatório ( $F_e$ ); por deposição atmosférica seca ( $F_{ds}$ ); a partir da água intersticial do sedimento ( $F_{ais}$ ); a partir de águas subterrâneas ( $F_{sub}$ ); por deposição úmida ( $F_{du}$ ) e por escoamento superficial pelas margens do reservatório ( $F_{sup}$ ). Aportes representados por setas de cor preta foram efetivamente avaliados por análises ambientais, e aqueles representados por setas de cor cinza não foram avaliados por análises experimentais e tiveram a precipitação acumulada ( $D_p$ ) considerada como indicador.



Fonte: autoria própria.

A partir deste modelo, as atividades experimentais foram conduzidas para permitir a determinação dos fluxos (unidade de massa/unidades de tempo e área) ou cargas totais (unidade de massa/unidade de tempo) de nutrientes para o reservatório. Resgatando os objetivos do trabalho, a contribuição da deposição atmosférica seca no aporte total de espécies químicas solúveis de macronutrientes foi avaliada em termos percentuais pela comparação com os aportes mais significativos encontrados. Agora, para avaliar o efeito da deposição atmosférica seca na indução do fenômeno de eutrofização neste ecossistema, foi necessária a adoção de uma premissa fundamental, também representada na figura 9. A disponibilização de espécies iônicas de macronutrientes para qualquer ambiente aquático, independente de suas fontes, pode resultar em aumento de produção primária, logo em aumento no grau de trofia do ecossistema aquático. Como descrito anteriormente, indicadores de grau de trofia, e mais especificamente de biomassa algal, são concentração de clorofila-a na superfície e transparência da água de um corpo hídrico. Desta forma, a relação entre fontes de nutrientes e aumento de biomassa foi avaliada por correlações estatísticas entre estes indicadores (principalmente turbidez) e os fluxos (ou cargas) de nutrientes determinados.

### **3.2 Materiais e métodos**

Em quaisquer abordagens práticas de análises ambientais, os procedimentos de coleta e tratamento de amostras e as condições do método de determinação dependem necessariamente de características das amostras e também do tipo de analito que se deseja determinar. Neste trabalho, foi necessário conhecer a concentração de compostos iônicos de macronutrientes em diferentes matrizes como água, aerossol e sedimento. Foi também necessário determinar concentração de fósforo total em aerossol. Além disso, foi necessário monitoramento de parâmetros de qualidade da água como concentração de clorofila-a e turbidez na superfície do reservatório, bem como vazão do reservatório e precipitação acumulada na região durante o estudo. Nesta seção serão descritos em detalhes todos os diversos procedimentos, metodologias analíticas e equipamentos aplicados de acordo com os objetivos e características inerentes a cada análise.

#### **3.2.1 Locais de coleta de amostras**

Todos os locais de coleta estão indicados na figura 10. As coletas de água foram realizadas em dois locais. O primeiro, localizado no ribeirão de alimentação (L1) equivalente

à entrada de água do reservatório. O segundo, localizado ao longo de um píer de pesca (L2), no qual foram coletadas amostras em três pontos distintos ao longo da largura do corpo hídrico, nos quais as amostras foram coletadas tanto da superfície quanto do fundo. A coleta de aerossol realizou-se em local indicado na figura 10 como L3. Destas amostras citadas, ao todo foram realizadas 17 coletas, em intervalos de 15 a 20 dias aproximadamente, durante o período de janeiro a outubro de 2012. A coleta de amostras de sedimento foi realizada uma única vez, no ponto indicado como L4. Coletas de amostras de água subterrânea foram realizadas três vezes a partir de tubulações de distribuição de água de poços artesianos, nos locais indicados como L5 e L6.

**Figura 10** - Pontos de coleta indicados em imagem de satélite do reservatório estudado. L1: local de coleta de água do ribeirão Anhumas, próximo à entrada de água do reservatório; L2: coleta de água do reservatório em três pontos distribuídos ao longo de um píer de pesca que atravessa quase toda a largura do reservatório; L3: local de coleta de aerossol atmosférico; L4: local de coleta do testemunho de sedimento; L5 e L6: locais de coleta de água subterrânea a partir poços artesianos.



Fonte: Satélite Google.

### 3.2.2 Análise de espécies iônicas de nutrientes em aerossol, água e sedimento

#### 3.2.2.1 Procedimentos de coleta e armazenamento de amostras

Para a coleta de aerossol atmosférico utilizou-se equipamento coletor de grande volume modelo TE-5000 TSP da marca Tisch Environmental Solutions. O material foi coletado em seis estratos de faixas de tamanho de partículas por impactação sobre filtros de fibra de vidro

Whatman. As especificações de faixa tamanho de partícula coletada em cada estrato estão descritas na tabela 6.

**Tabela 6** - Faixa de tamanho de partícula de aerossol em cada estrato coletado pelo equipamento.

<b>Estrato</b>	<b>Faixas de tamanho de partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
a	7,2 -
b	3,0 – 7,2
c	1,5 – 3,0
d	0,95 – 1,5
e	0,49 – 0,95
f	0 – 0,49

Fonte: autoria própria.

O tempo de cada coleta foi de aproximadamente 24 horas, para ser representativo das variações de concentração entre períodos diurno e noturno, e a vazão de ar empregada nas coletas foi de aproximadamente  $1,1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . Mais detalhes de tempo e vazão de coleta de cada amostragem serão descritos mais adiante, quando necessários para cálculos de concentração das espécies químicas em aerossol. Após a coleta, os filtros de cada estrato contendo aerossol foram dobrados, recobertos por camada de papel alumínio e colocados em sacos plásticos individuais, que foram então armazenados até a análise (armazenamento de todas as amostras será descrito adiante).

As coletas de água do ribeirão de alimentação e do reservatório estudado foram realizadas de duas maneiras diferentes. Amostras de água da superfície foram coletadas diretamente em tubos tipo falcon de polietileno de alta densidade, com 50 mL de capacidade. Para coleta das amostras do fundo do reservatório utilizou-se equipamento coletor construído com tubos de cloreto de polivinila (PVC), a partir do qual se transferia volume apropriado das amostras para tubos tipo falcon. As amostras de água subterrânea foram coletadas diretamente em tubos falcon a partir de tubulações de poços artesianos localizados às margens do reservatório. Todos os recipientes contendo as amostras foram então armazenados.

Com relação ao sedimento do reservatório, empregou-se equipamento do tipo Kajak-Brinkhurst para coleta de duplicata de testemunho em tubos cilíndricos e translúcidos de acrílico. Os testemunhos apresentaram aproximadamente 38 cm de profundidade total e logo após a coleta foram divididos em sub amostras a cada 2 cm de profundidade, que foram transferidas para sacos plásticos de polietileno do tipo *zip lock* e então armazenadas.

Todos os recipientes de coleta e armazenamento de amostras foram utilizados limpos e secos. O armazenamento de todas as amostras citadas foi feito em refrigerador em

temperatura inferior a  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até o momento das determinações. O período de armazenamento das amostras de aerossol e água foi de aproximadamente 30 dias, já as amostras de sedimento permaneceram armazenadas desta forma somente 3 dias até as determinações.

### 3.2.2.2 Tratamento de amostras

As amostras de água (do ribeirão, do reservatório e subterrânea) foram submetidas a apenas uma etapa de tratamento: filtração em filtros de seringa Millipore, de 5 mL de capacidade, com membrana hidrofílica de porosidade  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  para retirar material particulado com dimensões superiores à porosidade da membrana.

A análise de aerossol envolveu duas etapas de tratamento das amostras. Inicialmente, uma porção de  $4\text{ cm}^2$  de cada filtro contendo aerossol coletado foi submetida à etapa de extração aquosa de seus constituintes solúveis com 10 mL de água deionizada (obtida de sistema Milli-Q Millipore) sob agitação mecânica por 40 minutos. Os extratos obtidos foram então submetidos ao mesmo procedimento de filtração descrito para as amostras de água (com filtros de seringa Millipore) para depois serem submetidos às determinações.

As amostras de sedimento foram submetidas a três etapas de tratamento. Cada sub amostra obtida do testemunho foi inicialmente centrifugada por 40 minutos a 3500 rotações por minuto (RPM). Esta etapa promove separação da água intersticial do componente particulado do sedimento. Posteriormente, a água intersticial obtida na centrifugação foi submetida à filtração pelo mesmo procedimento descrito para amostras de água (com filtros de seringa Millipore). Por fim, o volume de água intersticial filtrado foi submetido à nova filtração agora com cartuchos de fase reversa (C18) para retenção de matéria orgânica de cadeia longa (como substâncias húmicas, por exemplo) presente nas amostras. Esta etapa foi necessária para diminuir risco de comprometimento dos componentes do equipamento de cromatografia iônica empregado nas determinações descritas a seguir.

### 3.2.2.3 Métodos de determinação

As espécies iônicas analisadas foram sódio ( $\text{Na}^+$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrito, ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ), acetato ( $\text{H}_3\text{CCOO}^-$ ) e formiato ( $\text{HCOO}^-$ ). As concentrações de cada uma delas nas diversas amostras foram determinadas por cromatografia de troca de íons em dois equipamentos. Inicialmente, tanto as espécies catiônicas quanto as aniônicas

foram determinadas em equipamento Dionex modelo DX-120, que contava com supressora de íons Dionex CSRS 300 4-mm, coluna de guarda para ânions IonPac CG12A (4 x 50 mm), coluna para ânions IonPac AS14A 4 x 250 mm, detecção condutimétrica e injetor automático Dionex AS40 acoplado. Posteriormente, o equipamento DX-120 foi empregado apenas para análise de cátions e a análise de ânions passou a ser realizada em equipamento Dionex/Thermo Scientific IC-5000, com coluna capilar ACES 300, detector condutimétrico capilar, supressora auto regenerante e gerador de eluente EGC-KOH.

No equipamento DX-120 empregou-se solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $11,3 \text{ mmol L}^{-1}$ , como eluente para determinação de cátions, enquanto que para determinação de ânions foi utilizado como eluente solução tampão  $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ , com respectivas concentrações  $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ . No equipamento IC-5000 foi utilizado KOH como eluente com programa de eluição gradiente, com variação da concentração da base de 7 a  $35 \text{ mmol L}^{-1}$  em cada corrida. Em todas as determinações foram construídas curvas analíticas relacionando área do pico cromatográfico com concentração, cuja faixa linear empregada foi de 0,1 a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Em todas as soluções padrão preparadas e também nos procedimentos de lavagem de vidraria foi utilizada água deionizada, e os reagentes utilizados no preparo de soluções padrão foram todos da marca J.T. Baker, de pureza analítica. As figuras de mérito dos métodos de determinação relativos ao equipamento DX-120 estão expostos na tabela 7, e os mesmos parâmetros dos métodos relativos ao equipamento IC-5000 estão dispostos na tabela 8.

**Tabela 7** - Figuras de mérito dos métodos analíticos para determinação de espécies iônicas por cromatografia de troca de íons em equipamento DX-120 nas configurações descritas.

Espécie iônica	Figuras de mérito dos métodos analíticos				
	$r^2$	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	LD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Sódio	0,9952	1,96E+06	1,62E+05	0,0937	0,284
Amônio	0,9991	5,58E+05	1,04E+05	0,0401	0,122
Potássio	0,9982	9,67E+05	-8,68E+05	0,0580	0,176
Magnésio	0,9996	1,50E+06	9,13E+04	0,0259	0,0785
Cálcio	1,0000	1,44E+06	1,28E+05	8,80E-03	0,0267
Ac/for	0,9993	5,20E+05	1,09E+04	0,0366	0,111
Cloreto	0,9971	1,02E+06	-1,41E+05	0,0733	0,222
Nitrito	0,9994	5,15E+05	2,36E+04	0,0325	0,099
Nitrato	0,9985	5,90E+05	-4,17E+04	0,0520	0,158
Fosfato	0,9989	2,94E+05	-2,67E+04	0,0438	0,133
Sulfato	0,9992	5,42E+05	-4,45E+05	0,0374	0,113
Oxalato	0,9989	3,75E+05	-3,27E+05	0,0448	0,136

Fonte: autoria própria.

**Tabela 8** - Figuras de mérito dos métodos analíticos para determinação de espécies iônicas por cromatografia de troca de íons em equipamento IC-5000 nas configurações descritas.

Espécie iônica	Figuras de mérito dos métodos analíticos				
	r <sup>2</sup>	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Acetato</b>	0,9988	0,143	0,00199	0,0458	0,139
<b>Formiato</b>	0,9997	0,254	-0,0154	0,0217	0,0657
<b>Cloreto</b>	0,9997	0,412	-0,0279	0,0236	0,0716
<b>Nitrito</b>	0,9996	0,247	-0,0203	0,0267	0,0809
<b>Nitrato</b>	0,9982	0,225	-0,0235	0,0578	0,176
<b>Fosfato</b>	0,9999	0,128	0,0271	0,0132	0,0399
<b>Sulfato</b>	0,9991	0,292	-0,0249	0,0414	0,126
<b>Oxalato</b>	0,9999	0,281	0,0117	0,0150	0,0455

Fonte: autoria própria.

### 3.2.3 Análise de fósforo total em aerossol atmosférico

#### 3.2.3.1 Procedimentos de coleta e armazenamento de amostras

Foram feitas coletas de aerossol total entre janeiro e outubro de 2011 no campus da Universidade Estadual Paulista-UNESP (coordenadas: 21° 48 '50,26'' S, 48° 12' 07,64'' W, a 658 m de altitude). Um equipamento coletor de grande volume (modelo TE-5000, Tisch Ambiental Inc.) foi instalado sobre o telhado de um edifício em aproximadamente 5 metros de altura. As amostras foram coletadas utilizando filtros de fibra de vidro (Whatman), durante períodos de 24 h. Após a coleta, os procedimentos de armazenamento foram iguais aos descritos nas seções anteriores, os filtros foram envoltos em folha de papel alumínio, colocados em sacos de plástico e armazenados em congelador até que as análises fossem realizadas.

#### 3.2.3.2 Tratamento de amostras

As amostras de aerossol foram submetidas a dois procedimentos prévios à análise. O primeiro permitiu análise da porção solúvel do aerossol por extração aquosa, conduzida da mesma forma descrita nas seções anteriores, com determinação cromatográfica de fósforo solúvel (fosfato) e de outras espécies iônicas de macro e micronutrientes. O segundo procedimento foi digestão ácida para converter as diferentes formas insolúveis de fósforo em aerossol (incluindo as espécies orgânicas de baixo e alto peso molecular e compostos

inorgânicos de fósforo) em fosfato. Foram adicionados 5 mL de ácido nítrico e 2 mL de ácido sulfúrico a porções de 8 cm<sup>2</sup> dos filtros (referentes às mesmas amostras analisadas por extração aquosa), as quais foram deixadas sob aquecimento moderado por períodos de 30 a 45 min. Por fim, os extratos ácidos foram então neutralizados com 10 mol L<sup>-1</sup> de NaOH para futura determinação.<sup>71</sup>

#### 3.2.4.3 Método de determinação

O fosfato resultante (equivalente ao fósforo total em aerossol) nos extratos obtidos após digestão ácida foi quantificado pelo método colorimétrico padrão do ácido ascórbico (ou azul de molibdênio), utilizando espectrofotômetro modelo U-2000 (Hitachi) equipado com uma célula de 1,0 cm de comprimento de caminho óptico. Neste método, inicialmente deve-se preparar um reagente combinado pela mistura de 50,0 mL de ácido sulfúrico 2,5 mol L<sup>-1</sup>; 5,00 mL de solução de antimônio tartarato de potássio 2 mmol L<sup>-1</sup>; 15,0 mL de solução de molibdato de amônio 30 mmol L<sup>-1</sup> e 30,0 mL de solução de ácido ascórbico 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Para as determinações, volumes de 5,0 mL do reagente combinado devem ser adicionados às soluções (padrão ou amostras) contendo fosfato, e após tempo de reação de 15 a 30 minutos, devem-se realizar medidas espectrofotométricas em 880 nm de comprimento de onda.<sup>71</sup> A faixa linear da curva analítica adotada foi de 0,1 a 0,5 mg P L<sup>-1</sup>, e o limite de quantificação (LQ) da técnica colorimétrica, em termos das concentrações atmosféricas, foi de 36,2 ng P m<sup>-3</sup>.

#### 3.2.4 Análise de parâmetros de qualidade da água, determinação de vazão e de precipitação acumulada

##### 3.2.4.1 Clorofila-a

Para determinação da concentração de clorofila-a coletou-se cerca de 3 litros de água diretamente com recipiente apropriado de polietileno de alta densidade recoberto com papel alumínio para evitar exposição direta da amostra à luz. Após a coleta, o recipiente foi armazenado por no máximo 3 horas em refrigerador, a temperatura de 17 °C, até a filtração. Volumes em torno de 500 mL da amostra de água coletada foram filtrados em sistema com aplicação de vácuo com filtros Whatman GF/F 1825-047 de 47 mm de diâmetro, resultando em seis replicatas de material filtrado. Cada filtro foi então recoberto por papel alumínio e



armazenado em refrigerador em temperatura de  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  por no máximo 15 dias até a determinação.

A seguir, a concentração de clorofila-a foi determinada por método espectrofotométrico após extração com acetona. Inicialmente, cada filtro foi macerado com 5 mL acetona 90%, preparada com água deionizada, em almofariz e pistilo de porcelana. A mistura resultante, extrato de acetona e material sólido do filtro em suspensão, foi centrifugada a seguir por 20 minutos em 2000 rpm. Após a centrifugação o sobrenadante foi separado, teve seu volume medido em proveta de 10 mL e foi então submetido a medias espectrofotométricas em equipamento HITACHI U-2000 nos comprimentos de onda de 663 e 750 nm.

A clorofila-a é um pigmento que absorve radiação na região do comprimento de onda de 663 nm, porém outros pigmentos podem apresentar absorção nesta mesma região, se caracterizando como interferentes na análise. Para minimizar esta interferência realiza-se a medida em 750 nm, pois nesta região a clorofila-a não absorve radiação enquanto que os pigmentos interferentes absorvem. Desta forma a subtração das absorbâncias em 663 e 750 nm oferecem medida da absorbância da clorofila-a. Para cálculo da concentração da Clorofila-a utilizou-se a equação 16, na qual  $A_{663}$ : absorbância em 663 nm;  $A_{750}$ : absorbância em 750 nm;  $C_{\text{clor}}$ : concentração de clorofila-a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ );  $V_{\text{extr}}$ : volume do extrato obtido após centrifugação (L);  $K_{\text{clor}}$ : coeficiente de extinção para clorofila-a ( $K_{\text{clor}} = 89$ );  $V_{\text{filt}}$ : volume de água filtrado (L).<sup>71</sup>

$$C_{\text{clor}} = (A_{663} - A_{750}) \times V_{\text{extr}} / (K_{\text{clor}} \times V_{\text{filt}}) \quad (\text{Equação 16})$$

#### 3.2.4.2 Turbidez

Esta é uma propriedade física que avalia o espalhamento da luz quando um feixe atravessa certo volume de água contendo material sólido em suspensão. A relação da turbidez com eutrofização ocorre quando o crescimento de biomassa de produtores primários em suspensão provoca menor penetração de luz através da coluna de água.<sup>72</sup> A turbidez da água na superfície do reservatório foi medida em cada coleta no campo por equipamento portátil modelo TD-300 marca Instrutherm, que possui mecanismo de calibração externo com dois padrões 0 e 100 unidades nefelométricas de turbidez (NTU, a partir da sigla em inglês), referentes aos valores mínimo e máximo de medida de turbidez oferecidos, respectivamente.

### 3.2.4.3 Vazão do reservatório

Neste trabalho, considerou-se que volume de água que entra no reservatório é igual ao volume de água que sai do reservatório, e para conhecer este valor foi necessário determinar a vazão de saída de água em cada coleta. Como o reservatório possui duas saídas de água, uma a leste e outra a oeste da barragem, considerou-se a vazão total de saída como a soma de ambas as vazões. Para determinar a vazão do reservatório utilizou-se o método do flutuador, que requer um trecho retilíneo de corpo de água, cujo o comprimento seja no mínimo igual ao dobro de sua largura para que um objeto flutuante seja utilizado para determinar a velocidade de escoamento da água e posterior cálculo da vazão.<sup>73</sup>

Estas condições foram satisfeitas na saída oeste, na qual utilizou-se como objeto flutuante um tubo falcon com 60% de seu volume preenchido com água do reservatório. Para o cálculo da vazão de água ( $\text{m}^3 \text{seg}^{-1}$ ), inicialmente determinou-se o tempo (segundos) que objeto flutuante leva ao percorrer o percurso retilíneo de 18 metros. Depois determinou-se a área molhada do corpo de água com a multiplicação da profundidade medida à cada coleta (metros) pela largura constante de 7,9 metros, referentes ao trecho retilíneo em que foi feita a determinação da vazão. Este cálculo está descrito na equação 17, onde t: tempo do percurso do objeto flutuante (s); c: comprimento do trecho retilíneo (18 m); h: profundidade do corpo de água (m); l: largura do corpo de água (7,9 m).

$$V_{z_{\text{oeste}}} = (c / t) \cdot h \cdot l_{\text{oeste}} \quad (\text{Equação 17})$$

Na saída leste o formato curvilíneo do corpo de água impossibilitou a utilização do método do flutuador para determinação da vazão, que então foi considerada proporcional à vazão oeste e calculada por um fator de correção das respectivas áreas molhadas de cada trecho em cada coleta. Considerando que as profundidades eram equivalentes, a vazão leste foi calculada pela correção da vazão oeste pela razão entre largura do trecho da saída leste e largura do trecho de saída oeste, como mostra a equação 18, na qual  $l_{\text{leste}}$ : largura do corpo de água da saída leste (2,8 m);  $l_{\text{oeste}}$ : largura do corpo de água da saída oeste (7,9 m) e  $V_{z_{\text{oeste}}}$ : vazão de água na saída oeste. E como já dito, a vazão total do reservatório foi calculada pela soma das vazões de cada saída de água.

$$V_{z_{\text{leste}}} = (l_{\text{leste}} / l_{\text{oeste}}) \cdot V_{z_{\text{oeste}}} \quad (\text{Equação 18})$$

#### 3.2.4.4 Precipitação acumulada

A precipitação acumulada foi monitorada por estação micro meteorológica (Campbell Scientific) localizada no campus da Universidade Estadual Paulista-UNESP, em um local adjacente às plantações de cana de açúcar a sudoeste da cidade de Araraquara (coordenadas: 21° 48 '50,26'' S, 48° 12' 07,64'' W, a 658 m de altitude), a aproximadamente 18 km de distância do reservatório. Os valores obtidos nesta estação são considerados representativos da precipitação na região e, portanto, foram considerados como valores de precipitação sobre o reservatório.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados e discutidos em seções específicas relacionadas às determinações dos fluxos (ou cargas) de nutrientes associados aos aportes propostos pelo modelo conceitual, à avaliação da contribuição da deposição atmosférica seca na disponibilização de nutrientes para o reservatório e, por fim, à avaliação do efeito da disponibilização de nutrientes no aumento da produção primária deste ecossistema.

