



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

MARIANA DE ALMEIDA SOUZA

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE NITROGÊNIO REATIVO SOBRE
O ESTADO DE SÃO PAULO-BRASIL**

Bauru
2020

MARIANA DE ALMEIDA SOUZA

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE NITROGÊNIO REATIVO SOBRE
O ESTADO DE SÃO PAULO-BRASIL**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Área de Concentração Saneamento.

Orientadores: Dr. João Andrade de Carvalho Junior e Dr. Felipe Siqueira Pacheco



Bauru

2020

Souza, Mariana de Almeida.

Deposição atmosférica de nitrogênio reativo sobre o estado de São Paulo – Brasil / Mariana de Almeida Souza, 2020

57 f. : il.

Orientador: João Andrade de Carvalho Junior

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2020

1. Nitrogênio. 2. Deposição atmosférica. 3. Deposição seca de nitrogênio. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIANA DE ALMEIDA SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de março do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Câmpus de Guaratinguetá, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR - Orientador(a) do(a) Departamento de Energia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Profa. Dra. MARIA CRISTINA FORTI do(a) CCST / Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Prof. Dr. LUIZ FERNANDO COSTA NASCIMENTO do(a) Departamento de Energia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIANA DE ALMEIDA SOUZA, intitulada **DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE NITROGÊNIO REATIVO SOBRE O ESTADO DE SÃO PAULO-BRASIL**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR

Profa. Dra. MARIA CRISTINA FORTI

Prof. Dr. LUIZ FERNANDO COSTA NASCIMENTO

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha
querida irmã Juliana Souza, a
quem serei eternamente
apaixonada!!

Agradecimentos

Agradeço a Deus, sem ele nada disso seria possível.

Esta dissertação é fruto não apenas de um esforço pessoal, mas também do apoio de diversas pessoas que me deram incentivo intelectual e emocional, direta ou indiretamente nesse período. Por esse motivo, registro aqui os meus sinceros agradecimentos:

A minha família, que sempre está me apoiando em tudo.

A Dra. Maria Cristina Forti, que sempre me ajudou, e me apresentou a esse mundo da ciência. Cris, obrigada por confiar em mim tantos anos, obrigada pela oportunidade na iniciação científica, e por me aconselhar não só na vida acadêmica como na vida pessoal. Obrigada pelas correções minuciosas em todos os meus textos, obrigada por todos os ensinamentos, foi muito bom trabalhar e aprender com você todos esses anos.

Ao meu orientador Dr. João Andrade, meus sinceros agradecimentos. Obrigada por toda ajuda, pela oportunidade e por acreditar em mim nessa jornada.

Ao Dr. Jean Ometto, super obrigada por todas as oportunidades e por contribuir tanto com informações imprescindíveis para este estudo.

A Dra. Marcela Miranda, por todo apoio, conselhos e dicas. Ma, você foi e é muito importante para esse trabalho. Obrigada por me apresentar ao Dr. Felipe Pacheco, meu segundo orientador, que esteve presente na consolidação do artigo até o fim dessa dissertação.

Dr. Felipe Pacheco, meus sinceros agradecimentos, obrigada pela orientação, pelas dicas e conselhos, por toda ajuda em nosso artigo e neste trabalho de dissertação, por confiar em mim e por toda paciência. Foram 2 anos neste trabalho, e sem você ele certamente não existiria!

Aos amigos e colegas, que sempre estiveram ao meu lado, me dando forças para encarar os desafios, me apoiando, me aconselhando, lendo meus textos, treinando as apresentações comigo, fazendo companhia nos trabalhos de campo, laboratório, almoço

ou até mesmo em um café, eu agradeço de coração. Quero vocês sempre comigo!! Não poderia deixar de citar, aquelas que estiveram e estão sempre ao meu lado, Stéphane Crispim e Noéli Garcia, vocês fazem parte da minha família. Agradecimento em especial a Kelly Ribeiro, foi ela a responsável por plantar a sementinha do mestrado em mim, obrigada por toda ajuda minha amiga!

Agradeço ao Douglas Tamari, por entender toda essa correria e por sempre acreditar e se orgulhar de mim. Obrigada por estar presente em todos os momentos da minha vida, por todo o incentivo e por todo amor. Por fim, agradeço por nossa querida Loren, ela me proporcionou os momentos de relaxamento em meio a toda essa loucura!

Este trabalho foi apoiado pelo Instituto Interamericano de Pesquisa sobre Mudanças Climáticas (IAI) por meio do Projeto CRN3005 Nnet e também pelo projeto FAPESP 2012/06416-1. Agradeço ao pessoal do Laboratório de Pesquisa em Geoquímica Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAPBio / INPE), onde as