### 4.1 Aporte de nutrientes pela entrada de água do reservatório (Fe)

O cálculo da carga de cada espécie iônica, em cada coleta, a partir do aporte Fe ( $\text{g h}^{-1}$ ) foi possível pela aplicação da equação 19, na qual C é a concentração de cada espécie iônica ( $\text{mg L}^{-1}$ ) determinada na água do ribeirão Anhumas e Vz é valor de vazão de entrada de água do reservatório ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ). Os valores de vazão e concentração das espécies iônicas necessários ao cálculo descrito estão apresentados na tabela 9, já os resultados das cargas Fe de cada espécie estão dispostos na tabela 10 e nas figuras 11 a 13.

$$\text{Fe} = \text{C Vz} \quad (\text{Equação 19})$$

Inicialmente, pôde-se observar que as espécies iônicas nitrito, acetato, formiato, fosfato e amônio não foram detectadas nas amostras de água do ribeirão Anhumas. Entre os outros íons analisados, sódio, potássio, magnésio cálcio e cloreto representaram porção majoritária, com concentrações muito superiores às concentrações de nitrato e sulfato, como pode ser

observado na tabela 9. De fato, as cargas médias de nitrato e sulfato somadas representaram menos de 7 % da carga média total, calculada pela soma de todas as cargas Fe médias encontradas, como é apresentado na tabela 10. A figura 11 representa graficamente estas contribuições em termos percentuais.

**Tabela 9** - Concentrações das espécies iônicas no ribeirão Anhumas próximo à entrada de água do reservatório ( $\text{mg L}^{-1}$ ); - = abaixo do limite de quantificação.

2012	Vazão ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )						
		Sódio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Sulfato
18/jan.	3,10	1,67	3,21	1,93	2,17	2,75	0,203	0,320
01/fev.	2,11	0,91	2,44	2,62	2,84	2,39	0,218	0,260
08/fev.	1,19	0,92	2,38	2,82	3,13	2,31	0,250	0,230
29/fev.	1,48	1,19	2,78	1,53	2,20	2,39	0,321	0,220
14/mar.	1,40	1,11	2,64	1,22	1,66	2,63	0,209	0,230
26/mar.	3,97	1,22	2,96	1,41	1,93	2,59	0,370	0,280
07/abr.	1,27	1,32	3,57	1,22	1,62	3,58	0,191	0,310
08/mai.	1,54	1,21	3,26	1,27	1,59	2,52	0,610	0,360
24/mai.	1,03	1,12	3,14	1,23	1,51	2,51	0,738	0,410
27/jun.	2,95	1,15	3,56	1,29	1,57	2,76	0,680	0,420
04/jul.	1,77	1,15	3,27	1,29	1,62	2,58	0,928	0,419
06/ago.	0,90	1,16	2,95	1,22	1,68	1,02	0,225	0,129
20/ago.	1,02	1,14	2,91	1,29	1,82	1,00	0,208	0,126
03/set.	1,22	1,12	2,85	1,22	1,65	1,21	0,260	0,110
18/set.	0,612	1,18	2,81	1,26	1,70	1,68	0,310	0,135
04/out.	0,79	1,19	2,84	1,18	1,78	2,26	0,250	0,360
29/out.	1,97	1,19	4,03	1,92	2,77	2,84	0,360	0,244
<b>Mínima</b>	0,612	0,91	2,38	1,18	1,51	1,00	0,191	0,110
<b>Máxima</b>	3,97	1,67	4,03	2,82	3,13	3,58	0,928	0,420
<b>Média</b>	1,67	1,17	3,04	1,53	1,96	2,30	0,383	0,268

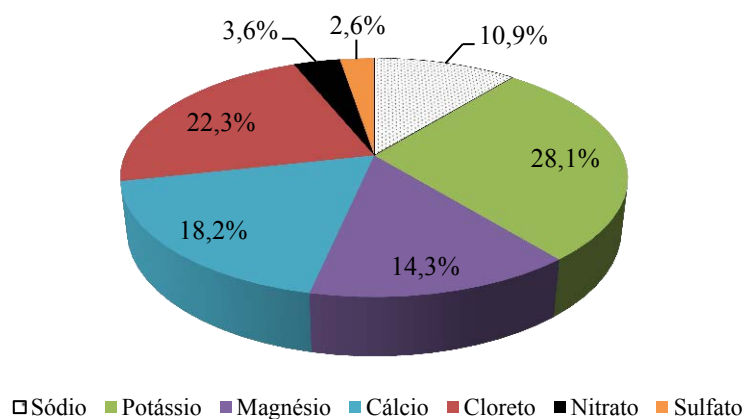
Fonte: autoria própria.

**Tabela 10** - Cargas de aporte das espécies iônicas pela entrada de água do reservatório, Fe (g h<sup>-1</sup>). Act./For. = acetato e formiato; - = abaixo do limite de quantificação.

2012	Fe (g h <sup>-1</sup> )						
	Sódio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Sulfato
18/jan.	1,86E+04	3,58E+04	2,15E+04	2,42E+04	3,07E+04	2,26E+03	3,57E+03
01/fev.	6,90E+03	1,85E+04	1,99E+04	2,15E+04	1,81E+04	1,65E+03	1,97E+03
08/fev.	3,94E+03	1,02E+04	1,21E+04	1,34E+04	9,89E+03	1,07E+03	9,85E+02
29/fev.	6,33E+03	1,48E+04	8,14E+03	1,17E+04	1,27E+04	1,71E+03	1,17E+03
14/mar.	5,61E+03	1,33E+04	6,17E+03	8,39E+03	1,33E+04	1,06E+03	1,16E+03
26/mar.	1,74E+04	4,23E+04	2,01E+04	2,76E+04	3,70E+04	5,29E+03	4,00E+03
17/abr.	6,02E+03	1,63E+04	5,56E+03	7,38E+03	1,63E+04	8,71E+02	1,41E+03
08/mai.	6,73E+03	1,81E+04	7,06E+03	8,84E+03	1,40E+04	3,39E+03	2,00E+03
24/mai.	4,14E+03	1,16E+04	4,57E+03	5,59E+03	9,28E+03	2,73E+03	1,52E+03
27/jun.	1,23E+04	3,79E+04	1,37E+04	1,67E+04	2,93E+04	7,23E+03	4,47E+03
04/jul.	7,32E+03	2,08E+04	8,22E+03	1,03E+04	1,64E+04	5,90E+03	2,67E+03
06/ago.	3,77E+03	9,56E+03	3,96E+03	5,44E+03	3,30E+03	7,28E+02	4,16E+02
20/ago.	4,16E+03	1,06E+04	4,73E+03	6,65E+03	3,64E+03	7,60E+02	4,62E+02
03/set.	4,93E+03	1,25E+04	5,37E+03	7,26E+03	5,32E+03	1,14E+03	4,84E+02
18/set.	2,60E+03	6,19E+03	2,78E+03	3,74E+03	3,70E+03	6,83E+02	2,97E+02
04/out.	3,39E+03	8,13E+03	3,38E+03	5,10E+03	6,47E+03	7,15E+02	1,03E+03
29/out.	8,44E+03	2,86E+04	1,36E+04	1,96E+04	2,02E+04	2,55E+03	1,73E+03
Mínimo	2,60E+03	6,19E+03	2,78E+03	3,74E+03	3,30E+03	6,83E+02	2,97E+02
Máximo	1,86E+04	4,23E+04	2,15E+04	2,76E+04	3,70E+04	7,23E+03	4,47E+03
Médio	7,21E+03	1,85E+04	9,46E+03	1,20E+04	1,47E+04	2,34E+03	1,73E+03

Fonte: autoria própria.

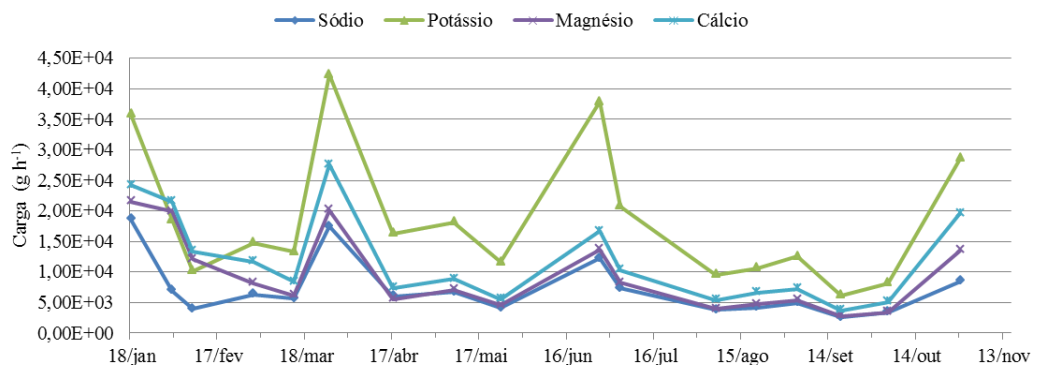
**Figura 11** - Contribuição percentual da carga Fe média de cada espécie iônica em relação à carga total de aporte de nutrientes solúveis pela entrada de água do reservatório.



Fonte: autoria própria.

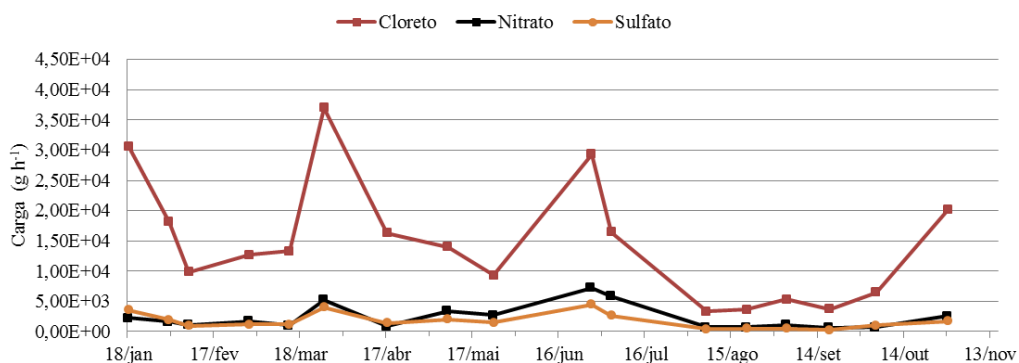
Estes resultados sugerem que a disponibilização de nutrientes associada a processos de erosão geológica seja predominante neste aporte, e por este motivo os íons de origens minerais apresentam maiores concentrações que íons como nitrato, amônio e fosfato, usualmente menos abundantes em matrizes minerais e mais associados a fontes antrópicas (como fertilização de áreas de cultivo agrícola ou despejo de efluentes). Outro fato que argumenta a favor desta observação é que as cargas de todos os íons variam de maneira muito semelhante (como mostram as figuras 12 e 13), possivelmente indicando que todas estejam associadas às mesmas fontes minerais. Como última observação relevante, cabe destacar que ao longo do ano as menores cargas Fe de todas as espécies iônicas foram observadas no período de julho a início de outubro, portanto coincidindo com o final da situação sazonal de estiagem, quando a precipitação atmosférica é menor. Nestas condições a vazão do ribeirão também é menor, o que possivelmente causa atenuação dos processos de erosão geológica que disponibilizam os nutrientes para o reservatório.

**Figura 12** - Cargas (Fe) de aporte de espécies catiônicas pela entrada de água do reservatório, dissolvidas na água no ribeirão Anhumas.



Fonte: autoria própria.

**Figura 13** - Cargas (Fe) de aporte de espécies aniônicas (Cloroeto, Nitrato, Sulfato) pela entrada de água do reservatório, dissolvidas na água no ribeirão Anhumas.



Fonte: autoria própria.

## 4.2 Aporte de nutrientes por deposição atmosférica seca (Fds)

Para cálculo da carga de nutrientes a partir do aporte Fd ( $\text{g h}^{-1}$ ) utilizou-se o modelo de densidade de fluxo em massa,<sup>74</sup> apresentado na equação 20, onde Vd é velocidade de deposição ( $\text{cm s}^{-1}$ ), C é concentração de cada espécie iônica em aerossol ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e A é a área superficial do reservatório sobre a qual as partículas se depositam ( $820000 \text{ m}^2$ ).

$$Fds = - Vd C A \quad (\text{Equação 20})$$

A velocidade de deposição é uma propriedade que pode ser avaliada experimentalmente ou calculada teoricamente, como foi adotado neste trabalho, com base nos fenômenos físicos que governam a deposição de partículas: transporte turbulento da atmosfera até a fina camada de ar imediatamente superior à superfície sobre a qual há deposição (também denominada sub camada Quase-Laminar), difusão Browniana que ocorre nesta fina camada de ar e a deposição propriamente dita sobre a superfície por impactação ou interceptação.<sup>75</sup> Modelos de cálculo para as velocidades de deposição levam em consideração termos matemáticos relacionados a estes fenômenos citados. Especificamente neste trabalho, o cálculo das velocidades de partícula em função de tamanho de partícula, de condições meteorológicas e de tipo de superfície (água) foi possível pela adaptação de modelos previamente descritos.<sup>76,77</sup>

A coleta de aerossol foi realizada em seis diferentes estratos, com diferentes faixas de tamanho de partícula (como mostra a tabela 6). Desta maneira foram então calculadas as velocidades de deposição médias para cada uma das faixas de tamanho de partícula coletadas pelo equipamento, que foram aplicadas a todas as amostras e estão apresentadas na tabela 11.

**Tabela 11** - Velocidades de deposição média ( $\text{cm s}^{-1}$ ) de cada faixa de tamanho de partícula coletada.

<b>Estrato</b>	<b>Faixas de tamanho de partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Velocidade de deposição média (<math>\text{cm s}^{-1}</math>)</b>
<b>a</b>	7,2 -	6,10
<b>b</b>	3,0 – 7,2	0,0883
<b>c</b>	1,5 – 3,0	0,0298
<b>d</b>	0,95 – 1,5	0,0220
<b>e</b>	0,49 – 0,95	0,360
<b>f</b>	0 – 0,49	0,282

Fonte: autoria própria.

O cálculo permitido pela aplicação da equação 20 envolve duas etapas que serão descritas e exemplificadas com valores da coleta de aerossol referente a 14 de março de 2012, nas tabelas 12 e 13. Inicialmente, foi necessário determinar a concentração de cada espécie iônica em cada faixa de tamanho de partícula (de a a f), como exemplifica a tabela 12. Posteriormente, foi necessário aplicar a equação 20 com a velocidade de deposição (tabela 11) e a concentração de cada espécie, ambas referentes a cada faixa de tamanho de partícula, para calcular as cargas parciais de deposição seca (relativos a cada uma das faixas). Por fim, a carga Fds total de cada espécie iônica em cada coleta foi calculado pela soma das cargas parciais. Na tabela 13 encontram-se as cargas parciais de cada espécie iônica em cada uma das faixas de tamanho de partícula e a carga Fds total (T). O mesmo procedimento foi conduzido para o cálculo de todos as cargas Fds (totais) em cada coleta e os resultados referentes a todo o período do trabalho estão apresentados na tabela 14 e nas figuras 14 e 15. O conjunto completo de dados envolvidos nestes cálculos, referentes a todas as coletas, está apresentado no Apêndice A.

**Tabela 12** - Concentração das espécies iônicas em cada faixa de tamanho de partícula. E: extratos; \*: abaixo do limite de detecção.

2012	E	Concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )								
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
14/mar.	A	4,69E-01	*	9,39E-02	2,20E-02	8,59E-02	1,46E-01	5,19E-02	3,59E-02	4,99E-02
	b	5,15E-01	*	9,10E-02	1,78E-02	7,32E-02	1,58E-01	5,10E-02	*	3,11E-02
	c	5,13E-01	*	6,21E-02	*	5,55E-02	1,53E-01	4,88E-02	*	4,22E-02
	d	5,17E-01	*	6,44E-02	*	5,77E-02	1,46E-01	5,10E-02	*	9,32E-02
	e	4,97E-01	*	7,10E-02	*	4,44E-02	1,29E-01	4,44E-02	*	1,84E-01
	f	1,54E+00	*	2,46E-01	*	1,67E-01	5,00E-01	1,67E-01	*	5,00E-01

Fonte: autoria própria.

**Tabela 13** - Cargas Fds de cada espécie iônica em cada faixa de tamanho de partícula. E: extratos; T: cargas totais. \*: abaixo do limite de detecção.

2012	E	Fds ( $\text{g h}^{-1}$ )								
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
14/mar.	A	8,46E+01	*	1,69E+01	3,96E+00	1,55E+01	2,63E+01	9,36E+00	6,48E+00	9,00E+00
	b	1,34E+00	*	2,37E-01	4,63E-02	1,91E-01	4,11E-01	1,33E-01	*	8,10E-02
	c	4,51E-01	*	5,47E-02	*	4,88E-02	1,35E-01	4,30E-02	*	3,71E-02
	d	3,36E-01	*	4,18E-02	*	3,75E-02	9,51E-02	3,31E-02	*	6,05E-02
	e	5,29E+00	*	7,55E-01	*	4,72E-01	1,37E+00	4,72E-01	*	1,96E+00
	f	1,29E+01	*	2,06E+00	*	1,39E+00	4,17E+00	1,39E+00	*	4,17E+00
	T	1,05E+02	*	2,01E+01	4,00E+00	1,76E+01	3,24E+01	1,14E+01	6,48E+00	1,53E+01

Fonte: autoria própria.

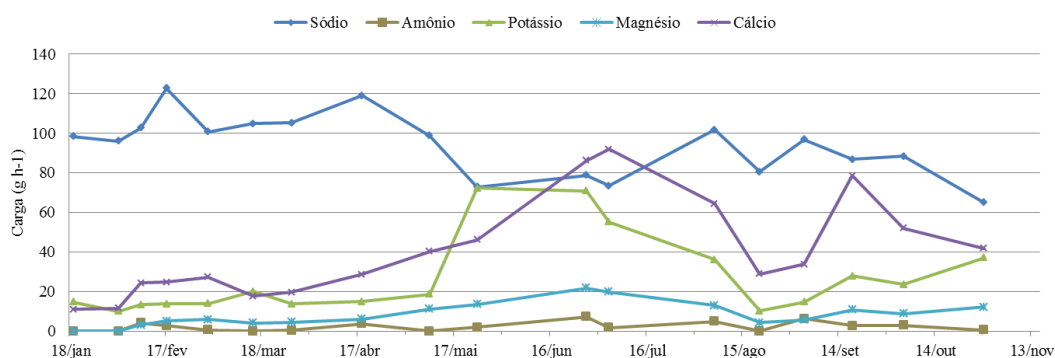


Tabela 14 - Cargas Fds totais ( $\text{g h}^{-1}$ ) em cada coleta. \*: abaixo do limite de detecção.

2012	Cargas Fds totais em cada coleta ( $\text{g h}^{-1}$ )								
	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
18/jan.	9,84E+01	*	1,47E+01	*	1,10E+01	2,99E+01	9,54E+00	7,30E-02	9,14E+00
01/fev.	9,61E+01	*	9,98E+00	*	1,15E+01	3,04E+01	1,01E+01	*	9,67E+00
08/fev.	1,03E+02	4,17E+00	1,32E+01	3,13E+00	2,43E+01	3,15E+01	4,20E+01	*	2,78E+01
14/fev.	1,23E+02	2,67E+00	1,38E+01	4,99E+00	2,47E+01	4,01E+01	5,65E+01	*	3,21E+01
29/fev.	1,01E+02	5,74E-01	1,39E+01	5,83E+00	2,72E+01	3,13E+01	3,13E+01	*	1,68E+01
14/mar.	1,05E+02	*	2,01E+01	4,00E+00	1,76E+01	3,24E+01	1,14E+01	6,48E+00	1,53E+01
26/mar.	1,05E+02	3,00E-01	1,36E+01	4,52E+00	1,96E+01	3,24E+01	1,85E+01	*	1,64E+01
17/abr.	1,19E+02	3,76E+00	1,48E+01	5,94E+00	2,87E+01	4,58E+01	7,31E+01	*	3,44E+01
08/mai.	9,88E+01	*	1,87E+01	1,12E+01	4,02E+01	3,97E+01	2,89E+01	*	2,91E+01
24/mai.	7,28E+01	1,91E+00	7,22E+01	1,35E+01	4,61E+01	3,87E+01	1,75E+01	*	2,31E+01
27/jun.	7,87E+01	7,19E+00	7,09E+01	2,17E+01	8,63E+01	4,04E+01	4,87E+01	*	3,62E+01
04/jul.	7,35E+01	1,77E+00	5,51E+01	1,98E+01	9,20E+01	3,88E+01	2,58E+01	*	2,08E+01
06/ago.	1,02E+02	4,77E+00	3,61E+01	1,30E+01	6,44E+01	6,32E+01	1,84E+02	*	9,15E+01
20/ago.	8,04E+01	*	1,02E+01	4,23E+00	2,88E+01	5,17E+01	3,39E+01	*	2,55E+01
03/set.	9,68E+01	6,24E+00	1,47E+01	5,66E+00	3,36E+01	6,05E+01	9,25E+01	*	6,36E+01
18/set.	8,67E+01	2,65E+00	2,78E+01	1,07E+01	7,85E+01	4,99E+01	1,01E+02	*	5,83E+01
04/out.	8,84E+01	2,81E+00	2,36E+01	8,74E+00	5,19E+01	4,42E+01	1,19E+02	*	4,66E+01
29/out.	6,50E+01	4,68E-01	3,71E+01	1,20E+01	4,17E+01	4,92E+01	6,83E+01	*	4,20E+01
Mínimo	6,50E+01	*	9,98E+00	*	1,10E+01	2,99E+01	9,54E+00	*	9,14E+00
Máximo	1,23E+02	7,19E+00	7,22E+01	2,17E+01	9,20E+01	6,32E+01	1,84E+02	6,48E+00	9,15E+01
Médio	9,40E+01	2,18E+00	2,67E+01	8,28E+00	4,05E+01	4,17E+01	5,40E+01	3,64E-01	3,32E+01

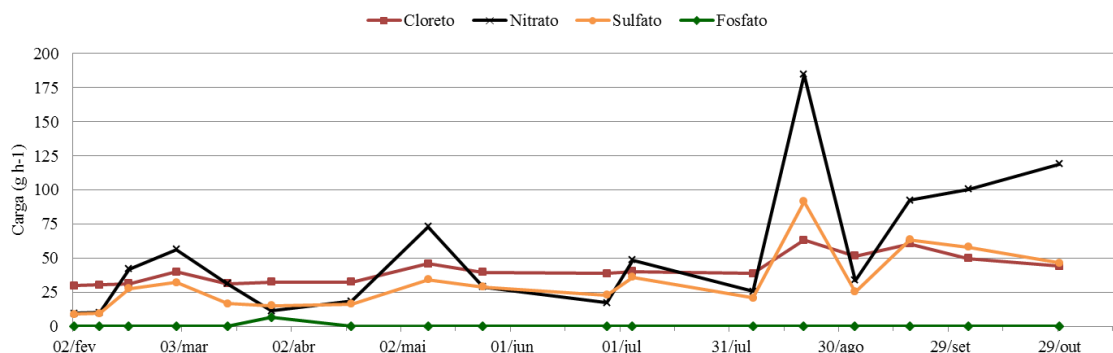
Fonte: autoria própria.

Figura 14 - Cargas (Fds) de aporte de espécies catiônicas por deposição atmosférica seca sobre a superfície do reservatório.



Fonte: autoria própria.

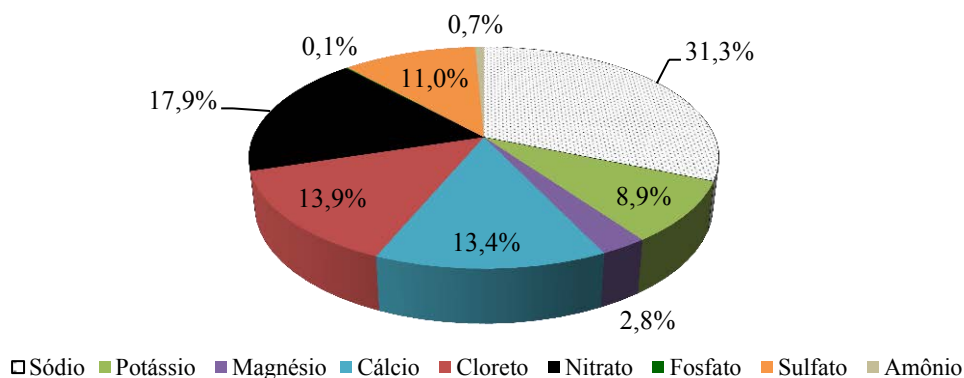
**Figura 15** - Cargas (Fds) de aporte de espécies aniônicas por deposição atmosférica seca sobre a superfície do reservatório.



Fonte: autoria própria.

Nitrito não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas e as espécies acetato, formiato e oxalato foram detectadas em uma parcela muito pequena das amostras (parcela menor que 15 % do total), portanto não foram relevantes para este trabalho e não foram incluídas nas tabelas, figuras e interpretações. Com relação às cargas Fds calculadas, podem-se observar dois aspectos fundamentalmente opostos aos destacados anteriormente. Primeiro, as cargas da maioria dos íons (exceção feita somente ao sódio e ao fosfato) apresentaram perfil de variação com tendência de aumento com a aproximação da situação sazonal de seca, sendo que seus valores máximos ocorreram nos meses de junho a setembro. Este fenômeno era de certa maneira esperado já que neste período há maior emissão de partículas por resuspensão do solo (devido a menor umidade) e intensificação da emissão de gases e partículas de origem na queima de biomassa, que se concentra nesse período devido à colheita da cana de açúcar.<sup>54, 62, 63</sup> Observa-se ainda que as cargas Fds médias de nitrato e sulfato representaram respectivamente 17,9 e 11,0 % da carga Fds médio total, portanto, em proporção significativamente superior quando comparados com as anteriores, Fe. A figura 16 apresenta graficamente estas contribuições em termos percentuais.

**Figura 16** - Contribuição percentual da carga Fds médio de cada espécie iônica no aporte de nutrientes solúveis por deposição atmosférica seca.



Fonte: autoria própria.

#### 4.2.1 Estudo sobre fósforo total em aerossol

Observando estes resultados, é possível notar que as concentrações de fosfato estiveram frequentemente abaixo dos limites de detecção ou quantificação do método analítico cromatográfico. Mas como apresentado anteriormente, é possível que o fósforo componha espécies químicas insolúveis no aerossol atmosférico, assim, determinar apenas sua fração solúvel pode subestimar a real concentração de fósforo atmosférico. Por este motivo, foi conduzido o estudo sobre a concentração de fósforo total, solúvel e insolúvel, em aerossol desta região. Neste estudo, as baixas concentrações do analito impediram análise de aerossol dividido em faixas de tamanho de partículas, assim foi necessário o emprego de amostras de aerossol total, que foram coletadas na mesma região durante o ano de 2011.

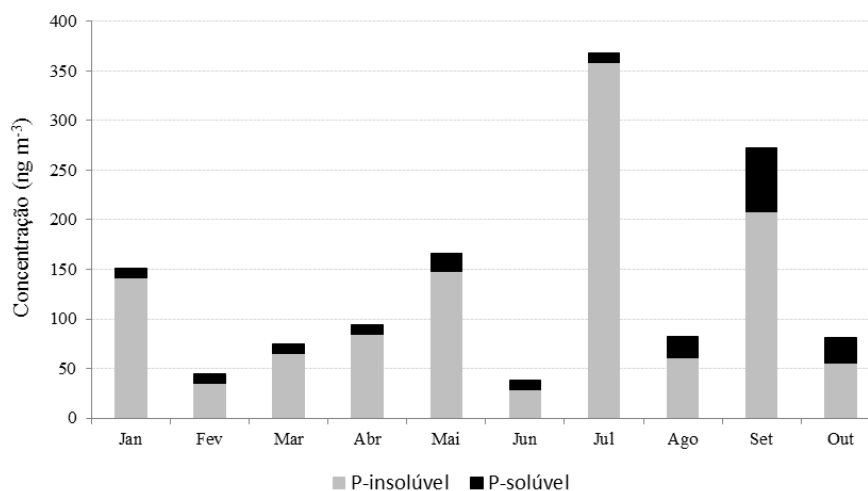
Os resultados de concentração de fósforo solúvel e fósforo total obtidos estão apresentados na tabela 15 e na figura 17. Apesar de ter havido grande variação destas propriedades medidas, tal qual no aerossol analisado anteriormente, o fosfato apresentou pequenas concentrações, frequentemente abaixo do limite de quantificação. Nestes casos, adotou-se artifício matemático de estimar a concentração de fósforo solúvel como 50% do limite de quantificação do método para realizar os cálculos subsequentes de solubilidade do fósforo em aerossol,<sup>67</sup> que também estão apresentados na tabela 15.

**Tabela 15** - Resultados de concentração de fósforo solúvel (na forma de fosfato), de fósforo total e de porcentagem de solubilidade de fósforo em aerossol da região de Araraquara. \*: Valores estimados, 50% do LQ.

Mês (n)	Concentração (ng m <sup>-3</sup> )		Sol. (%)
	P-solúvel	P-total	
<b>Jan. (1)</b>	9,8*	152	6,4
<b>Fev. (2)</b>	9,8*	44,8	26
<b>Mar. (2)</b>	9,8*	74,9	20
<b>Abr. (1)</b>	9,8*	93,7	10
<b>Mai. (1)</b>	19,0	166	11
<b>Jun. (1)</b>	9,8*	38,7	25
<b>Jul. (1)</b>	9,8*	368	2,7
<b>Ago. (1)</b>	21,0	81,8	26
<b>Set. (4)</b>	64,6	273	26
<b>Out. (1)</b>	26,1	81,1	32
<b>Mínima</b>	9,8*	38,7	2,7
<b>Máxima</b>	64,6	368	32
<b>Média</b>	18,9	137	19

Fonte: autoria própria.

**Figura 17** - Concentrações de fósforo solúvel (P-solúvel) e fósforo insolúvel (P-insolúvel) em aerossol atmosférico (ng m<sup>-3</sup>). Fósforo insolúvel foi calculado pela subtração das concentrações de fósforo total e de fósforo solúvel.



Fonte: autoria própria.

Já as concentrações de fósforo total foram significativamente superiores, sempre acima do limite de quantificação do método. Desta forma, a porção solúvel do fósforo em aerossol esteve sempre em proporção minoritária, tanto que a solubilidade máxima encontrada foi de 32% e a solubilidade média do período foi de 19%. Outra observação relevante é que a concentração de fósforo total apresentou tendência de aumento com a aproximação da

situação sazonal de seca, período no qual foram encontrados seus os maiores valores. Portanto, um perfil de variação claramente semelhante ao perfil observado na seção anterior, referente às espécies iônicas em aerossol coletado de janeiro a novembro de 2012.

### 4.3 Aporte de nutrientes a partir da água intersticial do sedimento (Fais)

O sedimento de ecossistemas lacustres pode representar fonte significativa de disponibilização de nutrientes para a coluna de água, principalmente nitrogênio e fósforo, o que se caracteriza como fertilização interna destes corpos hídricos.<sup>78</sup> Neste trabalho os fluxos das espécies iônicas de macronutrientes a partir da água intersticial do sedimento para a coluna de água foram determinados pela aplicação da Lei de Fick, como indica a equação 21,<sup>79, 80</sup> onde Fais é o fluxo de cada espécie iônica ( $\text{mg cm}^2 \text{s}^{-1}$ );  $\Phi$  representa a porosidade do sedimento (valor considerado 0,89, comum em sedimentos límnicos de ecossistemas eutrofizados);<sup>80</sup>  $D_s$  é o coeficiente de difusão da espécie iônica à diluição infinita corrigido pela relação Stokes-Einstein para temperatura igual a  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>81</sup> e pela correlação empírica apresentada por Lerman;<sup>82</sup>  $dC$  ( $\text{mg cm}^{-3}$ ) é o gradiente de concentração de cada espécie calculado pela subtração  $C_0 - C \text{ máx.}$ , na qual  $C_0$  é a concentração na interface sedimento-coluna de água e a  $C \text{ máx.}$  é a concentração máxima encontrada no testemunho do sedimento; e por fim  $dZ$  (cm) que é calculada pela subtração  $0 - Z \text{ máx.}$  (profundidade em que foi encontrada esta maior concentração).

$$\text{Fais} = - \Phi D_s dC/dZ \quad (\text{Equação 21})$$

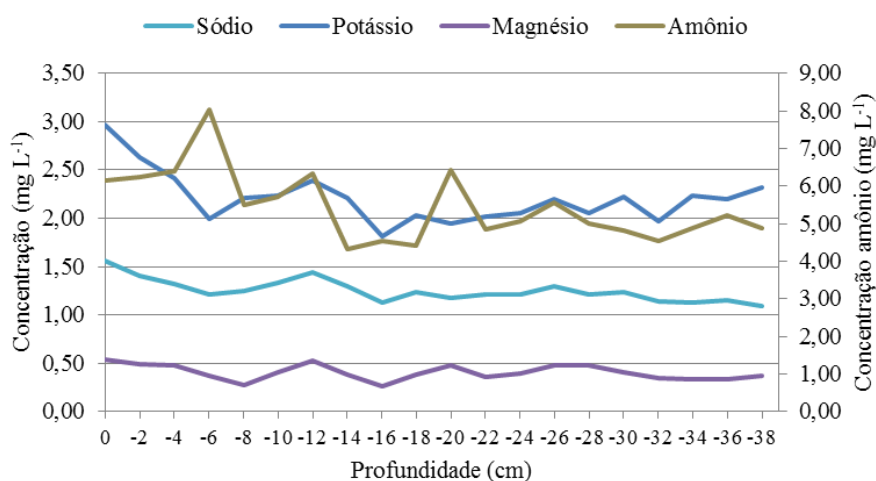
O gradiente de concentração de uma determinada espécie iônica entre interface sedimento-coluna de água e água intersticial do sedimento ( $dC$ ) determina o sentido do fluxo resultante. Se sua concentração for maior na interface do que no sedimento, seu fluxo tem sinal negativo e é considerado invasivo, ou seja, há fluxo de nutrientes para o sedimento a partir da coluna de água. Em situação inversa (concentração maior no sedimento do que na interface) o fluxo tem sinal positivo e é considerado evasivo, ou seja, quando há fluxo de nutrientes para a coluna de água a partir do sedimento. Desta maneira, para permitir os cálculos dos fluxos Fais foi necessário determinar as concentrações das espécies iônicas ao longo do testemunho do sedimento e estes resultados estão apresentados na tabela 16 e nas figuras 18 e 19.

**Tabela 16** - Concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de espécies iônicas em amostras de testemunho de sedimento. Z: profundidade (cm); Int. = interface sedimento-coluna de água; \*: abaixo do limite de detecção.

Z (cm)	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )							
	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Fosfato
<b>0 (Int.)</b>	<b>1,56</b>	<b>6,16</b>	<b>2,97</b>	<b>0,535</b>	<b>37,1</b>	<b>0,322</b>	<b>0,742</b>	<b>0,00</b>
-2	1,40	6,23	<b>2,63</b>	0,493	34,6	0,328	0,981	*
-4	1,32	6,38	2,42	0,479	36,1	0,375	0,915	*
-6	1,21	<b>8,05</b>	2,00	0,376	<b>55,1</b>	0,476	1,174	<b>0,11</b>
-8	1,25	5,49	2,20	0,276	32,4	0,371	1,234	*
-10	1,33	5,72	2,24	0,404	34,8	0,441	1,089	*
-12	<b>1,44</b>	6,35	2,40	<b>0,523</b>	36,3	0,501	0,861	*
-14	1,30	4,31	2,22	0,380	18,1	0,320	0,670	*
-16	1,12	4,55	1,82	0,263	18,9	0,268	0,692	*
-18	1,24	4,42	2,04	0,387	19,8	0,318	0,581	*
-20	1,17	6,44	1,94	0,477	33,2	0,380	0,613	*
-22	1,21	4,86	2,02	0,359	20,9	0,303	0,829	*
-24	1,21	5,06	2,05	0,398	20,2	0,409	0,711	*
-26	1,29	5,55	2,20	0,474	22,3	0,391	0,542	*
-28	1,21	5,01	2,05	0,482	20,1	0,423	0,772	*
-30	1,24	4,82	2,22	0,404	16,2	0,381	0,665	*
-32	1,15	4,56	1,97	0,348	15,2	0,357	0,963	*
-34	1,13	4,87	2,23	0,336	16,3	0,500	0,839	*
-36	1,15	5,22	2,20	0,332	17,3	<b>0,724</b>	0,751	*
-38	1,09	4,90	2,32	0,369	15,1	0,273	<b>1,265</b>	*

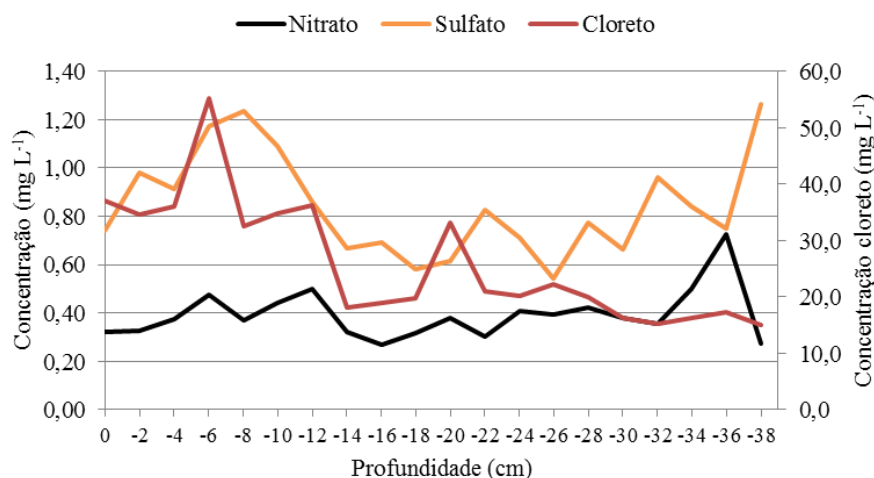
Fonte: autoria própria.

**Figura 18** - Perfis de concentração de espécies catiônicas ao longo da profundidade do sedimento.



Fonte: autoria própria.

**Figura 19** - Perfis de concentração de espécies aniônicas ao longo da profundidade do sedimento.



Fonte: autoria própria.

Os valores de concentração de fosfato ficaram abaixo do limite de quantificação calculado especificamente para a curva analítica construída para esta análise,  $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ . Como fósforo é macronutriente limitante em ecossistemas aquáticos e fundamental para indução do fenômeno de eutrofização, utilizou-se de um artifício de extrapolação de seu fluxo Fais a partir da água intersticial do sedimento para que este pudesse ser comparado com os outros fluxos do modelo. Nesta extrapolação, a concentração de fosfato na interface foi considerada igual a zero e sua concentração máxima no sedimento foi considerada igual ao limite de quantificação empregado ( $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ ), na mesma profundidade em que foi encontrada a concentração máxima de amônio e cloreto (6 cm). Desta forma, considerou-se que o fluxo Fais de fosfato calculado seria uma estimativa seguramente superior ao fluxo real.

A partir das concentrações destacadas em negrito na tabela 16, e das considerações já feitas sobre a concentração de fosfato, foram calculados os gradientes de concentração e posteriormente todos os fluxos invasivos e evasivos como descrito pela equação 21. Os dados de coeficientes de difusão empregados, gradientes de concentração, profundidade e os fluxos resultantes estão dispostos nas tabelas 17 e 18, e as contribuições percentuais dos fluxos evasivos estão graficamente representadas na figura 20. É possível destacar que os principais fluxos Fais são referentes às espécies iônicas cloreto e amônio, que representaram juntos mais de 99% do fluxo de nutrientes a partir do sedimento, enquanto que nitrato, sulfato e fosfato representam porção minoritária desta disponibilização, com menos de 1% de contribuição.

**Tabela 17** - Dados e resultados envolvidos no cálculo dos fluxos evasivos de nutrientes para a coluna de água a partir do sedimento.  $C_0$  = concentração na interface sedimento-coluna de água;  $C$  máx. = concentração máxima encontrada ao longo do sedimento;  $dZ$  = profundidade na qual foi encontrada a concentração máxima.

<b>Cálculos dos fluxos evasivos (Fais)</b>					
	<b>Amônio</b>	<b>Cloreto</b>	<b>Nitrato</b>	<b>Fosfato</b>	<b>Sulfato</b>
Ds (cm <sup>2</sup> ano <sup>-1</sup> )	420	427	402	174	222
$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	6,16	37,1	0,32	0,00	0,74
$C$ máx. (mg L <sup>-1</sup> )	8,05	55,1	0,72	0,11	1,26
dC (mg cm <sup>-3</sup> )	-1,89E-03	-1,80E-02	-3,98E-04	-1,10E-04	-5,18E-04
dZ (cm)	6,00	6,00	36,0	11,0	38,0
dC/dZ (mg cm <sup>-4</sup> )	-3,16E-01	-2,99E+00	-1,10E-02	-1,00E-02	-1,36E-02
<b>Fais (mg cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>)</b>	1,18E-01	1,14E+00	3,95E-03	1,55E-03	2,70E-03

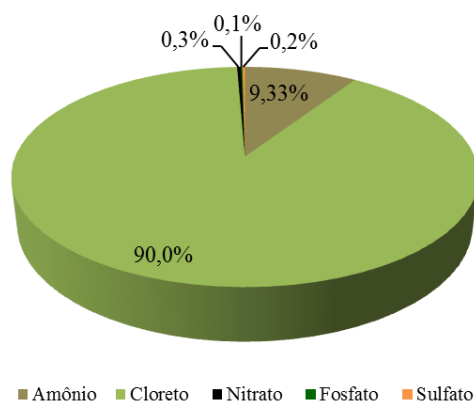
Fonte: autoria própria.

**Tabela 18** - Dados e resultados envolvidos no cálculo dos fluxos invasivos de nutrientes para o sedimento a partir da coluna de água (Fi).  $C_0$  = concentração na interface sedimento-coluna de água;  $C$  máx. = concentração máxima encontrada ao longo do sedimento;  $dZ$  = profundidade na qual foi encontrada a concentração máxima.

<b>Cálculos dos fluxos invasivos (Fi)</b>			
	<b>Sódio</b>	<b>Potássio</b>	<b>Magnésio</b>
Ds (cm <sup>2</sup> ano <sup>-1</sup> )	282	417	148
$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	1,56	2,97	0,54
$C$ máx. (mg L <sup>-1</sup> )	1,44	2,63	0,52
dC (mg cm <sup>-3</sup> )	1,21E-04	3,36E-04	1,54E-05
dZ (cm)	12,0	2,00	12,0
dC/dZ (mg cm <sup>-4</sup> )	1,01E-02	1,68E-01	1,28E-03
<b>Fi (mg cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>)</b>	-2,53E-03	-6,23E-02	-1,69E-04

Fonte: autoria própria.

**Figura 20** - Contribuição percentual dos fluxos Fais evasivos de cada espécie no aporte de nutrientes solúveis a partir do sedimento.



Fonte: autoria própria.



#### 4.4 Aporte de nutrientes a partir de água subterrânea (Fsub)

O cálculo das cargas de espécies iônicas para o reservatório a partir da água subterrânea é semelhante à carga Fe já calculada, pois leva em consideração a concentração de cada espécie química e o fluxo de água subterrânea para o corpo de água em estudo.<sup>83, 84</sup> Porém, antes de avaliar de maneira aprofundada as características hidrológicas da região em questão, foram interpretados os resultados de concentração iônica nas amostras de água subterrânea analisadas. Nestes resultados (apresentados nas tabelas 19 e 20), observou-se que os íons sódio, potássio, cálcio e também magnésio encontraram-se em concentrações elevadas (inclusive superiores às concentrações encontradas no ribeirão Anhumas, tabela 9), enquanto que as concentrações de sulfato foram muito mais baixas, com valores comparáveis às concentrações encontradas no ribeirão Anhumas. Além disso, as espécies iônicas nitrato, amônio e fosfato não foram detectadas, e nitrito apresentou-se em baixas concentrações em duas amostras (próximo ao limite de quantificação do método) e não foi detectado em outra amostra.

**Tabela 19** - Concentrações das espécies catiônicas em amostras de água subterrânea (mg L<sup>-1</sup>). \* = abaixo do limite de detecção.

2012	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )				
	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
26/mar.	6,21	*	3,55	1,37	7,75
17/abr.	3,72	*	2,15	0,832	4,97
27/jun.	6,05	*	3,64	1,43	6,89

Fonte: autoria própria.

**Tabela 20** - Concentrações das espécies aniônicas em amostras de água subterrânea (mg L<sup>-1</sup>). Ace./Form. = acetato e formiato; \* = abaixo do limite de detecção; - = abaixo do limite de quantificação.

2012	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )						
	Ace./Form.	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Oxalato
26/mar.	*	-	0,110	*	*	0,361	*
17/abr.	*	-	0,100	*	*	0,347	*
27/jun.	*	*	*	*	*	0,355	*

Fonte: autoria própria.

De acordo com estas observações, as cargas potencialmente mais significativos seriam de espécies iônicas que já representam composição majoritária na entrada de água do reservatório (sódio, potássio e cálcio) e, além disso, os íons de macronutrientes

conhecidamente limitantes da produção primária em corpos hídricos (espécies de nitrogênio e fósforo) não estão presentes, ou encontram-se em concentrações muito baixas como é o caso do nitrito. Portanto, é possível interpretar que todas estas cargas  $F_{sub}$  sejam pouco significativas tanto na contribuição para a disponibilização macronutrientes para a coluna de água quanto na indução do fenômeno de eutrofização neste ecossistema. Por estes motivos, não foi conduzido o estudo hidrológico do ecossistema e estas cargas foram desconsiderados nas interpretações subsequentes do trabalho.

#### 4.5 Contribuição da deposição atmosférica seca ( $F_{ds}$ ) no aporte total de nutrientes

A avaliação quantitativa da contribuição da deposição atmosférica seca na disponibilização de nutrientes para o reservatório estudado deve ser realizada por uma comparação, em termos percentuais, das cargas e fluxos mais significativos considerados no modelo. A princípio, esta avaliação seria feita pela equação 22, que leva em consideração os três aportes efetivamente determinados:  $F_e$ ,  $F_{ds}$  e  $F_{ais}$ . No entanto, o cálculo da contribuição percentual da deposição atmosférica seca,  $C_{F_{ds}}$  (%), no aporte de nutrientes pela aplicação desta equação exigiria que todos os termos fossem expressos na mesma unidade. As cargas  $F_e$  e  $F_{ds}$  foram calculadas com unidade  $g\ h^{-1}$  enquanto que o fluxo  $F_{ais}$  teve como unidade  $mg\ cm^2\ ano^{-1}$ .

$$C_{F_{ds}} = F_{ds} 100 / (F_e + F_{ds} + F_{ais}) \quad (\text{Equação 22})$$

A conversão dos fluxo  $F_{ais}$  para a unidade comum das cargas calculadas ( $g\ h^{-1}$ ) seria a melhor opção, no entanto exigiria aplicar no cálculo matemático a área do assoalho do reservatório recoberta pelo sedimento. Este dado teria que ser estimado sem embasamento de avaliações ambientais, de modo que o cálculo final admitiria grande margem de incerteza e, por isso, a conversão não foi adotada. Ao invés disso, optou-se por efetuar a avaliação da contribuição percentual de  $F_{ds}$  em duas etapas distintas, sendo que em cada uma delas os as cargas  $F_{ds}$  foram comparadas separadamente. Quando comparadas com  $F_e$ , a unidade em comum  $g\ h^{-1}$  foi utilizada. Quando comparados com fluxos  $F_{ais}$ , seus valores foram convertidos para a unidade  $mg\ cm^2\ ano^{-1}$ .

#### 4.5.1 Contribuição da deposição atmosférica seca (Fds) no aporte de nutrientes em comparação com entrada de água do reservatório (Fe)

Nesta comparação, foram utilizados dados de suas cargas contidas nas tabelas 10 e 14 e então calculadas as contribuições percentuais da deposição atmosférica (C Fds) em relação a estes dois aportes pela aplicação da equação 23 (equação 22 modificada). Os resultados estão apresentados na tabela 21 e na figura 21.

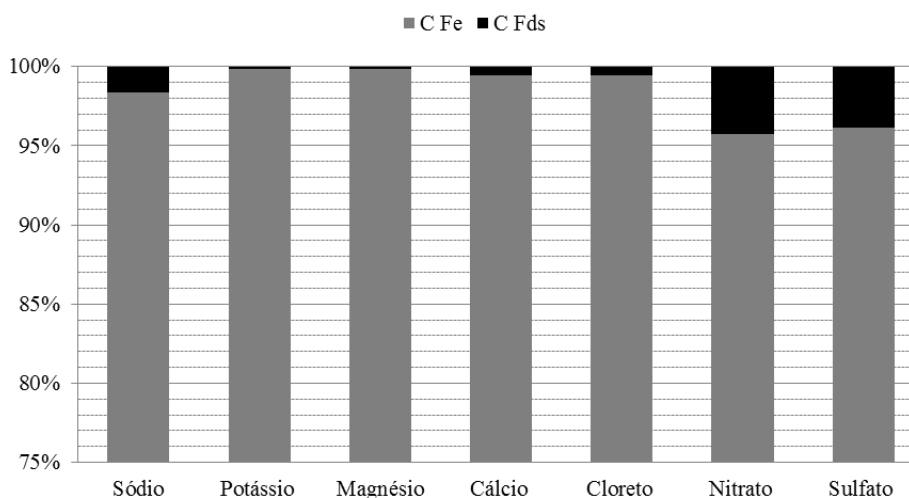
$$C \text{ Fds} = \text{Fds} \cdot 100 / (\text{Fe} + \text{Fds}) \quad (\text{Equação 23})$$

**Tabela 21** - Resultados de contribuição percentual da deposição atmosférica seca (C Fds) em comparação com aporte de nutrientes pela entrada de água do reservatório (Fe), calculados pela equação 23.

2012	Contribuição percentual de Fds (C Fds, %)						
	Sódio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Sulfato
<b>18/jan.</b>	0,524	0,0410	0	0,0452	0,0975	0,420	0,255
<b>01/fev.</b>	1,37	0,0539	0	0,0535	0,168	0,609	0,488
<b>08/fev.</b>	2,54	0,130	0,0259	0,181	0,317	3,78	2,75
<b>29/fev.</b>	1,76	0,104	0,0944	0,323	0,235	2,88	1,42
<b>14/mar.</b>	0,60	0,0474	0,0199	0,0638	0,0876	0,216	0,381
<b>26/mar.</b>	1,72	0,0836	0,0812	0,265	0,198	2,08	1,15
<b>17/abr.</b>	1,74	0,0818	0,0841	0,323	0,326	2,11	1,69
<b>08/mai.</b>	2,33	0,160	0,245	0,714	0,426	1,05	1,88
<b>24/mai.</b>	0,590	0,190	0,098	0,275	0,132	0,241	0,514
<b>27/jun.</b>	1,06	0,340	0,264	0,831	0,245	0,818	1,34
<b>04/jul.</b>	1,91	0,572	0,499	1,66	1,16	3,43	4,77
<b>06/ago.</b>	2,39	0,339	0,274	0,959	1,71	19,5	16,6
<b>20/ago.</b>	1,61	0,0809	0,0787	0,395	0,962	2,88	5,00
<b>03/set.</b>	3,59	0,24	0,203	0,890	1,61	11,9	17,6
<b>18/set.</b>	2,49	0,34	0,317	1,52	0,765	12,3	5,36
<b>04/out.</b>	1,04	0,08	0,0644	0,264	0,219	4,45	2,62
<b>29/out.</b>	0,764	0,13	0,0886	0,212	0,243	3,83	2,37
<b>Mínima</b>	0,524	0,0410	0	0,0452	0,0876	0,216	0,255
<b>Máxima</b>	3,59	0,572	0,499	1,66	1,71	19,5	17,6
<b>Média</b>	1,65	0,177	0,143	0,528	0,523	4,27	3,89

Fonte: autoria própria.

**Figura 21** - Contribuições percentuais médias das cargas Fe (C Fe) e Fds (C Fds) no aporte de nutrientes para o reservatório.



Fonte: autoria própria.

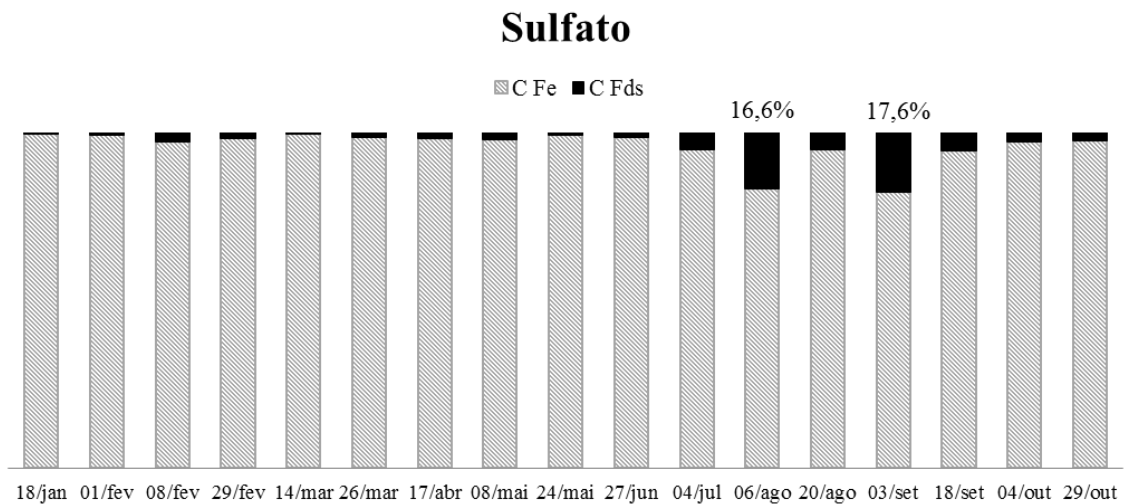
As contribuições percentuais confirmaram as observações feitas anteriormente em relação a estes aportes de nutrientes. Por exemplo, o aporte de espécies iônicas de origem mineral como potássio, magnésio, cálcio e cloreto teve sempre maior magnitude pela entrada de água do reservatório (Fe) do que por deposição atmosférica (Fds). Não obstante, a contribuição média da deposição atmosférica no aporte destas espécies foi muito baixa, com valores aproximados entre 0,1 e 0,5%, e mesmo ao longo de todo o estudo observaram-se contribuições máximas de 1,7% (casos de cálcio e cloreto), valor ainda assim pouco significativo.

As maiores contribuições médias observadas foram com relação às espécies iônicas sódio (1,65%), sulfato (3,89%) e nitrato (4,27%), entretanto, as contribuições de sulfato e nitrato são potencialmente mais relevantes do que a contribuição de sódio por duas razões. Primeiro, sódio é um micronutriente enquanto que os elementos nitrogênio e enxofre são macronutrientes (tabela 1) e possivelmente limitantes da produção primária no ecossistema, junto com fósforo, assim seu aporte tende a ser mais relevante para os objetivos do trabalho relacionados à eutrofização do ecossistema.

Além disso, e ainda mais pertinente no que toca a avaliação da contribuição da deposição atmosférica no aporte total de nutrientes, ao longo do estudo as contribuições da deposição de sulfato e nitrato apresentaram os maiores valores observados, com máximos de 17,6 e 19,5%, respectivamente. As figuras 22 e 23 apresentam graficamente as contribuições da deposição atmosférica seca destes íons em cada coleta e nelas pode-se observar que os maiores valores desta contribuição ocorreram durante o período de julho a setembro, situação

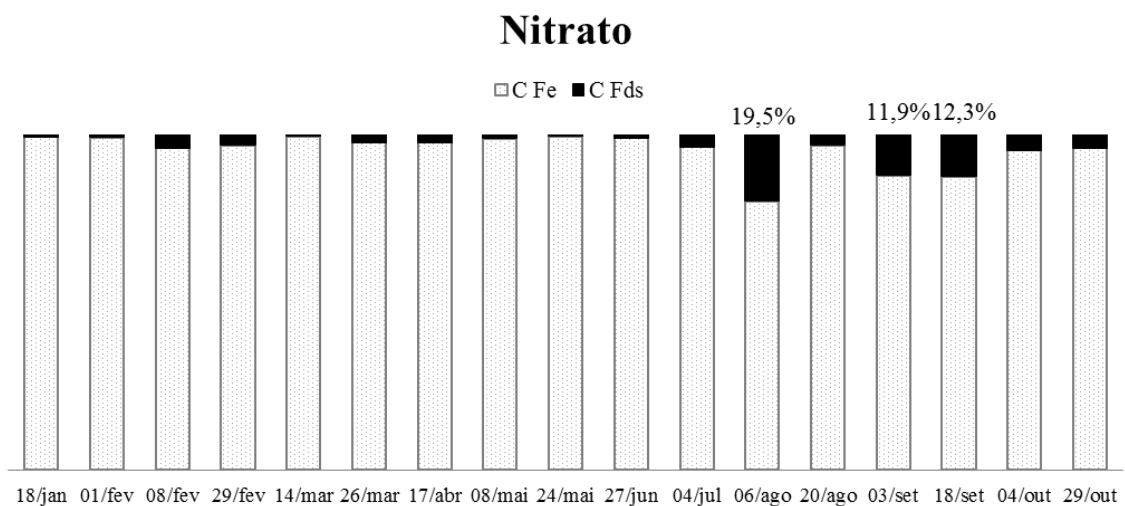
sazonal de seca, o que outra vez corrobora com as observações anteriores de que as cargas Fds têm tendência de aumento enquanto as cargas Fe apresentaram tendência de diminuição nesse período do ano.

**Figura 22** - Contribuições percentuais das cargas Fe (C Fe) e Fds (C Fds) de sulfato para o reservatório em cada coleta.



Fonte: autoria própria.

**Figura 23** - Contribuições percentuais das cargas Fe (C Fe) e Fds (C Fds) de nitrato para o reservatório em cada coleta.



Fonte: autoria própria.

#### 4.5.2 Contribuição da deposição atmosférica seca (Fds) no aporte de nutrientes em comparação com água intersticial do sedimento (Fais)

Como já dito, nesta comparação foi necessário converter cargas de deposição seca (tabela 14) para fluxos e assim coincidir com a unidade de medida dos fluxos evasivos do sedimento ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ ). Os resultados desta conversão e os dados de Fais (contidos na tabela 17) foram então submetidos ao cálculo da contribuição da deposição atmosférica seca (C Fds) no aporte de nutrientes em relação a Fais pela aplicação da equação 24 (equação 22 modificada). Todos os dados e resultados destes cálculos estão apresentados na tabela 22 e os resultados estão representados graficamente na figura 24.

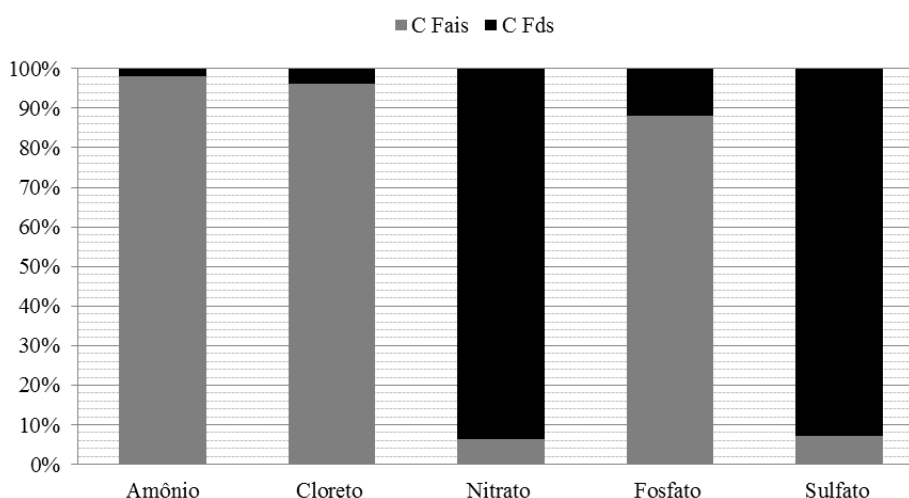
$$C \text{ Fds} = \text{Fds} \cdot 100 / (\text{Fds} + \text{Fais}) \quad (\text{Equação 24})$$

**Tabela 22** - Dados envolvidos e resultados do cálculo da contribuição percentual da deposição atmosférica seca (C Fds) em comparação com fluxo evasivos de nutrientes a partir água intersticial do sedimento (Fais), calculados pela equação 24.

Cálculos da contribuição percentual de Fds (%)					
	Amônio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
<b>Fds (<math>\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}</math>)</b>	2,33E-03	4,45E-02	5,77E-02	3,89E-04	3,55E-02
<b>Fais (<math>\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}</math>)</b>	1,18E-01	1,14E+00	3,95E-03	1,55E-03	2,70E-03
<b>C Fds (%)</b>	1,94	3,76	93,5	12,0	92,9

Fonte: autoria própria.

**Figura 24** - Contribuições percentuais médias dos fluxos Fais (C Fais) e Fds (C Fds) no aporte de nutrientes para o reservatório.



Fonte: autoria própria.

Observou-se que as maiores contribuições percentuais da deposição atmosférica seca em relação aos fluxos evasivos do sedimento foram as espécies iônicas sulfato (92,9%) e nitrato (93,5%). Já a disponibilização de amônio para a coluna de água contou com contribuição de apenas 1,94% da deposição atmosférica seca, figurando como a menor contribuição nesta comparação. No entanto, o principal destaque destes resultados é a disponibilização de fosfato, pois esta contou com uma contribuição de 12% da deposição atmosférica. Considerando que o cálculo do fluxo Fais deste íon tenha estimado um valor seguramente superior ao real, é possível que a contribuição atmosférica na disponibilização de fosfato seja ainda maior do que o valor determinado.

Em uma síntese das observações com relação à disponibilização de espécies iônicas de macronutrientes, especialmente nitrogênio, para o reservatório, pode-se dizer que:

- Espécies de macro e micronutrientes de origem mineral como sódio, potássio, magnésio e cálcio, têm sua principal origem a entrada de água do reservatório, uma fonte que foi considerada fortemente associada à processos de intemperismo geológico.
- A disponibilização de nitrogênio é mais difusa e complexa.
  - Nitrato tem como principais fontes, em ordem decrescente, a entrada de água do reservatório, a deposição atmosférica seca e por fim o sedimento do corpo hídrico. Neste balanço da disponibilização de nitrato, o papel da deposição atmosférica se mostrou relevante, especialmente na situação sazonal de seca, quando sua contribuição pode chegar a praticamente 20% do aporte desta espécie.
  - A principal fonte de amônio para o reservatório é o sedimento, e a deposição atmosférica contribui de maneira pouco significativa (inferior a 2%) com o aporte desta espécie.
- O aporte de sulfato se mostrou muito semelhante ao aporte de nitrato, apresentando a mesma tendência sazonal e tendo também como principais fontes, em ordem decrescente, a entrada de água do reservatório, a deposição atmosférica seca e por fim o sedimento do corpo hídrico.
- Já o aporte de fósforo, como fosfato, ocorre principalmente a partir do sedimento, tendo possivelmente a deposição atmosférica como uma segunda

fonte bastante relevante, cuja contribuição é possivelmente superior a 12% na disponibilização deste íon.

#### **4.6 O efeito da disponibilização de nutrientes na indução do fenômeno de eutrofização no reservatório estudado**

O que se pretende com este objetivo do trabalho é avaliar uma relação de causa e efeito entre aspectos do metabolismo deste ecossistema. Como já descrito anteriormente, a disponibilização de macronutrientes para ecossistemas aquáticos, principalmente aqueles que estão menos disponíveis (limitantes), é condição essencial para induzir aumento da produção primária, o que pode provocar desequilíbrio do metabolismo do ecossistema. Portanto, a disponibilização de nutrientes limitantes é a causa cujo efeito produzido é o aumento da densidade de organismos produtores primários em suspensão. Este efeito pode ser avaliado pelo monitoramento de indicadores como concentração de clorofila-a e transparência da água (propriedade oposta à turbidez), que são utilizados para classificar o grau de trofia dos ecossistemas aquáticos (tabela 5). Quando há aumento de biomassa destes organismos (biomassa algal) observam-se, conseqüentemente, aumento da concentração de clorofila-a e diminuição da transparência da água (equivalente a aumento da turbidez) na superfície do corpo hídrico.

Portanto, a avaliação do efeito da disponibilização de nutrientes no fenômeno de eutrofização neste ecossistema tangencia quatro aspectos fundamentais: aporte de nutrientes para a coluna de água do reservatório, utilização de indicadores de biomassa algal, identificação de nutrientes potencialmente limitantes da produção primária e, por fim, avaliação estatística desta relação entre disponibilização de nutrientes e os indicadores de biomassa algal.

##### **4.6.1 Considerações sobre disponibilização de nutrientes e indicadores de biomassa algal**

Antes de iniciar de fato as avaliações, é preciso estabelecer algumas premissas fundamentais a respeito tanto da disponibilização de nutrientes quanto dos indicadores de biomassa algal. Uma destas premissas é que, em cada coleta, os indicadores de biomassa algal (tanto clorofila-a quanto turbidez) devem ser considerados como o resultado do acúmulo dos fenômenos de disponibilização de nutrientes ocorridos anteriormente. Ou seja, a turbidez da água na superfície do reservatório determinada em uma coleta não é influenciada pelos



aportes (cargas e fluxos) de nutrientes determinados neste mesmo dia. Na verdade, ela é resultado da disponibilização de nutrientes a partir eventos ocorridos em período anterior. Outro modo de descrever esta mesma premissa é que os aportes de nutrientes (cargas e fluxos) inicialmente medidos (na coleta do dia 18 de janeiro, por exemplo) disponibilizam nutrientes para o reservatório continuamente e os efeitos nos indicadores de biomassa algal são observados posteriormente (ou seja, na coleta do dia 01 de fevereiro, seguindo o mesmo exemplo).

Portanto, para respeitar a premissa descrita, optou-se por calcular a massa de aporte de nutrientes no intervalo entre cada coleta. A princípio, considerou-se que todas as cargas medidas representam satisfatoriamente valores médios no período de tempo até a coleta seguinte, e então se calculou a massa de cada espécie iônica que foi disponibilizada para o reservatório neste intervalo entre coletas. Este cálculo foi realizado pela aplicação da equação 25, na qual  $M$  é a massa de cada espécie iônica (toneladas ou kg) disponibilizada em cada intervalo por cada aporte,  $F$  representa a carga medida ( $F_e$  ou  $F_{ds}$ ) e  $T_i$  é o tempo transcorrido em cada intervalo entre coletas (horas). Os valores aplicados nos cálculos estão dispostos nas tabelas 10 e 14, já os dados de  $t$  e os resultados de  $M$  nas tabelas de 23 a 25.

$$M = F T_i \quad (\text{Equação 25})$$

A segunda premissa fundamental diz respeito ao uso de indicadores de biomassa algal. Devido a imprevistos durante a execução do trabalho a concentração de clorofila-a foi determinada em apenas quatro coletas entre abril e setembro. Já a turbidez da água foi monitorada com a mesma frequência das coletas relacionadas aos aportes de nutrientes, assim este foi o indicador adotado nas avaliações estatísticas de correlações lineares.

No entanto, a adoção da turbidez como indicador da produção primária deve ser cautelosa, principalmente pela sua susceptibilidade a significativas interferências. A relação da turbidez com eutrofização ocorre quando o aumento de biomassa de produtores primários em suspensão é o motivo do aumento da turbidez. Todavia, o material em suspensão na coluna de água de corpos hídricos pode ser composto não apenas por organismos produtores primários, mas também por material sólido de origens mineral e orgânica e por material sólido biótico não associado a produtores primários.<sup>33, 41, 72</sup>

A presença de material sólido abiótico em suspensão, especialmente de origem mineral, é uma das principais interferências e está associada a processos de lixiviação e erosão do solo das margens (o que se acentua quando não há proteção de mata ciliar) ou ressuspensão deste

material previamente sedimentado em decorrência de transporte turbulento de água. Por exemplo, em comparação com ecossistemas lênticos (reservatórios), os ecossistemas lóticos (rios) apresentam transporte de água mais veloz, logo mais turbulento, condição que favorece os processos descritos. Assim, a turbidez em rios é costumeiramente maior do que em reservatórios e majoritariamente influenciada por este material em suspensão do que por crescimento de biomassa algal.<sup>41</sup>

**Tabela 23** - Massa de aporte por Fe (M Fe, toneladas) ao longo do trabalho.

2012	Ti (h)	Massa de aporte por Fe (ton.)						
		Sódio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Sulfato
01/fev.	360	6,71	12,9	7,75	8,71	11,0	0,815	1,28
08/fev.	168	1,16	3,11	3,34	3,62	3,05	0,278	0,331
29/fev.	192	1,98	5,13	6,08	6,75	4,98	0,539	0,496
14/mar.	312	2,13	4,97	2,74	3,93	4,27	0,574	0,393
26/mar.	336	1,62	3,84	1,78	2,42	3,83	0,304	0,335
07/abr.	288	9,20	22,3	10,6	14,6	19,5	2,79	2,11
08/mai.	528	2,89	7,81	2,67	3,54	7,83	0,418	0,678
24/mai.	480	2,42	6,52	2,54	3,18	5,04	1,22	0,720
27/jun.	360	3,38	9,49	3,73	4,56	7,58	2,23	1,24
04/jul.	816	2,95	9,09	3,29	4,01	7,03	1,73	1,07
06/ago.	240	5,79	16,4	6,51	8,15	13,0	4,67	2,11
20/ago.	792	1,27	3,21	1,33	1,83	1,11	0,245	0,140
03/set.	336	1,40	3,57	1,59	2,23	1,22	0,255	0,155
18/set.	336	1,77	4,51	1,93	2,61	1,92	0,412	0,174
04/out.	360	1,00	2,38	1,07	1,44	1,42	0,262	0,114
29/out.	384	2,04	4,88	2,03	3,06	3,88	0,429	0,617
22/nov.	600	4,86	16,4	7,82	11,3	11,6	1,47	1,00
<b>Total</b>		52,6	137	66,8	85,9	108	18,7	13,0

Fonte: autoria própria.

Seguindo o mesmo raciocínio, a menor velocidade de escoamento da água nos ecossistemas lênticos favorece a sedimentação do material insolúvel em suspensão e minimiza seu efeito sobre a turbidez. Por exemplo, em análise de dados de determinações de estado trófico em reservatórios do estado de São Paulo, foram observadas correlações significativas entre valores de transparência e concentração de clorofila-a, indicando que houve pouca interferência da presença de material sólido mineral em suspensão e apontando ser possível aplicar esta medida como indicador de biomassa algal nesses ecossistemas.<sup>41</sup>

**Tabela 24** - Massa de aporte de espécies catiônicas por Fds (M Fds, kg) ao longo do trabalho. \*: abaixo do limite de detecção.

2012	Ti (h)	Massa de aporte por Fds (kg)				
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
01/fev.	360	35,3	*	5,29	*	3,94
08/fev.	168	16,1	*	1,68	*	1,94
29/fev.	192	58,0	1,63	6,83	2,16	12,37
14/mar.	312	33,8	0,193	4,68	1,96	9,14
26/mar.	336	30,2	*	5,78	1,15	5,07
17/abr.	288	55,5	0,142	7,19	2,39	10,4
08/mai.	528	57,2	1,80	7,12	2,85	13,8
24/mai.	480	35,6	*	6,72	4,04	14,5
27/jun.	360	59,4	1,46	58,9	11,0	37,6
04/jul.	816	18,9	1,72	17,00	5,22	20,7
06/ago.	240	58,2	3,69	43,6	15,7	72,8
20/ago.	792	34,2	1,60	12,1	4,36	21,6
03/set.	336	27,0	*	3,41	1,42	9,68
18/set.	336	34,8	2,25	5,28	2,04	12,1
04/out.	360	33,3	1,02	10,7	4,12	30,2
29/out.	384	53,1	1,68	14,2	5,24	31,1
22/nov.	600	37,4	0,270	21,4	6,93	24,0
<b>Total</b>		678	17,5	232	70,6	331

Fonte: autoria própria.

Apesar disso, a interferência de material insolúvel mineral, mesmo possivelmente pouco significativa em ecossistemas lênticos, pode e deve ser avaliada por indicadores dos processos que o originam e o disponibilizam para a coluna de água. Como estes processos estão associados à turbulência no escoamento do corpo hídrico ou ao aporte de água para o corpo hídrico a partir das margens, pode-se considerar que quanto mais intenso o aporte de água para um determinado reservatório, mais intensa será a interferência da presença deste material na turbidez da água. Logo, esta interferência pode ser considerada proporcional aos eventos de chuva ocorridos tanto no entorno como na bacia de drenagem destes ecossistemas. Desta forma, a precipitação acumulada foi monitorada durante todo o período do trabalho e adotada como indicador desta interferência.

Durante o trabalho também foi monitorada a turbidez no ribeirão Anhumas, pois de acordo com as considerações feitas sobre este indicador, sua avaliação em ambos os ecossistemas, lótico e lêntico, pode subsidiar interpretações acerca das premissas sobre

interferência de material insolúvel mineral em suspensão. Todos os dados de turbidez, precipitação acumulada e concentração de clorofila-a estão apresentados na tabela 26 e nas figuras 25 e 26.

**Tabela 25** - Massa de aporte de espécies aniônicas por Fds (M Fds, kg) ao longo do trabalho. \*: abaixo do limite de detecção.

2012	Ti (h)	Massa de aporte por Fds (kg)			
		Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
<b>01/fev.</b>	360	10,8	3,43	0,0263	3,29
<b>08/fev.</b>	168	5,11	1,70	*	1,62
<b>29/fev.</b>	192	18,6	25,7	*	15,4
<b>14/mar.</b>	312	10,5	10,5	*	5,64
<b>26/mar.</b>	336	9,34	3,29	1,87	4,41
<b>07/abr.</b>	288	17,1	9,76	*	8,65
<b>08/mai.</b>	528	22,0	35,1	*	16,5
<b>24/mai.</b>	480	14,3	10,4	*	10,5
<b>27/jun.</b>	360	31,6	14,3	*	18,8
<b>04/jul.</b>	816	9,70	11,7	*	8,68
<b>06/ago.</b>	240	30,7	20,4	*	16,5
<b>20/ago.</b>	792	21,2	61,9	*	30,8
<b>03/set.</b>	336	17,4	11,4	*	8,56
<b>18/set.</b>	336	21,8	33,3	*	22,9
<b>04/out.</b>	360	19,2	38,6	*	22,4
<b>29/out.</b>	384	26,5	71,3	*	28,0
<b>22/nov.</b>	600	10,5	10,5	*	5,64
<b>Total</b>		314	402	1,89	247

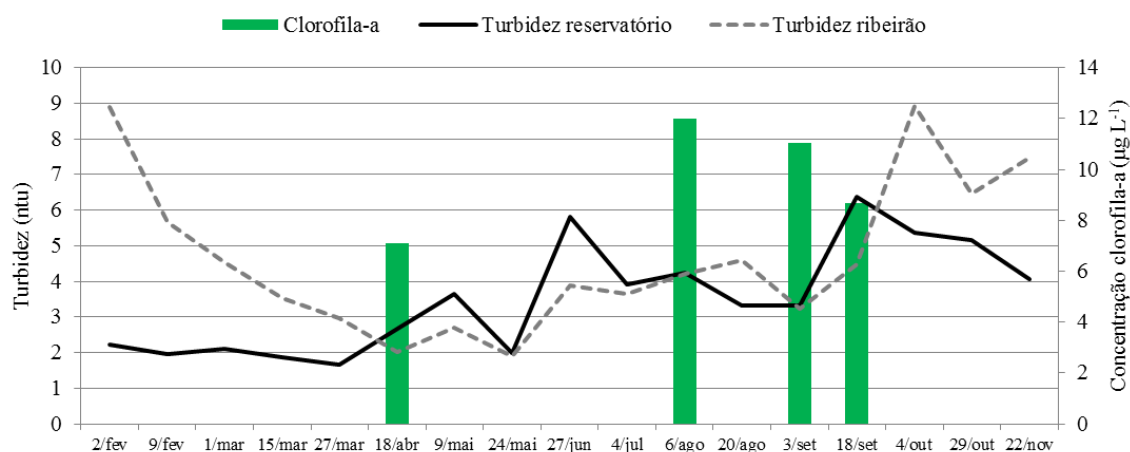
Fonte: autoria própria.

**Tabela 26** - Resultados do monitoramento de indicadores considerados: concentração de clorofila-a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), turbidez (ntu) e precipitação acumulada (mm). - : não determinada.

2012	Superfície do reservatório		Precipitação acumulada (mm)	Turbidez ribeirão (ntu)
	Turbidez (NTU)	Clorofila-a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
01/fev.	2,22	-	34,6	8,91
08/fev.	1,96	-	0,0	5,66
29/fev.	2,10	-	48,1	4,53
14/mar.	1,88	-	20,3	3,54
26/mar.	1,66	-	6,50	2,98
07/abr.	2,68	7,11	10,5	2,02
08/mai.	3,66	-	40,5	2,71
24/mai.	2,00	-	30,6	1,90
27/jun.	5,83	-	7,20	3,89
04/jul.	3,91	-	0,00	3,66
06/ago.	4,23	12,0	0,00	4,20
20/ago.	3,33	-	0,00	4,60
03/set.	3,33	11,0	0,00	3,23
18/set.	6,38	8,66	0,00	4,49
04/out.	5,37	-	37,8	8,94
29/out.	5,17	-	55,6	6,48
22/nov.	4,08	-	56,1	7,48

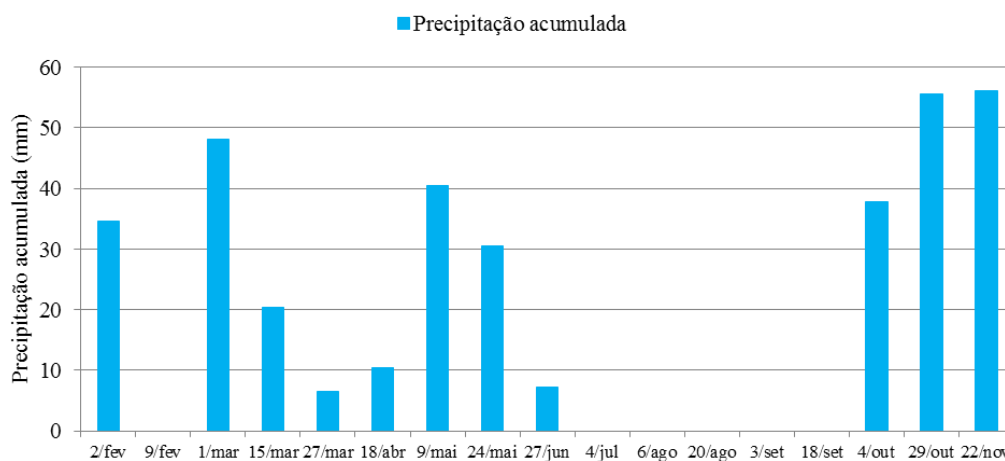
Fonte: autoria própria.

**Figura 25** - Resultados de turbidez da água na superfície do reservatório e no ribeirão Anhumas (ntu) e de concentração clorofila-a na superfície do reservatório ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ao longo de todo o trabalho.



Fonte: autoria própria.

**Figura 26** - Dados de precipitação acumulada (mm) no intervalo entre cada coleta.



Fonte: autoria própria.

#### 4.6.2 Identificação de nutrientes potencialmente limitantes da produção primária

Para esta identificação foram determinadas as concentrações de espécies de macronutrientes na água da superfície do reservatório e os resultados estão apresentados na tabela 27, a seguir. Pôde-se observar condição semelhante às concentrações determinadas na água do ribeirão Anhumas: as espécies iônicas mais abundantes são de origem mineral (sódio, potássio, magnésio e cálcio), enquanto que espécies iônicas de fósforo, nitrogênio e enxofre apresentaram concentrações abaixo dos limites de detecção ou quantificação em todas as coletas (exceto para sulfato, que pôde ser quantificado em três coletas, nos meses de maio, junho e setembro). Portanto, por estarem em menor disponibilidade, estes macronutrientes (fósforo, nitrogênio e possivelmente enxofre) se colocam como potencialmente limitantes da produção primária no ecossistema estudado.

**Tabela 27** - Concentrações de espécies iônicas na água da superfície do reservatório. \*: abaixo do limite de detecção; -: abaixo do limite de quantificação.

2012	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )								
	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
18/jan.	0,808	*	2,51	1,87	2,11	2,11	-	*	-
01/fev.	0,856	*	2,40	2,19	2,46	2,18	-	*	-
08/fev.	0,892	-	2,35	2,31	2,72	2,15	-	*	-
14/fev.	1,05	*	2,50	1,28	1,83	2,30	-	*	-
29/fev.	1,09	*	2,61	1,32	1,91	2,37	-	*	-
14/mar.	1,15	*	2,71	1,38	1,97	2,29	-	*	-
26/mar.	1,09	*	2,75	1,24	1,73	2,45	-	*	-
17/abr.	1,17	*	3,11	1,15	1,55	2,49	-	*	-
08/mai.	1,09	*	3,15	1,04	1,49	2,55	-	*	-
24/mai.	1,10	*	3,58	1,06	1,50	2,76	-	*	0,291
27/jun.	1,15	*	3,36	1,18	1,54	2,52	-	*	0,405
04/jul.	1,02	*	2,53	0,991	1,51	0,835	-	*	-
06/ago.	1,13	*	2,84	1,12	1,65	0,924	-	*	-
20/ago.	1,12	*	2,79	1,17	1,72	1,22	-	*	-
03/set.	1,13	*	2,70	1,25	1,91	2,12	-	*	0,260
18/set.	1,18	*	3,45	1,29	1,94	2,88	-	*	-
04/out.	1,17	*	3,83	1,36	2,01	2,98	-	*	-
29/out.	0,801	*	2,51	1,87	2,11	2,11	-	*	-

Fonte: autoria própria.

#### 4.6.3 Avaliações estatísticas sobre a associação entre disponibilização de nutrientes e indicadores de biomassa algal

Para alcançar o objetivo final do trabalho, a abordagem utilizada foi avaliar estatisticamente, por correlações lineares, a relação existente entre o aporte de nutrientes e os indicadores monitorados. Foram então estabelecidas as correlações estatísticas entre os dados de precipitação acumulada (tabela 26) e das massas de aporte de espécies iônicas a partir de Fe e Fds (tabelas 23 a 25) com a turbidez no reservatório e no ribeirão Anhumas (tabela 26). Os resultados de coeficientes de correlação ( $r$ ) estão apresentados na tabela 28. Em suma, respeitando as premissas adotadas, as correlações estatísticas entre turbidez e precipitação acumulada foram assumidas como avaliação da interferência de material sólido mineral em suspensão. Já as correlações entre turbidez e aportes de nutrientes, principalmente de espécies de macronutrientes identificados como potencialmente limitantes (fósforo, nitrogênio e enxofre), foram assumidas como avaliação do potencial de indução de crescimento de

organismos produtores primários, portanto, como possível associação com fenômeno de eutrofização.

**Tabela 28** - Coeficientes de correlação linear da turbidez do reservatório e no ribeirão Anhumas com precipitação acumulada e com as massas de aporte de cada espécie iônica a partir de Fds e Fe.

	<b>Correlações com turbidez ®</b>		
	<b>Reservatório</b>	<b>Ribeirão</b>	
<b><u>Precipitação acumulada</u></b>	<b><u>0,0042</u></b>	<b><u>0,4495</u></b>	
<i>Sódio</i>	0,2652	-0,1562	
<b><u>Amônio</u></b>	<b><u>0,7131</u></b>	<b><u>0,2356</u></b>	
<i>Potássio</i>	0,5081	-0,0473	
<i>Magnésio</i>	0,4832	-0,0867	
<b><i>M Fds</i></b>	<i>Cálcio</i>	0,5293	0,0786
	<b><u>Cloreto</u></b>	<b><u>0,7145</u></b>	<b><u>-0,0159</u></b>
	<i>Nitrato</i>	0,5229	0,2664
	<i>Fosfato</i>	0,3294	-0,0846
	<b><u>Sulfato</u></b>	<b><u>0,7071</u></b>	<b><u>0,1886</u></b>
	<i>Sódio</i>	-0,1166	-0,0894
	<i>Potássio</i>	-0,0472	-0,2109
	<i>Magnésio</i>	-0,2751	-0,0476
<b><i>M Fe</i></b>	<i>Cálcio</i>	-0,2414	-0,1210
	<i>Cloreto</i>	-0,1396	-0,2126
	<i>Nitrato</i>	0,1459	-0,2605
	<i>Sulfato</i>	-0,0023	-0,1797

Fonte: autoria própria.

O primeiro ponto a ser destacado diz respeito às correlações da precipitação acumulada com a turbidez no reservatório (0,0042) e com a turbidez no ribeirão Anhumas (0,4495). Como a precipitação foi adotada como indicador da presença de material mineral em suspensão, sua correlação muito mais significativa com a turbidez do ribeirão do que com a turbidez do reservatório sugere que esta interferência tenha sido mais relevante no ecossistema lótico do que no ecossistema lêntico. Estas observações apontam concordância com as interpretações feitas anteriormente sobre as diferenças entre os processos que interferem na turbidez em ecossistemas lóticos e lênticos, argumentando favoravelmente à adoção da turbidez do reservatório como indicador válido da produção primária neste ecossistema, devido à pequena interferência de material mineral em suspensão.

Outro aspecto importante relacionado à precipitação acumulada é que, no modelo conceitual de aporte de nutrientes para o reservatório, esta propriedade foi apontada também



como um possível indicador do aporte de nutrientes pelos mesmos processos de erosão e lixiviação do solo, representados por  $F_{sup}$ , e por deposição úmida,  $F_{du}$ . De acordo com as correlações já destacadas, é possível inferir que estes aportes tenham se associado de maneira pouco significativa com a turbidez. Consequentemente, também apontam haver associação pouco significativa entre  $F_{du}$  e  $F_{sup}$  e a produção primária no ecossistema estudado.

O segundo ponto relevante procura avaliar se as correlações das massas de nutrientes disponibilizados a partir de cada aporte  $F_{ds}$  e  $F_e$  com a turbidez da água do reservatório podem ser interpretadas como indicadores de indução do aumento da produção primária. Neste sentido, o grande destaque é que a deposição atmosférica foi o principal fenômeno de disponibilização de nutrientes associado à turbidez neste ecossistema, já que este apresentou correlações muito mais significativas com a turbidez do que o aporte de nutrientes a partir da entrada de água do reservatório. Por exemplo, os coeficientes mais significativos encontrados foram das correlações entre turbidez no reservatório e  $M_{Fds}$  de cloreto ( $r = 0,7145$ ), amônio ( $r = 0,7131$ ) e sulfato ( $r = 0,7071$ ), enquanto as correlações de  $M_{Fe}$  (de todas as espécies iônicas) com turbidez foram muito pouco significativas.

Amônio e sulfato são espécies de macronutrientes que estão em proporção minoritária na água do reservatório (nitrogênio e enxofre), logo comparativamente menos disponíveis para organismos produtores primários, e assim estariam possivelmente em condição limitante da produção primária. Desta forma, a associação do aporte destes íons com a turbidez seria indício de que o aumento da disponibilidade destes macronutrientes limitantes teria provocado aumento da produção primária. Este seria um argumento contundente a favor de uma associação significativa entre deposição atmosférica seca e possível indução do fenômeno de eutrofização.

Por outro lado, se realmente a deposição atmosférica de espécies iônicas de macronutrientes limitantes, ou menos disponíveis, é o fenômeno indutor do aumento de biomassa algal (logo de turbidez), a correlação estatística do aporte atmosférico de nitrato com a turbidez ( $r = 0,5229$ ) deveria ser tão significativa quanto a correlação de sulfato. No entanto, assemelha-se às correlações encontradas para aporte de espécies minerais como cálcio ( $r = 0,5293$ ) e potássio ( $r = 0,5081$ ), que são abundantemente disponíveis na água do reservatório.

Ainda seguindo este raciocínio, a correlação de fosfato também deveria ser significativa, já que este macronutriente não foi detectado na água do reservatório em nenhuma coleta e, portanto, é possivelmente o principal elemento limitante. Por último, cloreto é uma espécie iônica de um micronutriente, logo além de ser necessário em pequenas

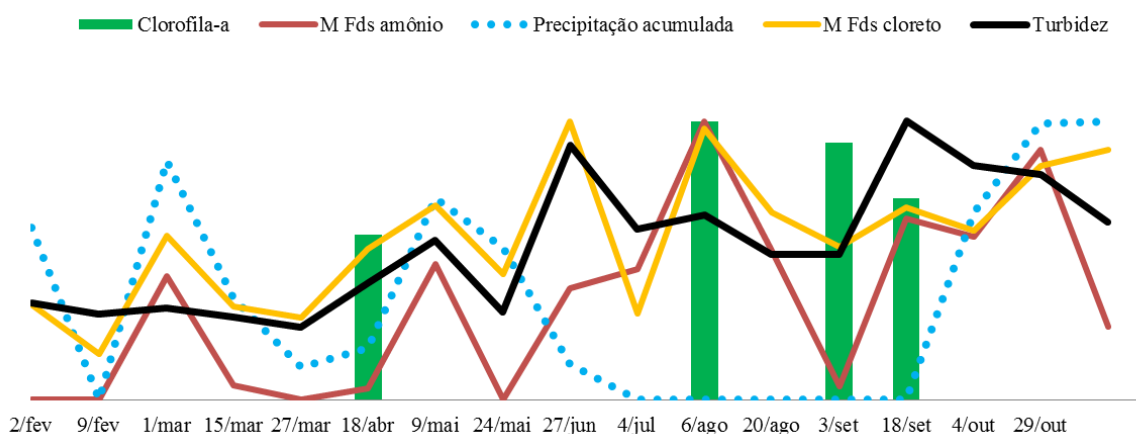
quantidades, está abundantemente disponível na água do reservatório. Desta forma, como este íon não se coloca como limitante do crescimento de produtores primários sua correlação com a turbidez deveria ser pouco significativa.

Estas divergências podem sugerir que, mesmo desconsiderando a interferência da presença de material insolúvel de origem mineral em suspensão, a turbidez do reservatório seja resultado de um mecanismo complexo no qual também interferem significativamente outros processos ainda incógnitos. Portanto, há a demanda por um aprofundamento das interpretações relacionadas à questão da eutrofização deste ecossistema, principalmente quanto à fidedignidade da turbidez como indicador deste fenômeno. Este aprofundamento foi conduzido em duas frentes principais: interpretação dos resultados de concentração de clorofila-a e avaliações a respeito da concentração de fósforo em aerossol.

#### 4.6.3.1 Interpretação dos resultados de concentração de clorofila-a

Como suporte a este aprofundamento, optou-se por representar graficamente o perfil de variação das grandezas mais associadas à questão em discussão: precipitação acumulada, M Fds de amônio e cloreto, turbidez e concentração de clorofila-a. Esta representação gráfica, apresentada na figura 27, foi obtida após normalização dos valores destas grandezas pela aplicação de uma correção percentual em relação ao valor máximo de cada uma.

**Figura 27** - Resultados normalizados de turbidez e concentração clorofila-a da água na superfície do reservatório, massa de amônio depositada sobre o reservatório e precipitação acumulada.



Fonte: autoria própria.

As primeiras observações relevantes passíveis de serem feitas a partir da figura 27 dizem respeito às situações climáticas sazonais características da região de estudo e ao perfil

de variação das propriedades medidas. É possível identificar uma situação sazonal chuvosa de outubro a maio, na qual há intensa precipitação acumulada (linha pontilhada azul), e uma situação sazonal seca, de junho a setembro, na qual a precipitação acumulada apresenta seus mais baixos valores, permanecendo próximo de zero por um longo período (de julho a setembro, durante cinco coletas consecutivas).

Em contrapartida, as outras propriedades apresentam um perfil de variação fundamentalmente oposto. Por exemplo, na época chuvosa são encontrados os menores valores de turbidez da água na superfície do reservatório, enquanto que na época de seca encontram-se seus maiores valores. Este mesmo comportamento também foi observado para o aporte de amônio e cloreto, logo, a semelhança dos perfis de variação destas propriedades ao longo do ano apenas reforçam as mesmas considerações tecidas anteriormente sobre a associação significativa entre aporte atmosférico de nutrientes (amônio e cloreto) e turbidez, bem como sobre a pequena interferência de material insolúvel de origem mineral em suspensão na turbidez. Desta forma, a possibilidade de novas considerações sobre a fidedignidade da turbidez como indicador de produção primária recai sobre a avaliação dos dados de clorofila-a.

Os resultados de concentração de clorofila-a foram obtidos em apenas quatro coletas (18 de abril, 06 de agosto, 03 de setembro e 18 de setembro). No período chuvoso houve uma única determinação da concentração de clorofila-a (18 de abril) cujo valor foi o menor encontrado ao longo do trabalho, enquanto os três valores determinados no período de seca foram significativamente superiores. Outra nuance deste perfil é que, comparando as três primeiras coletas em que todas estas propriedades foram determinadas (18 de abril, 06 de agosto e 03 de setembro), tanto o aporte de nutrientes como turbidez e clorofila-a seguem a mesma tendência de aumento ou diminuição. Por exemplo: no dia 06 de agosto todas as propriedades apresentaram valores superiores em relação à coleta anterior, do dia 18 de abril. Complementarmente, no dia 03 de setembro todas as propriedades apresentaram valores inferiores à determinação anterior (06 de agosto).

Estes são indícios de que o perfil de variação da clorofila-a é possivelmente semelhante aos perfis de variação da turbidez e dos aportes de nutrientes, com semelhante tendência de aumento no período de seca, o que confirmaria que a deposição atmosférica está realmente associada à produção primária neste ecossistema. No entanto, a última determinação (18 de setembro) representou uma situação excepcional, em que houve diminuição do valor de clorofila-a enquanto que as outras propriedades (turbidez e aportes de nutrientes) tiveram aumento de seus valores. Esta incongruência e também o número reduzido de dados de

clorofila-a conferem a estas interpretações uma margem de incerteza que, possivelmente, impede uma posição conclusiva a respeito da associação entre aporte atmosférico de nutrientes, turbidez e clorofila-a.

Em uma síntese das interpretações descritas até aqui, observou-se que justamente no período do ano em que há maior contribuição da deposição atmosférica seca no aporte de macronutrientes, são também observados os maiores valores dos indicadores de biomassa algal adotados. Os resultados de correlações estatísticas e os perfis de variação destas propriedades ao longo do ano indicam haver associação entre aporte atmosférico macronutrientes possivelmente limitantes (como nitrogênio e enxofre) e produção primária neste ecossistema. Em contraponto, as correlações entre os aportes atmosféricos de cloreto, nitrato e fosfato com a turbidez são discordantes em relação a esta interpretação e reafirmam a demanda por aprofundamento das interpretações, que continuou com as avaliações a respeito do fósforo em aerossol.

#### 4.6.3.2 Avaliações a respeito da concentração de fósforo em aerossol

Em uma análise primária, a correlação estatística pouco significativa do aporte atmosférico de fosfato com a turbidez poderia ser interpretado como uma incongruência da linha interpretativa adotada. Porém, nas seções anteriores notou-se que o fosfato em aerossol raramente pôde ser quantificado, pois suas concentrações estiveram frequentemente abaixo dos limites de detecção ou quantificação do método analítico cromatográfico. Desta forma, pode haver uma grande margem de incerteza nas interpretações destes resultados estatísticos, mas por consequência de uma barreira analítica, e não conceitual.

O estudo do fósforo total em aerossol teve como propostas contornar esta barreira analítica e avaliar de maneira segura a real concentração de fósforo atmosférico. Seus resultados, descritos anteriormente, indicam que cerca de 80% do fósforo, em média, encontram-se na porção insolúvel do aerossol (valor 4 vezes superior ao solúvel), que também apresentou tendência de aumento com a aproximação da situação sazonal de seca, período no qual foram encontrados seus os maiores valores. Ou seja, de maneira semelhante ao perfil de variação dos outros íons determinados na porção solúvel do aerossol.

Estas constatações impactam diretamente as interpretações sobre associações entre deposição atmosférica e turbidez do reservatório estudado, e sugerem a hipótese de que dois mecanismos principais ocorrem em concomitância. Em um deles, após deposição atmosférica sobre o reservatório, o material insolúvel presente no aerossol permaneceria em suspensão na

coluna de água (pelo menos em um primeiro momento) e posteriormente teria como destino final o sedimento do corpo hídrico. Neste caso, antes de ocorrer sedimentação, a presença deste material em suspensão poderia influenciar positivamente a turbidez na superfície da água sem representar aumento real de produção primária.

Em um segundo mecanismo, considerando que o fósforo insolúvel presente em aerossol constitui compostos em que está associado a elementos minerais (vide Apêndice B), após sua deposição sobre o reservatório alterações de condições físicoquímicas, como potencial redox e principalmente pH, podem aumentar sua solubilidade e disponibilizá-lo como fosfato. Caso este mecanismo ocorra ainda em suspensão na coluna de água, a disponibilização de fosfato poderia induzir aumento da produção primária e assim provocar aumento da turbidez. Caso ocorra no sedimento do reservatório, o que é mais provável, o fosfato solubilizado pode tanto ser disponibilizado para a coluna de água por difusão, representando processo de fertilização interna, e posteriormente ser incorporado por produtores primários em suspensão e assim também influenciar a turbidez,<sup>78, 79</sup> ou pode ser incorporado por macrófitas aquáticas enraizadas no sedimento, o que não influenciaria a turbidez na superfície do reservatório, mas que também se caracterizaria como aumento de fertilidade do ecossistema aquático.<sup>85</sup>

#### 4.6.4 Considerações finais

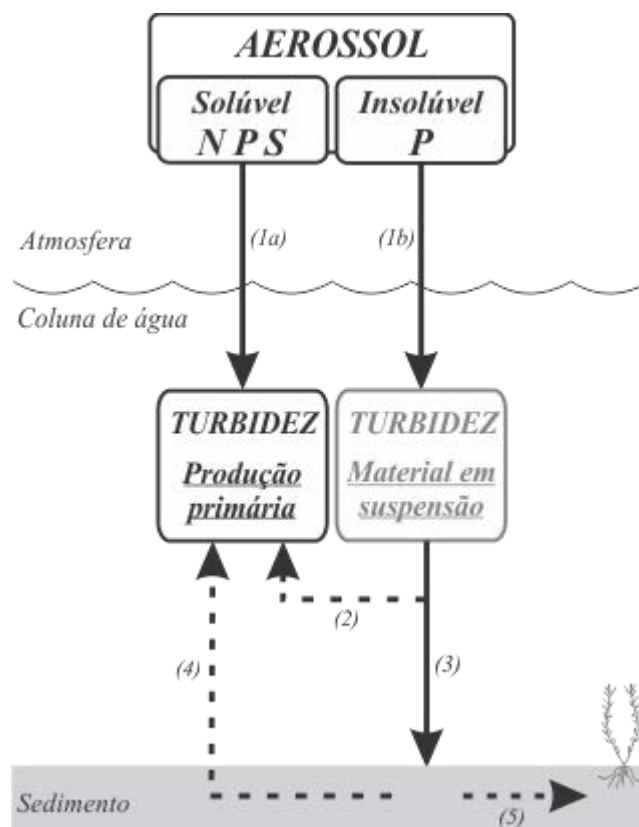
Como síntese de todas as interpretações feitas até aqui, destacam-se a seguir os principais mecanismos de associação entre deposição atmosférica, turbidez na superfície da água do reservatório e aumento de fertilidade do ecossistema como um todo, que também estão representados esquematicamente na figura 28.

- A análise dos dados de turbidez no reservatório e no ribeirão Anhumas, precipitação acumulada e concentração de clorofila-a na água da superfície do reservatório indicam que a turbidez pôde ser adotada como indicador válido de biomassa algal no reservatório, embora haja indícios de que outros processos interfiram nesta propriedade (mesmo considerando pouco relevante a presença de material insolúvel de origem mineral em suspensão).
- As correlações estatísticas demonstraram que a deposição atmosférica de espécies solúveis de macronutrientes limitantes da produção primária (nitrogênio e enxofre) no ecossistema estudado esteve significativamente associada à variação da turbidez no reservatório, logo, possivelmente associada à variação da

produção primária (indicação (1<sup>a</sup>) na figura 28). Considerou-se que a deposição de fósforo solúvel não apresentou correlação significativa com a turbidez por uma barreira analítica, já que suas concentrações foram demasiadamente baixas em relação aos limites de detecção e quantificação do método analítico cromatográfico.

- Com objetivo de superar esta barreira analítica, foi conduzido um estudo sobre a concentração de fósforo total em aerossol atmosférico nesta região. Observou-se que a concentração de fósforo insolúvel em água é, em média, 4 vezes superior à concentração de fósforo solúvel, e apresenta perfil de variação semelhante às concentrações de espécies solúveis de outros nutrientes, com tendência de aumento com aproximação da situação sazonal de seca.
- Estas constatações podem implicar que mecanismos distintos de associação entre deposição atmosférica de fósforo total e aumento do grau de fertilidade do ecossistema estudado tenham atuado em concomitância.
  - Em um primeiro momento, a deposição de aerossol insolúvel sobre o reservatório afetaria a turbidez, mas sem estar relacionada à produção primária e sim à presença de material em suspensão (indicação (1b) na figura 28).
  - No entanto, posteriormente o fósforo insolúvel poderia ser solubilizado após alterações de pH e potencial redox. Caso isto ocorresse ainda em suspensão na coluna de água, este nutriente poderia ser incorporado por produtores primários em suspensão e assim provocar aumento de turbidez (indicação (2) na figura 28).
  - Caso esta disponibilização ocorresse após sua sedimentação (indicação (3) na figura 28), este nutriente poderia ser disponibilizado para a coluna de água por difusão e posteriormente ser incorporado por produtores primários em suspensão, assim novamente provocando aumento de turbidez (indicação (4) na figura 28). Ou poderia ser incorporado por macrófitas aquáticas enraizadas no sedimento, o que não interferiria na turbidez, mas mesmo assim seria uma associação com a produção primária no ecossistema (indicação (5) na figura 28).

**Figura 28** - Representação dos mecanismos interferentes na produção primária do ecossistema. (1<sup>a</sup>): deposição atmosférica de espécies iônicas de nitrogênio, fósforo e enxofre e sua associação com a produção primária em suspensão e com a turbidez do ecossistema; (1<sup>b</sup>): deposição atmosférica de fósforo insolúvel presente em aerossol e sua associação com a turbidez do ecossistema pela presença deste material em suspensão na coluna de água; (2): solubilização do fósforo insolúvel depositado por alterações de pH e potencial redox, e sua associação com a produção primária em suspensão e com a turbidez do ecossistema; (3): processo físico de sedimentação do material insolúvel previamente depositado; (4): solubilização e disponibilização de fósforo para a coluna de água a partir do sedimento e com a produção primária em suspensão e sua associação com a turbidez do ecossistema; (5): solubilização e disponibilização de fósforo no sedimento para produtores primários enraizados (macrófitas aquáticas).



Fonte: autoria própria.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e as interpretações tecidas apontam grande relevância da deposição atmosférica seca nos ciclos biogeoquímicos em curso no ecossistema estudado, tanto em termos quantitativos de contribuição na disponibilização de nutrientes, quanto na associação com mecanismos de aumento de fertilidade.

As características sazonais da região são fundamentais para todos os aspectos abordados neste trabalho. Nos meses de maio a setembro, diversas condições climáticas e de atividades antrópicas potencializam a contribuição relativa da deposição atmosférica seca no aporte de nutrientes, que chega a valores percentuais de 10 a 20%, com relação à espécies solúveis de fósforo, nitrogênio e enxofre. Estes são justamente os elementos encontrados em menor

disponibilidade na coluna de água e considerados limitantes da produção primária (principalmente fósforo e nitrogênio) no reservatório estudado.

As propriedades adotadas como indicadores de biomassa algal (clorofila-a e, principalmente turbidez na superfície) associaram-se à deposição atmosférica através de um complexo mecanismo, que possivelmente permanece ainda inconclusivo e seja um aspecto promissor para pesquisas futuras. Mas certamente, considerando todas as interpretações e suas já discutidas margens de incerteza, é possível associar significativamente o aumento de fertilidade no ecossistema ao aporte atmosférico por deposição seca.

Ou seja, todo o exposto certamente se configura como argumento pioneiro e contundente a favor da inclusão desta fonte atmosférica de nutrientes em estudos de aporte de nutrientes para ecossistemas aquáticos, especialmente em regiões de clima tropical e sub tropical úmidos, o que é raramente considerado nos modelos desenvolvidos até o momento.



## REFERÊNCIAS

- 1 ROCKSTRÖM, J. et al. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 24, p. 472-475, Sept. 2009.
- 2 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999. p. 236-237.
- 3 MANAHAN, S. E. **Fundamentals of environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1993. p. 428-430.
- 4 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 402-404.
- 5 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 160-165.
- 6 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and application**. San Diego: Academic Press, 2000. p. 770-780.
- 7 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and application**. San Diego: Academic Press, 2000. p. 100-102.
- 8 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 338-346.
- 9 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and application**. San Diego: Academic Press, 2000. p. 264-293.
- 10 ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. p. 105-109.
- 11 McMURRY, P. H. A review of atmospheric aerosol measurements. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12/14, p.1959-1999, 2000.
- 12 WANG, C. Impact of anthropogenic absorbing aerosol on clouds and precipitation: a review of recent progresses. **Atmospheric Research**, v. 122, p. 237-249, Mar. 2013.
- 13 STANDAGE, T. **Uma história comestível da humanidade**. São Paulo: Zahar, 2010. p. 276.
- 14 SMIL, V. Nitrogen cycle and world food production. **World Agriculture**, v. 2, n. 1, p. 9-13, July 2011.
- 15 GALLOWAY, J. N. et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions and potential solutions. **Science**, v. 320, n. 5878, p. 889-892, May 2008.
- 16 GALLOWAY, J. N. et al. The nitrogen cascade. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 341-356, Apr. 2003.

- 17 ONEMA, O. et al. Integrated assessment of promising measures to decrease nitrogen losses from agriculture in EU-27. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 133, n. 3, p. 280-288, Oct. 2009.
- 18 XIANG, Y. et al. Recent advances on the technologies to increase fertilizer use efficiency. **Agricultural Sciences in China**, v. 7, n. 4, p. 469-470, Apr. 2008.
- 19 FAN, M. et al. Nitrogen input, 15N balance and mineral N dynamics in a rice–wheat rotation in southwest China. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 79, n. 3, p. 255-265, Nov. 2007.
- 20 ANEJA, V. P. et al. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 11, p. 1903-1911, Apr. 2001.
- 21 GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles: past, present and future. **Biogeochemistry**, v. 70, n. 2, p. 153-226, Sept. 2004.
- 22 SMIL, V. World history and energy. In: CLEVELAND, C. J. (Ed.). **Encyclopedia of energy**. New York: Elsevier, 2004. v. 6, p. 549-561.
- 23 UNITED STATES ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Annual energy review 2011**. Washington, DC, 2012. (Report). Disponível em: <<http://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/>>. Acesso em: 10 abr. 2013.
- 24 ESTEVES, F. de A. Considerações históricas sobre a Ciência da Limnologia. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 1, p. 1-24.
- 25 ESTEVES, F. de A. Gênese dos ecossistemas lacustres. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 5, p. 83-112.
- 26 ESTEVES, F. de A.; CALIMAN, A. Águas continentais: características do meio, compartimentos e suas comunidades. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 6, p. 113-118.
- 27 ESTEVES, F. de A.; GONÇALVES JÚNIOR, J. F. Etapas do metabolismo aquático. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 7, p. 119-124.
- 28 ESTEVES, F. de A.; AMADO, A. M. Nitrogênio. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 13, p. 239-258.
- 29 ESTEVES, F. de A.; PANOSO, S. Fósforo. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 14, p. 259-282.
- 30 ESTEVES, F. de A.; MEIRELLES-PAREIRA, F. Eutrofização artificial. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 27, p. 625-656.

- 31 KOSTEN, S. et al. Lake and watershed characteristics rather than climate influence nutrient limitation in shallow lakes. **Ecological Applications**, v. 19, n. 7, p. 1791-1804, Oct. 2009.
- 32 ESTEVES, F. de A.; SUZUKI, M. S. Comunidade fitoplanctônica. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 21, p. 375-446.
- 33 THOMAZ, S. M.; ESTEVES, F. de A. Comunidade de macrófitas aquáticas. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 23, p. 461-522.
- 34 CODD, G. A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control. **Ecological Engineering**, v. 16, n. 1, p. 51-60, Oct. 2000.
- 35 TARCZYŃSKA, M. et al. Toxic cyanobacterial blooms in a drinking water reservoir - causes, consequences and management strategy. **Water Science & Technology: Water Supply**, v. 1, n. 2, p. 237-246, 2001.
- 36 PO, W. P.; FUNG-HWA, C. Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 773-778, Nov. 2003.
- 37 HETTELINGH, J. P. et al. Assessing interim objectives for acidification, eutrophication and ground-level ozone of the EU National Emissions Ceilings Directive with 2001 and 2012 Knowledge. **Atmospheric Environment**, v. 75, p. 129-140, Aug. 2013.
- 38 PREPAS, E. E.; CHARETTE, T. Worldwide eutrophication of water bodies: causes, concerns, controls. In: LOLLAR, B. S. (Ed.). **Environmental geochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 9, cap. 9.08, p. 311-329.
- 39 CARLSON, R. E. A trophic state index for lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 22, n. 2, p. 361-369, Mar. 1977.
- 40 WU, F. F.; WANG, X. Eutrophication evaluation based on set pair analysis of Baiyangdian lake, north China. **Procedia Environmental Sciences**, v. 13, p. 1030-1036, 2012.
- 41 LAMPARELLI, M. C. **Graus de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. 2004. 238 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- 42 ESTEVES, F. de A.; BARBIERI, R. A radiação solar e seus efeitos em ecossistemas aquáticos continentais. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 9, p. 137-166.
- 43 INVESTE SÃO PAULO. **Petróleo e gás natural**. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/setores/petroleo-gas>>. Acesso em: 07 maio 2013.

- 44 INVESTE SÃO PAULO. **Agronegócios**. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/setores/agronegocios>>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 45 INVESTE SÃO PAULO. **Cana de açúcar**. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/setores/cana>>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 46 GARCIA, G.; SANTOS, O. A. dos; CARDOSO, A. A. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, 2013. No prelo.
- 47 MIRANDA, M. J. de. et al. **A classificação climática de Koeppen para o estado de São Paulo**. Campinas: Centro de Pesquisas Meteorológicas Aplicadas à Agricultura. Disponível em: <<http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 48 CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS APLICADAS À AGRICULTURA. **Clima dos municípios paulistas**. Disponível em: <[http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima\\_muni\\_037.html](http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima_muni_037.html)>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 49 MACHADO, C. M. D. **Compostos nitrogenados reativos e ozônio na atmosfera de uma região produtora de álcool combustível na região central do estado de São Paulo**. 2007. 103 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 50 RIBEIRO, H. Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória. **Revista de Saúde Pública**, v. 42, n. 2, p. 370-376, abr. 2008.
- 51 ROCHA, G. O. da ; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 14, p. 5293-5301, June 2005.
- 52 LARA, L. L. et al. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 26, p. 4627-4637, Aug. 2005.
- 53 GARCIA, G.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 6, p. 1325-1329, Mar. 2010.
- 54 ROCHA, G. O. da et al. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D7, p. ACH1/1-ACH1/11, Apr. 2003.
- 55 GODOI, A. F. L. et al. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, n. 1/2, p. 49-53, Feb. 2004.
- 56 ARBEX, M. A. et al. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 50, n. 10, p. 1745-1749, Oct. 2000.

- 57 LOPES, F. S.; RIBEIRO, H. Mapeamento de internações hospitalares por problemas respiratórios e possíveis associações à exposição humana aos produtos da queima da palha de cana-de-açúcar no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 9, n. 2, p. 215-252, jun. 2006.
- 58 CANÇADO, J. E. D. et al. The impact of sugar cane–burning emissions on the respiratory system of children and the elderly. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 5, p. 725-729, May 2006.
- 59 SÃO PAULO (Estado). Lei N. 11.241, de 19 de setembro de 2002. Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 20 set. 2002. Disponível em: <[http://www.sigam.ambiente.sp.gov.br/sigam2/Repositorio/24/Documentos/Lei%20Estadual\\_11241\\_2002.pdf](http://www.sigam.ambiente.sp.gov.br/sigam2/Repositorio/24/Documentos/Lei%20Estadual_11241_2002.pdf)>. Acesso em: 08 maio 2013.
- 60 BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia e Inovação. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Queimadas**: monitoramento de focos. Apresenta dados de focos de queimadas detectados por satélite no território nacional. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>>. Acesso em: 08 maio 2013.
- 61 OPPENHEIMER, C. et al. NO<sub>2</sub> Emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. **Environmental Science Technology**, v. 38, n. 17, p. 4557-4561, Sept. 2004.
- 62 MACHADO, C. D.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel ethanol production. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 381-385, Jan. 2008.
- 63 ALLEN, A. G. et al. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 87-97, 2010.
- 64 MAHOWALD, N. et al. Impacts of biomass burning emissions and land use change on Amazonian atmospheric phosphorus cycling and deposition. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 4, p. 1-15, Dec. 2005.
- 65 HUNG-YU, C. et al. Characterization of phosphorus in the aerosol of a coastal atmosphere: using a sequential extraction method. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 2, p. 279-289, Jan. 2006.
- 66 YING, C. et al. Estimates of atmospheric dry deposition and associated input of nutrients to Gulf of Aqba seawater. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 112, n. D4, p. 1-14, Feb. 2007.
- 67 MAHOWALD, N. et al. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 22, n. 4, p. 1-19, Dec. 2008.
- 68 ANDERSON, L. D.; FAUL, K. L.; PAYTAN, A. Phosphorus associations in aerosols: what can they tell us about P bioavailability? **Marine Chemistry**, v. 120, n. 1/4, p. 44-56, June 2010.

69 SMITH, V. H. Eutrophication. In: LIKENS, G. E. (Ed.). **Encyclopedia of inland waters**. New York: Elsevier, 2009. p. 61-73.

70 CORBI, J. J.; TRIVINHO-STRIXINO, S. Spatial and bathymetric distribution of the macrobenthic fauna of the Ribeirão das Anhumas reservoir (Américo Brasiliense-SP, Brasil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 14, n. 1, p. 35-42, 2002.

71 CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R. Phosphorus. In: \_\_\_\_\_. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17th ed. Washington: Port City Press, 1989. Cap. 4500-P, p146-154.

72 COUTO, J. L. V do. **Turbidez**. Rio de Janeiro: Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Disponível em:  
<<http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/turb.htm>>. Acesso em: 29 jun. 2013.

73 CAMARGO FILHO, M. et al. Hidrometria aplicada: medição de vazão da seção 2 do rio Cascavel, Guarapuava (PR). **Ambiência**, v. 5, n. 2, p. 333-342, maio 2009.

74 WESELEY, M. L.; HICKS, B. B. A review of the current status of knowledge on dry deposition. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12/14, p. 2261-2282, 2000.

75 SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Dry deposition. In: \_\_\_\_\_. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. New York: John Wiley, 1998. Cap. 19, p. 958-977.

76 ZHANG, L. et al. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 3, p. 549-560, 2001.

77 NHO-KIM, E. Y.; MICHOU, M.; PEUCH, V. H. Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 13, p.1933-1942, Apr. 2004.

78 MOZETO, A. A. et al. External versus internal loads of nutrients of an urban eutrophic tropical reservoir (Southeastern Brazil). **Journal of Environmental Science and Engineering A**, v. 1, n. 5, p. 598-610, May 2012.

79 MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). **The Science of the Total Environment**, v. 266, n. 1/3, p.135-142, Feb. 2001.

80 OLIVEIRA, A. F. de. **Influência da adição de nitrato de calico e de Phoslock<sup>TM</sup> no abatimento dos fluxos de nutrientes e metais na interface sedimento-coluna de água em um sistema lacustre eutrofizado**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

81 YUAN-HUI, L.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, n. 5, p. 703-714, May 1974.

- 82 LERMAN, A. Chemical exchange across sediment-water interface. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 6, p. 281-303, May 1978.
- 83 NIENCHESKI, L. F. H. et al. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 3/4, p. 546-561, Aug. 2007.
- 84 WINDOM, H. L. et al. Submarine groundwater discharge: a large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. **Marine Chemistry**, v. 102, n. 3/4, p. 252-266, Dec. 2006.
- 85 CARIGNAN, R.; KALFF, J. Phosphorus sources for aquatic weeds: water or sediments. **Science**, v. 207, n. 4434, p. 987-989, Feb. 1980.
- 86 REDSHAW, C. J. et al. Nutrient budget for hypertrophic reservoir. **Water Research**, v. 22, n. 4, p. 413-419, Apr. 1988.
- 87 DOMAGALSKI, J. et al. Eutrophication study at the Panjiakou-Daheiting Reservoir system, northern Hebei Province, People's Republic of China: chlorophyll-a model and sources of phosphorus and nitrogen. **Agricultural Water Management**, v. 94, n. 1/3, p. 43-53, Dec. 2007.
- 88 GUNES, K. Point and nonpoint sources of nutrients to lakes – ecotechnological measures and mitigation methodologies – case study. **Ecological Engineering**, v. 34, n. 2, p. 116-126, Sep. 2008.
- 89 DIOGO, P. A. et al. Reservoir phosphorous sources evaluation and water quality modeling in a transboundary watershed. **Desalination**, v. 226, n. 1/3, p. 200-214, June 2008.
- 90 FREEMAN, A. M.; LAMON III, E. C.; STOW, C. A. Nutrient criteria for lakes, ponds, and reservoirs: a Bayesian TREED model approach. **Ecological Modelling**, v. 220, n. 5, p. 630-639, Mar. 2009.
- 91 MA, X. et al. Assessment and analysis of non-point source nitrogen and phosphorus loads in the Three Gorges Reservoir Area of Hubei Province, China. **Science of the Total Environment**, v. 412/413, p. 154-161, Dec. 2011.

## APÊNDICE A – Resultados completos de concentração iônica e fluxos de deposição em cada faixa de tamanho de partícula

**Tabela A.1** - Dados de concentração de cada espécie iônica em aerossol atmosférico em cada extrato de tamanho de partículas. E: extratos de tamanho de partículas coletados. \*: abaixo do limite de detecção ou quantificação.

2012	E	Concentração em aerossol (ng m <sup>-3</sup> )								(Continua)
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
19/jan.	a	4,38E+02	*	6,98E+01	*	5,24E+01	1,34E+02	4,27E+01	*	2,91E+01
	b	4,85E+02	*	7,76E+01	*	5,17E+01	1,38E+02	7,76E+01	2,80E+01	3,23E+01
	c	4,98E+02	*	5,39E+01	*	5,17E+01	1,46E+02	6,25E+01	*	4,10E+01
	d	4,85E+02	*	4,76E+01	*	4,61E+01	5,60E+01	*	*	4,31E+01
	e	4,72E+02	*	6,47E+01	*	3,66E+01	1,34E+02	5,60E+01	*	1,81E+02
	f	1,49E+03	*	1,41E+02	*	1,13E+02	4,67E+02	1,20E+02	*	2,18E+02
02/fev.	a	4,29E+02	*	4,37E+01	*	5,51E+01	1,35E+02	4,94E+01	*	2,66E+01
	b	4,64E+02	*	4,64E+01	*	4,64E+01	1,46E+02	5,06E+01	*	2,32E+01
	c	4,62E+02	*	4,64E+01	*	4,43E+01	1,29E+02	4,64E+01	*	3,17E+01
	d	4,81E+02	*	4,85E+01	*	4,01E+01	1,37E+02	3,59E+01	*	6,54E+01
	e	4,71E+02	*	5,06E+01	*	4,22E+01	1,22E+02	*	*	1,44E+02
	f	1,41E+03	*	1,65E+02	*	1,17E+02	5,10E+02	1,24E+02	*	3,86E+02
09/fev.	a	4,42E+02	*	4,83E+01	1,74E+01	1,20E+02	1,39E+02	1,99E+02	*	4,83E+01
	b	5,39E+02	*	5,80E+01	*	9,87E+01	1,46E+02	2,32E+02	*	6,23E+01
	c	5,52E+02	*	5,80E+01	*	7,30E+01	1,50E+02	1,57E+02	*	9,23E+01
	d	5,45E+02	2,79E+01	7,30E+01	*	6,87E+01	1,61E+02	1,20E+02	*	2,34E+02
	e	5,77E+02	1,48E+02	1,31E+02	*	6,01E+01	1,22E+02	9,45E+01	*	6,78E+02
	f	1,76E+03	*	3,44E+02	*	2,03E+02	5,40E+02	5,19E+02	*	1,38E+03
17/fev.	a	5,51E+02	*	5,84E+01	2,71E+01	1,23E+02	0,00E+00	2,88E+02	*	7,30E+01
	b	6,46E+02	*	7,18E+01	3,24E+01	1,11E+02	1,97E+02	4,52E+02	*	1,02E+02
	c	6,05E+02	*	6,26E+01	1,85E+01	6,02E+01	1,69E+02	2,27E+02	*	1,32E+02
	d	5,75E+02	3,24E+01	7,18E+01	*	5,79E+01	1,32E+02	1,02E+02	*	3,48E+02
	e	6,00E+02	1,71E+02	1,07E+02	*	6,02E+01	1,30E+02	7,88E+01	*	8,29E+02
	f	1,76E+03	9,84E+01	2,19E+02	*	1,82E+02	5,45E+02	2,88E+02	*	1,14E+03
01/mar.	a	4,41E+02	*	5,98E+01	3,18E+01	1,38E+02	1,36E+02	1,57E+02	*	4,67E+01
	b	5,29E+02	*	6,64E+01	3,11E+01	1,12E+02	1,64E+02	1,97E+02	*	4,98E+01
	c	5,23E+02	*	5,60E+01	1,66E+01	6,43E+01	1,49E+02	1,18E+02	*	5,81E+01
	d	4,98E+02	*	6,64E+01	1,87E+01	7,06E+01	1,43E+02	8,30E+01	*	1,04E+02
	e	5,21E+02	5,40E+01	1,02E+02	*	5,81E+01	1,45E+02	6,85E+01	*	2,70E+02
	f	1,63E+03	*	2,17E+02	*	1,56E+02	5,49E+02	1,97E+02	*	6,30E+02
15/mar.	a	4,69E+02	*	9,39E+01	2,20E+01	8,59E+01	1,46E+02	5,19E+01	3,59E+01	4,99E+01
	b	5,15E+02	*	9,10E+01	1,78E+01	7,32E+01	1,58E+02	5,10E+01	*	3,11E+01
	c	5,13E+02	*	6,21E+01	*	5,55E+01	1,53E+02	4,88E+01	*	4,22E+01
	d	5,17E+02	*	6,44E+01	*	5,77E+01	1,46E+02	5,10E+01	*	9,32E+01
	e	4,97E+02	*	7,10E+01	*	4,44E+01	1,29E+02	4,44E+01	*	1,84E+02
	f	1,54E+03	*	2,46E+02	*	1,67E+02	5,00E+02	1,67E+02	*	5,00E+02



2012	E	Concentração em aerossol (ng m <sup>-3</sup> )								(Continuação)
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	
27/mar.	a	4,62E+02	*	5,98E+01	2,48E+01	9,70E+01	1,40E+02	8,87E+01	*	4,95E+01
	b	5,20E+02	*	6,65E+01	2,29E+01	8,71E+01	1,60E+02	1,03E+02	*	4,36E+01
	c	5,32E+02	*	5,96E+01	*	6,42E+01	1,56E+02	6,88E+01	*	5,27E+01
	d	5,36E+02	*	6,65E+01	*	7,11E+01	1,31E+02	6,19E+01	*	1,10E+02
	e	5,62E+02	2,52E+01	8,25E+01	*	4,81E+01	1,33E+02	4,13E+01	*	2,48E+02
	f	1,65E+03	*	2,03E+02	*	1,59E+02	6,09E+02	2,03E+02	*	5,51E+02
18/abr.	a	5,34E+02	*	6,28E+01	3,24E+01	1,48E+02	2,17E+02	3,68E+02	*	9,11E+01
	b	6,43E+02	*	8,55E+01	3,60E+01	1,12E+02	2,09E+02	5,24E+02	*	1,21E+02
	c	6,01E+02	*	6,75E+01	1,80E+01	6,07E+01	1,73E+02	2,65E+02	*	1,42E+02
	d	5,58E+02	9,67E+01	8,55E+01	*	5,40E+01	1,64E+02	1,91E+02	*	4,21E+02
	e	5,60E+02	2,20E+02	1,10E+02	*	4,72E+01	1,39E+02	1,62E+02	*	8,32E+02
	f	1,71E+03	1,62E+02	2,42E+02	*	1,40E+02	5,44E+02	3,97E+02	*	1,01E+03
09/mai.	a	4,42E+02	*	8,81E+01	6,13E+01	2,07E+02	1,82E+02	1,44E+02	*	1,21E+02
	b	5,08E+02	*	8,51E+01	5,96E+01	1,77E+02	1,94E+02	2,08E+02	*	1,19E+02
	c	4,96E+02	*	5,96E+01	2,77E+01	1,00E+02	1,53E+02	1,38E+02	*	8,51E+01
	d	4,64E+02	*	5,96E+01	1,91E+01	7,87E+01	1,53E+02	8,51E+01	*	9,79E+01
	e	4,38E+02	*	7,66E+01	*	6,60E+01	1,60E+02	6,38E+01	*	2,13E+02
	f	1,48E+03	*	2,02E+02	*	2,02E+02	5,35E+02	1,95E+02	*	5,56E+02
25/mai.	a	3,19E+02	*	3,40E+02	7,36E+01	2,34E+02	1,76E+02	8,13E+01	*	9,00E+01
	b	3,65E+02	*	2,85E+02	6,70E+01	2,08E+02	1,97E+02	1,56E+02	*	9,15E+01
	c	3,79E+02	*	1,85E+02	3,60E+01	1,37E+02	1,77E+02	9,57E+01	*	9,41E+01
	d	3,65E+02	*	2,12E+02	3,28E+01	1,30E+02	1,77E+02	8,41E+01	*	1,27E+02
	e	3,80E+02	1,08E+02	4,17E+02	*	8,89E+01	1,57E+02	9,11E+01	*	2,78E+02
	f	1,18E+03	7,69E+01	6,52E+02	*	2,66E+02	5,39E+02	1,56E+02	*	4,23E+02
28/jun.	a	3,44E+02	*	3,04E+02	1,14E+02	4,53E+02	1,86E+02	2,42E+02	*	1,18E+02
	b	3,78E+02	*	2,43E+02	1,06E+02	3,46E+02	1,86E+02	3,35E+02	*	1,28E+02
	c	3,75E+02	*	1,77E+02	5,93E+01	2,05E+02	1,74E+02	2,03E+02	*	1,32E+02
	d	3,88E+02	8,17E+01	3,69E+02	5,69E+01	1,89E+02	1,64E+02	1,70E+02	*	3,15E+02
	e	4,16E+02	4,54E+02	6,40E+02	2,56E+01	1,06E+02	1,55E+02	1,49E+02	*	6,07E+02
	f	1,30E+03	2,76E+02	9,87E+02	6,08E+01	2,83E+02	5,46E+02	2,78E+02	*	9,25E+02
05/jul.	a	3,22E+02	*	2,49E+02	1,02E+02	4,79E+02	1,77E+02	1,23E+02	*	8,20E+01
	b	3,63E+02	*	2,20E+02	1,04E+02	3,63E+02	1,85E+02	1,71E+02	*	8,78E+01
	c	3,33E+02	2,62E+01	1,42E+02	6,22E+01	2,10E+02	1,67E+02	1,15E+02	*	7,89E+01
	d	3,85E+02	2,68E+01	2,27E+02	5,48E+01	2,12E+02	1,82E+02	1,07E+02	*	1,13E+02
	e	3,77E+02	5,55E+01	3,27E+02	2,84E+01	1,25E+02	1,62E+02	9,41E+01	*	1,68E+02
	f	1,21E+03	1,30E+02	7,09E+02	8,47E+01	3,76E+02	5,36E+02	2,40E+02	*	4,69E+02
07/ago.	a	4,49E+02	*	1,73E+02	6,98E+01	3,38E+02	3,06E+02	9,38E+02	*	3,28E+02
	b	5,51E+02	*	1,61E+02	6,77E+01	2,71E+02	2,79E+02	1,14E+03	*	3,54E+02
	c	4,98E+02	*	9,39E+01	3,43E+01	1,35E+02	2,12E+02	6,53E+02	*	3,35E+02
	d	5,05E+02	1,24E+02	1,32E+02	2,94E+01	1,27E+02	1,84E+02	5,33E+02	*	8,68E+02
	e	5,20E+02	3,00E+02	1,80E+02	1,82E+01	9,45E+01	1,71E+02	4,83E+02	*	1,61E+03
	f	1,58E+03	1,79E+02	2,93E+02	*	1,85E+02	6,20E+02	7,58E+02	*	1,61E+03



**Tabela A.2** - Resultados de fluxos parciais e totais de deposição atmosférica seca (Fds) de todas as espécies iônicas analisadas em cada coleta. E: extratos de tamanho de partícula; \*: abaixo do limite de detecção ou quantificação; x: desconsiderado por problemas com a coleta.

2012	E	Fluxos Fds (g h <sup>-1</sup> )								(Continua)
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	
19/jan.	a	7,90E+01	*	1,26E+01	*	9,44E+00	2,41E+01	7,69E+00	*	5,24E+00
	b	1,26E+00	*	2,02E-01	*	1,35E-01	3,60E-01	2,02E-01	7,30E-02	8,43E-02
	c	4,38E-01	*	4,74E-02	*	4,55E-02	1,29E-01	5,50E-02	*	3,60E-02
	d	3,11E-01	*	3,09E-02	*	2,66E-02	3,64E-02	0,00E+00	*	2,80E-02
	e	5,02E+00	*	6,88E-01	*	3,90E-01	1,42E+00	5,96E-01	*	1,93E+00
	f	1,24E+01	*	1,17E+00	*	9,39E-01	3,87E+00	9,98E-01	*	1,82E+00
	T	9,84E+01	*	1,47E+01	*	1,10E+01	2,99E+01	9,54E+00	7,30E-02	9,14E+00
02/fev	a	7,73E+01	*	7,87E+00	*	9,92E+00	2,43E+01	8,90E+00	*	4,79E+00
	b	1,21E+00	*	1,21E-01	*	1,21E-01	3,80E-01	1,32E-01	*	6,33E-02
	c	4,07E-01	*	4,09E-02	*	3,90E-02	1,13E-01	4,09E-02	*	2,79E-02
	d	3,12E-01	*	3,15E-02	*	2,60E-02	8,91E-02	2,33E-02	*	4,25E-02
	e	5,01E+00	*	5,39E-01	*	4,49E-01	1,30E+00	0,00E+00	*	1,53E+00
	f	1,18E+01	*	1,38E+00	*	9,77E-01	4,25E+00	1,03E+00	*	3,22E+00
	T	9,61E+01	*	9,98E+00	*	1,15E+01	3,04E+01	1,01E+01	*	9,67E+00
09/fev	a	7,97E+01	*	8,70E+00	3,13E+00	2,16E+01	2,51E+01	3,59E+01	*	8,70E+00
	b	1,40E+00	*	1,51E-01	*	2,57E-01	3,81E-01	6,04E-01	*	1,62E-01
	c	4,86E-01	*	5,10E-02	*	6,43E-02	1,32E-01	1,38E-01	*	8,13E-02
	d	3,54E-01	1,81E-02	4,74E-02	*	4,46E-02	1,05E-01	7,81E-02	*	1,52E-01
	e	6,14E+00	1,58E+00	1,39E+00	*	6,39E-01	1,30E+00	1,00E+00	*	7,22E+00
	f	1,47E+01	2,57E+00	2,87E+00	*	1,70E+00	4,50E+00	4,33E+00	*	1,15E+01
	T	1,03E+02	4,17E+00	1,32E+01	3,13E+00	2,43E+01	3,15E+01	4,20E+01	*	2,78E+01
17/fev	a	9,92E+01	*	1,05E+01	4,88E+00	2,22E+01	3,34E+01	5,18E+01	*	1,31E+01
	b	1,69E+00	*	1,87E-01	8,46E-02	2,90E-01	5,13E-01	1,18E+00	*	2,66E-01
	c	5,32E-01	*	5,51E-02	1,63E-02	5,30E-02	1,49E-01	2,00E-01	*	1,16E-01
	d	3,73E-01	2,11E-02	4,66E-02	*	3,76E-02	8,58E-02	6,62E-02	*	2,26E-01
	e	6,38E+00	1,82E+00	1,13E+00	*	6,41E-01	1,38E+00	8,38E-01	*	8,82E+00
	f	1,46E+01	8,20E-01	1,83E+00	*	1,51E+00	4,54E+00	2,40E+00	*	9,53E+00
	T	1,23E+02	2,67E+00	1,38E+01	4,99E+00	2,47E+01	4,01E+01	5,65E+01	*	3,21E+01
01/mar	a	7,94E+01	*	1,08E+01	5,72E+00	2,49E+01	2,46E+01	2,83E+01	*	8,41E+00
	b	1,38E+00	*	1,73E-01	8,11E-02	2,92E-01	4,27E-01	5,14E-01	*	1,30E-01
	c	4,60E-01	*	4,93E-02	1,46E-02	5,66E-02	1,32E-01	1,04E-01	*	5,11E-02
	d	3,23E-01	*	4,31E-02	1,21E-02	4,58E-02	9,30E-02	5,39E-02	*	6,74E-02
	e	5,54E+00	5,74E-01	1,08E+00	*	6,18E-01	1,55E+00	7,28E-01	*	2,87E+00
	f	1,36E+01	0,00E+00	1,81E+00	*	1,30E+00	4,58E+00	1,64E+00	*	5,26E+00
	T	1,01E+02	5,74E-01	1,39E+01	5,83E+00	2,72E+01	3,13E+01	3,13E+01	*	1,68E+01
15/mar	a	8,46E+01	*	1,69E+01	3,96E+00	1,55E+01	2,63E+01	9,36E+00	6,48E+00	9,00E+00
	b	1,34E+00	*	2,37E-01	4,63E-02	1,91E-01	4,11E-01	1,33E-01	*	8,10E-02
	c	4,51E-01	*	5,47E-02	*	4,88E-02	1,35E-01	4,30E-02	*	3,71E-02
	d	3,36E-01	*	4,18E-02	*	3,75E-02	9,51E-02	3,31E-02	*	6,05E-02
	e	5,29E+00	*	7,55E-01	*	4,72E-01	1,37E+00	4,72E-01	*	1,96E+00

2012	E	Fluxos Fds (g h <sup>-1</sup> )								(Continuação)
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	
15/mar	f	1,29E+01	*	2,06E+00	*	1,39E+00	4,17E+00	1,39E+00	*	4,17E+00
	T	1,05E+02	*	2,01E+01	4,00E+00	1,76E+01	3,24E+01	1,14E+01	6,48E+00	1,53E+01
27/mar	a	8,33E+01	*	1,08E+01	4,46E+00	1,75E+01	2,53E+01	1,60E+01	*	8,92E+00
	b	1,36E+00	*	1,73E-01	5,98E-02	2,27E-01	4,18E-01	2,69E-01	*	1,14E-01
	c	4,68E-01	*	5,25E-02	*	5,65E-02	1,37E-01	6,05E-02	*	4,64E-02
	d	3,48E-01	*	4,32E-02	*	4,61E-02	8,49E-02	4,02E-02	*	7,15E-02
	e	5,97E+00	3,00E-01	8,78E-01	*	5,12E-01	1,41E+00	4,39E-01	*	2,63E+00
	f	1,38E+01	*	1,69E+00	*	1,33E+00	5,08E+00	1,69E+00	*	4,59E+00
	T	1,05E+02	3,00E-01	1,36E+01	4,52E+00	1,96E+01	3,24E+01	1,85E+01	*	1,64E+01
18/abr	a	9,63E+01	*	1,13E+01	5,84E+00	2,66E+01	3,90E+01	6,64E+01	*	1,64E+01
	b	1,68E+00	*	2,23E-01	9,38E-02	2,93E-01	5,45E-01	1,37E+00	*	3,17E-01
	c	5,29E-01	*	5,94E-02	1,58E-02	5,35E-02	1,52E-01	2,34E-01	*	1,25E-01
	d	3,62E-01	6,28E-02	5,55E-02	*	3,51E-02	1,07E-01	1,24E-01	*	2,73E-01
	e	5,96E+00	2,34E+00	1,17E+00	*	5,02E-01	1,48E+00	1,72E+00	*	8,85E+00
	f	1,43E+01	1,35E+00	2,02E+00	0,00E+00	1,16E+00	4,53E+00	3,31E+00	*	8,39E+00
	T	1,19E+02	3,76E+00	1,48E+01	5,94E+00	2,87E+01	4,58E+01	7,31E+01	*	3,44E+01
09/mai	a	7,97E+01	*	1,59E+01	1,10E+01	3,73E+01	3,28E+01	2,59E+01	*	2,17E+01
	b	1,33E+00	*	2,22E-01	1,55E-01	4,60E-01	5,05E-01	5,44E-01	*	3,11E-01
	c	4,36E-01	*	5,24E-02	2,43E-02	8,80E-02	1,35E-01	1,22E-01	*	7,49E-02
	d	3,01E-01	*	3,87E-02	1,24E-02	5,11E-02	9,95E-02	5,53E-02	*	6,36E-02
	e	4,66E+00	*	8,15E-01	*	7,02E-01	1,70E+00	6,79E-01	*	2,26E+00
	f	1,23E+01	*	1,68E+00	*	1,68E+00	4,46E+00	1,62E+00	*	4,64E+00
	T	9,88E+01	*	1,87E+01	1,12E+01	4,02E+01	3,97E+01	2,89E+01	*	2,91E+01
25/mai	a	5,74E+01	*	6,12E+01	1,33E+01	4,22E+01	3,17E+01	1,46E+01	*	1,62E+01
	b	9,52E-01	*	7,42E-01	1,75E-01	5,43E-01	5,13E-01	4,07E-01	*	2,39E-01
	c	3,33E-01	*	1,63E-01	3,17E-02	1,21E-01	1,56E-01	8,43E-02	*	8,29E-02
	d	2,37E-01	*	1,38E-01	2,13E-02	8,44E-02	1,15E-01	5,46E-02	*	8,27E-02
	e	4,04E+00	1,15E+00	4,43E+00	*	9,45E-01	1,68E+00	9,69E-01	*	2,96E+00
	f	9,80E+00	7,59E-01	5,44E+00	*	2,21E+00	4,49E+00	1,30E+00	*	3,53E+00
	T	7,28E+01	1,91E+00	7,22E+01	1,35E+01	4,61E+01	3,87E+01	1,75E+01	*	2,31E+01
28/jun	a	6,19E+01	*	5,48E+01	2,06E+01	8,16E+01	3,35E+01	4,36E+01	*	2,13E+01
	b	9,85E-01	*	6,34E-01	2,78E-01	9,01E-01	4,86E-01	8,73E-01	*	3,35E-01
	c	3,30E-01	*	1,56E-01	5,22E-02	1,81E-01	1,53E-01	1,78E-01	*	1,17E-01
	d	2,52E-01	5,31E-02	2,40E-01	3,69E-02	1,22E-01	1,07E-01	1,10E-01	*	2,04E-01
	e	4,43E+00	4,83E+00	6,81E+00	2,72E-01	1,13E+00	1,65E+00	1,59E+00	*	6,46E+00
	f	1,08E+01	2,30E+00	8,23E+00	5,07E-01	2,36E+00	4,55E+00	2,32E+00	*	7,72E+00
	T	7,87E+01	7,19E+00	7,09E+01	2,17E+01	8,63E+01	4,04E+01	4,87E+01	*	3,62E+01
05/jul	a	5,79E+01	*	4,48E+01	1,85E+01	8,62E+01	3,18E+01	2,22E+01	*	1,48E+01
	b	9,46E-01	6,94E-02	5,75E-01	2,71E-01	9,47E-01	4,83E-01	4,44E-01	*	2,29E-01
	c	2,93E-01	2,31E-02	1,25E-01	5,48E-02	1,85E-01	1,47E-01	1,02E-01	*	6,94E-02
	d	2,50E-01	*	1,47E-01	3,56E-02	1,38E-01	1,18E-01	6,93E-02	*	7,36E-02
	e	4,01E+00	5,91E-01	3,48E+00	3,02E-01	1,32E+00	1,72E+00	1,00E+00	*	1,78E+00

2012	E	Fluxos Fds (g h <sup>-1</sup> )								(Continuação)
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	
5/jul	f	1,01E+01	1,08E+00	5,92E+00	7,06E-01	3,14E+00	4,47E+00	2,00E+00	*	3,91E+00
	T	7,35E+01	1,77E+00	5,51E+01	1,98E+01	9,20E+01	3,88E+01	2,58E+01	*	2,08E+01
07/ago	a	8,08E+01	*	3,12E+01	1,26E+01	6,09E+01	5,52E+01	1,69E+02	*	5,92E+01
	b	1,44E+00	*	4,21E-01	1,77E-01	7,06E-01	7,26E-01	2,97E+00	*	9,22E-01
	c	4,38E-01	*	8,27E-02	3,02E-02	1,19E-01	1,86E-01	5,75E-01	*	2,95E-01
	d	3,28E-01	8,03E-02	8,56E-02	1,91E-02	8,22E-02	1,20E-01	3,46E-01	*	5,64E-01
	e	5,53E+00	3,20E+00	1,91E+00	1,94E-01	1,00E+00	1,82E+00	5,13E+00	*	1,71E+01
	f	1,32E+01	1,50E+00	2,44E+00	0,00E+00	1,54E+00	5,17E+00	6,32E+00	*	1,35E+01
	T	1,02E+02	4,77E+00	3,61E+01	1,30E+01	6,44E+01	6,32E+01	1,84E+02	*	9,15E+01
21/ago	a	6,45E+01	*	7,70E+00	4,12E+00	2,63E+01	4,44E+01	2,88E+01	*	1,54E+01
	b	1,29E+00	*	1,48E-01	8,38E-02	3,07E-01	7,57E-01	1,05E+00	*	3,35E-01
	c	3,69E-01	*	3,54E-02	1,75E-02	6,35E-02	1,63E-01	2,62E-01	*	9,80E-02
	d	2,45E-01	*	3,27E-02	1,06E-02	4,41E-02	1,02E-01	1,22E-01	*	1,05E-01
	e	3,87E+00	*	7,76E-01	*	5,51E-01	1,54E+00	1,11E+00	*	3,15E+00
	f	1,02E+01	*	1,46E+00	*	1,54E+00	4,75E+00	2,55E+00	*	6,42E+00
	T	8,04E+01	*	1,02E+01	4,23E+00	2,88E+01	5,17E+01	3,39E+01	*	2,55E+01
04/set	a	7,60E+01	*	7,60E+00	5,03E+00	2,91E+01	5,23E+01	7,30E+01	*	2,68E+01
	b	1,44E+00	*	1,34E-01	9,44E-02	4,23E-01	8,20E-01	1,92E+00	*	5,28E-01
	c	3,99E-01	*	4,24E-02	1,66E-02	8,18E-02	1,77E-01	3,48E-01	*	2,07E-01
	d	3,34E-01	8,51E-02	8,30E-02	1,61E-02	8,57E-02	1,18E-01	3,08E-01	*	5,65E-01
	e	5,53E+00	3,67E+00	2,59E+00	*	1,00E+00	1,87E+00	4,91E+00	*	1,91E+01
	f	1,31E+01	2,49E+00	4,21E+00	5,01E-01	2,99E+00	5,23E+00	1,20E+01	*	1,65E+01
	T	9,68E+01	6,24E+00	1,47E+01	5,66E+00	3,36E+01	6,05E+01	9,25E+01	*	6,36E+01
19/set	a	6,51E+01	*	1,95E+01	9,58E+00	7,23E+01	4,10E+01	8,82E+01	*	3,58E+01
	b	1,08E+00	*	2,30E-01	1,11E-01	6,77E-01	5,57E-01	1,18E+00	*	4,10E-01
	c	3,70E-01	*	5,55E-02	2,15E-02	1,04E-01	1,57E-01	2,26E-01	*	1,20E-01
	d	2,94E-01	*	7,08E-02	1,89E-02	9,61E-02	1,14E-01	1,62E-01	*	2,02E-01
	e	5,54E+00	1,56E+00	2,90E+00	2,39E-01	1,55E+00	1,90E+00	2,58E+00	*	9,53E+00
	f	1,43E+01	1,08E+00	5,14E+00	7,64E-01	3,84E+00	6,19E+00	8,23E+00	*	1,22E+01
	T	8,67E+01	2,65E+00	2,78E+01	1,07E+01	7,85E+01	4,99E+01	1,01E+02	*	5,83E+01
05/out	a	6,82E+01	*	1,67E+01	8,62E+00	4,89E+01	3,65E+01	1,06E+02	*	2,72E+01
	b	1,08E+00	*	1,87E-01	9,82E-02	4,78E-01	5,58E-01	1,44E+00	*	3,85E-01
	c	3,52E-01	*	4,70E-02	1,96E-02	8,90E-02	1,54E-01	3,02E-01	*	1,32E-01
	d	2,69E-01	*	4,03E-02	*	4,20E-02	1,16E-01	1,46E-01	*	1,41E-01
	e	5,19E+00	1,58E+00	2,34E+00	*	6,49E-01	1,83E+00	3,49E+00	*	7,99E+00
	f	1,33E+01	1,23E+00	4,32E+00	*	1,72E+00	5,00E+00	7,79E+00	*	1,08E+01
	T	8,84E+01	2,81E+00	2,36E+01	8,74E+00	5,19E+01	4,42E+01	1,19E+02	*	4,66E+01
30/out	a	5,92E+01	*	3,54E+01	1,16E+01	4,00E+01	4,64E+01	6,51E+01	*	3,74E+01
	b	9,44E-01	*	3,77E-01	1,58E-01	5,40E-01	6,46E-01	1,14E+00	*	4,61E-01
	c	3,18E-01	*	6,73E-02	2,96E-02	1,05E-01	1,82E-01	2,34E-01	*	1,23E-01
	d	2,52E-01	*	5,87E-02	2,00E-02	7,39E-02	1,18E-01	1,41E-01	*	1,55E-01
	e	4,20E+00	4,68E-01	1,20E+00	2,11E-01	9,65E-01	1,80E+00	1,64E+00	*	3,84E+00

2012	E	Fluxos Fds (g h <sup>-1</sup> )								(Conclusão)
		Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
30/out	f	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	T	6,50E+01	4,68E-01	3,71E+01	1,20E+01	4,17E+01	4,92E+01	6,83E+01	*	4,20E+01

## APÊNDICE B – Identificação de fontes de emissão e possível composição de fósforo total atmosférico

Como apresentado na seção 4.2.1, o fósforo encontra-se majoritariamente em formas insolúveis em aerossol atmosférico desta região, portanto, a deposição atmosférica seca pode ser importante fonte deste macronutriente para ecossistemas aquáticos. No entanto, sua disponibilidade à biosfera após deposição dependerá de sua solubilização, que pode ocorrer por processos físicos, químicos e/ou biológicos. Neste sentido, a composição química da porção insolúvel do fósforo atmosférico é fundamental para orientar interpretações sobre sua possível solubilização em ecossistemas aquáticos.<sup>64, 67, 78, 79</sup>

A composição do fósforo em aerossol depende de suas fontes de emissão, portanto, a identificação das possíveis fontes predominantes nesta região pode apontar a composição do fósforo insolúvel em aerossol. De acordo com os resultados já descritos na referida seção, as concentrações de fósforo insolúvel foram maiores durante os meses de seca, período no qual as principais fontes de emissão de aerossóis são ressuspensão do solo e queima de biomassa.<sup>63</sup>

Duas estratégias foram empregadas na identificação das possíveis fontes de emissão de fósforo: uma delas foi a utilização de análises estatísticas de correlação (utilizando o coeficiente de Pearson,  $r$ ) entre fósforo total (PT) em aerossol e outras espécies químicas solúveis consideradas indicadores de fontes de emissão, tal como descrito anteriormente para a mesma região (tabela B.1);<sup>63</sup> outra estratégia foi análises de frações das concentrações de fósforo e destas mesmas espécies indicadoras. O número de focos de incêndio detectados no Estado de São Paulo e velocidade média do vento na região também foram incluídos como parâmetros indicativos de fontes de queima de biomassa e ressuspensão, respectivamente. Estes procedimentos foram implementados utilizando software XLSTAT.

**Tabela B.1** - Grupos de espécies químicas presentes em aerossol adotados como indicadores de fontes de emissão específicas.<sup>63</sup>

Fontes de emissão	Indicadores
Ressuspensão	$K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$
Aerossol secundário	$NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $NH_4^+$
Queima de biomassa	$K^+$
Reações de gases ácidos com aerossóis minerais	$NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $K^+$

Fonte: Allen e colaboradores.<sup>63</sup>

## Resultados e interpretações

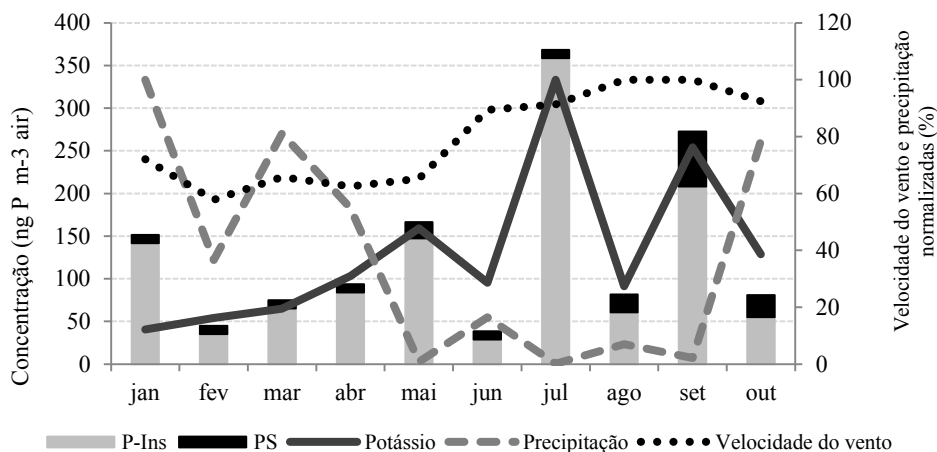
Os valores de concentração de fósforo estão apresentados na tabela 15, na seção 4.2.1. Já as concentrações das espécies químicas adotadas como indicadores e os dados meteorológicos estão apresentados na tabela B.1 a seguir. A figura B.2 representa graficamente o perfil de variação das concentrações de fósforo, potássio e de propriedades meteorológicas.

**Tabela B.2** - Médias mensais das concentrações de espécies iônicas empregadas nos processos de identificação de fonte de emissão. -: Abaixo do limite de detecção (considerado igual a zero). Focos: número de focos de incêndio detectados no Estado de São Paulo; Ppt: precipitação acumulada (mm); v.v.: velocidade média do vento ( $\text{m s}^{-1}$ ).

2011	Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ )						Dados Meteorológicos		
	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	Focos	Ppt (mm)	v.v. ( $\text{m s}^{-1}$ )
<b>Janeiro</b>	241	93,9	590	523	510	-	268	96,5	1,19
<b>Fevereiro</b>	321	93,4	741	957	1098	117	268	35,3	0,96
<b>Março</b>	386	162	1590	1227	2142	224	269	78,2	1,09
<b>Abril</b>	613	113	580	726	919	-	603	52,9	1,03
<b>Mai</b>	944	122	944	1918	2113	954	2208	0,80	1,08
<b>Junho</b>	566	206	810	1980	2212	746	2739	15,9	1,48
<b>Julho</b>	1980	779	2580	3411	3263	544	4832	0,10	1,51
<b>Agosto</b>	541	258	837	2215	2550	695	7648	6,70	1,66
<b>Setembro</b>	1510	962	2260	3553	3168	1134	9849	2,10	1,66
<b>Outubro</b>	764	244	698	1586	1302	262	3073	75,7	1,53

Fonte: Autoria própria.

**Figura B.1** - Representação gráfica das concentrações de fósforo e potássio em aerossol, da precipitação acumulada mensal e da média mensal de velocidade do vento medida na região central do Estado de São Paulo entre janeiro e outubro de 2011. As colunas em preto representam a contribuição devida ao fósforo solúvel (PS) e as colunas em cinza representam a parcela de fósforo insolúvel (Insolúvel = total – solúvel) – P-Ins.



Fonte: Autoria própria.



É interessante destacar que em janeiro a concentração de PT foi bastante elevada e dominada pela fração insolúvel. Nesta época do ano não houve queima nas lavouras e alta precipitação deve ter suprimido a ressuspensão de poeira do solo. No entanto, em janeiro há, usualmente, aplicação generalizada de fertilizantes (NPK) para estimular tanto o crescimento da cana recém-plantada e da rebrota das plantas existentes. Neste período pode ter havido ressuspensão destas partículas finas contendo fósforo pelas atividades mecânicas na lavoura. Entre fevereiro e maio, houve um aumento progressivo da concentração de fósforo total, que acompanhou de perto a evolução obtida pela queima de biomassa indicada por potássio ( $K^+$ ), sinalizando sua contribuição durante este período.

Altas concentrações de PT foram observadas em julho e setembro, durante a temporada de queima de biomassa, e foram associadas aos picos na concentração de  $K^+$ , bem como aos valores mínimos de precipitação acumulada e máximos de velocidade de vento. A maior concentração de fósforo solúvel (PS) ( $64,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) foi observada em setembro, enquanto a máxima de PT ( $368,0 \text{ ng m}^{-3}$ ) ocorreu em julho. O maior percentual de fósforo solúvel (32,2%) ocorreu em outubro. Nos meses de junho e agosto, verificaram-se reduções substanciais na concentração de  $K^+$ , e precipitação acumulada foi maior em comparação com os meses adjacentes. Estas observações foram consideradas indicativas de uma redução na intensidade de queima de biomassa, assim como de supressão de ressuspensão do solo, que se refletiu nas menores concentrações de PT.

Um ponto importante de se notar é que o fósforo pode ser emitido para a atmosfera de várias maneiras durante as operações de queima de biomassa. O processo de combustão resulta na emissão direta de partículas finas contendo fósforo derivado dos tecidos de plantas, como de fósforo relacionado com solo previamente depositado sobre as superfícies das folhas exteriores das plantas. Além disso, a turbulência induzida pelos incêndios provoca a libertação de material presente na superfície do solo. Estes mecanismos diferentes influenciam concomitantemente a proporção de PS presente no aerossol.

Os coeficientes de correlação de Pearson obtidos para os dados meteorológicos e químicos são mostrados na tabela B.3. A correlação significativa entre  $K^+$  e FT ( $r = 0,90$ ) reflete a relevância da fonte queima de biomassa na emissão de fósforo, enquanto as correlações de PT com  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  indicam que uma fração de PT esteve associada à ressuspensão do solo. Este último mecanismo de emissão é favorecido por condições mais secas, bem como maiores velocidades do vento e perturbação da superfície do solo por veículos e máquinas durante a época de colheita, conforme relatado anteriormente. Estas

poeiras podem conter uma contribuição do material previamente depositado a partir da atmosfera.

**Tabela B.3** - Valores dos coeficientes de correlação de Pearson (r) obtidos para correções entre concentrações de fósforo total (PT), espécies iônicas solúveis, velocidade do vento (v.v.) e precipitação acumulada (Ppt).

	v.v.	PT	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Ppt.</b>	-0.4023	-0.4216	-0.6210	-0.5263	-0.4495	<b>-0.7661</b>	<b>-0.7632</b>	<b>-0.8111</b>
<b>v.v.</b>		0.3610	0.5053	0.6632	0.4036	0.7415	0.6345	0.5772
<b>TP</b>			<b>0.9006</b>	<b>0.8191</b>	<b>0.8274</b>	0.7246	0.5973	0.3968
<b>K<sup>+</sup></b>				<b>0.8764</b>	<b>0.8411</b>	<b>0.8779</b>	<b>0.7566</b>	0.5590
<b>Mg<sup>2+</sup></b>					<b>0.8814</b>	<b>0.9035</b>	<b>0.7793</b>	0.5851
<b>Ca<sup>2+</sup></b>						<b>0.8158</b>	<b>0.8202</b>	0.4680
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>							<b>0.9365</b>	<b>0.8090</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>								<b>0.7985</b>

Fonte: autoria própria.

Correlações dentro do grupo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> refletem a presença de aerossóis secundários derivados de reações envolvendo precursores de fase gasosa emitidos durante a combustão da biomassa, combustíveis fósseis e biocombustíveis (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e NH<sub>3</sub>), bem como de solos, fertilizantes e resíduos diversos (NH<sub>3</sub>). Correlações entre K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> refletem o fato de que a combustão da biomassa não é a única fonte de K<sup>+</sup> atmosférico na região do estudo, que também está presente nos minerais do solo da região e é emitido por ressuspensão. As reações de consumo dos gases ácidos (NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) com aerossóis minerais estão indicadas pelas correlações obtidas dentro do grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>. A influência da precipitação sobre a supressão da ressuspensão do solo e a remoção de aerossóis antropogênicos da baixa troposfera pode ser vista a partir dos valores negativos dos coeficientes de correlação entre precipitação mensal acumulada e as concentrações de todas as espécies químicas medidas.

Posteriormente, foram estabelecidas razões entre as concentrações de PT e espécies solúveis selecionadas para proporcionar uma indicação qualitativa das fontes dos aerossóis e do seu comportamento na atmosfera (tabela B.4). Nos meses de maior precipitação, a razão PT/Ca<sup>2+</sup> diminuiu (com exceção do mês de janeiro, como discutido acima). Isto poderia ser explicado pelo fato de que, durante o período seco, com menor ocorrência de precipitação, houve maior contribuição de queima de biomassa do que da ressuspensão do solo para emissão de PT. É também possível que, no período de chuvas, tenha havido alteração da natureza química dos compostos de fósforo presentes nas camadas superiores do solo, causada pela acidez da água da chuva. Os solos da região de estudo tem um pH baixo, o que poderia

favorecer a solubilização de minerais de fosfato contendo Al e Fe (variscita e estrengita, respectivamente), que têm baixa solubilidade em água, mas pode dissolver-se em condições mais ácidas.

A relação de  $PT / K^+$  apresentou pouca variação entre os períodos seco e úmido, o que indica que as fontes (queima de biomassa e ressuspensão de poeira do solo) de ambas as espécies seguiram tendências anuais semelhantes. Tem sido mostrado, anteriormente, que nas zonas rurais Estado de São Paulo, elevadas concentrações de potássio na porção mais grossa de aerossol devem-se à ressuspensão de poeira do solo, enquanto que no modo mais fino (0,1-1,0 mm) o potássio é derivado da queima de biomassa.<sup>63</sup> Os presentes dados sugerem que as mesmas considerações aplicam-se ao caso do fósforo em aerossol.

Os gases ácidos emitidos durante queima de biomassa são facilmente incorporados por grandes partículas minerais ricas em espécies alcalinas.<sup>63</sup> As razões de  $Ca/NO_3^-$   $Ca/SO_4^{2-}$  podem ser usadas como um meio indireto de estimar a importância deste processo. A incorporação de espécies ácidas ocorre por reações envolvendo ânions que têm afinidade pelo íon  $H^+$ , tal como carbonato e fosfato. Os dados mostram haver relação entre a quantidade de fósforo solúvel em água e as concentrações de nitrato e sulfato em aerossol. A forma iônica de fósforo varia de acordo com o pH, em condições alcalinas, o íon  $PO_4^{3-}$  predomina, no entanto, em pH mais baixo nos aerossóis atmosféricos aquosos, o fosfato pode estar presente como  $HPO_4^{2-}$  ou  $H_2PO_4^-$  em soluções contendo íons metálicos, tais como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$ .

**Tabela B.4** - Razões obtidas entre as concentrações de espécies químicas presentes em aerossol.

	Razão			
	$FT/K^+$	$FT/Ca^{2+}$	$Ca^{2+}/NO_3^-$	$Ca^{2+}/SO_4^{2-}$
<b>Janeiro</b>	0,6	0,25	1,1	1,2
<b>Fevereiro</b>	0,14	0,06	0,8	0,7
<b>Março</b>	0,19	0,05	1,3	0,7
<b>Abril</b>	0,15	0,16	0,8	0,6
<b>Mai</b>	0,18	0,18	0,5	0,33
<b>Junho</b>	0,07	0,05	0,4	0,37
<b>Julho</b>	0,19	0,14	0,76	0,8
<b>Agosto</b>	0,15	0,10	0,37	0,33
<b>Setembro</b>	0,18	0,12	0,6	0,7
<b>Outubro</b>	0,11	0,12	0,4	0,5

Fonte: autoria própria.

## Conclusões

Além do fósforo adicionado ao solo na forma de fertilizante, a queima da biomassa é também um meio pelo qual os compostos de fósforo são dispersos para o ambiente em geral. Após emissão durante incêndios, parte desse material é depositado rapidamente para a superfície, enquanto parte está sujeita a transporte atmosférico de longo alcance antes de eventual deposição. O material depositado no solo, em seguida, pode ser reemitido para a atmosfera nos períodos de seca por processos de ressuspensão. Durante a queima de cana de açúcar, o fósforo é libertado a partir dos tecidos de plantas, bem como a partir de formas de poeiras de solos que haviam sido depositadas previamente em superfícies foliares. A turbulência induzida pelos incêndios, bem como o movimento das máquinas e veículos nas lavouras, resultam na libertação de partículas do solo que contenham fósforo. A presença na atmosfera de gases ácidos, tais como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , e  $\text{HNO}_3$ , conduz à formação de aerossóis ácidos, nos quais o fósforo é convertido em formas que são mais solúveis em água.

Ou seja, de acordo com o exposto, a predominância da queima de biomassa e ressuspensão de solo indicam que o fósforo insolúvel em aerossol está possivelmente sob forma inorgânica, como fosfatos associados a cátions metálicos diversos. Desta forma, após deposição seca de partículas com estas características sobre ecossistemas aquáticos, o fósforo seria solubilizado principalmente por variações de pH, assim como ocorre ainda na atmosfera após reações com gases ácidos, especialmente no período de seca.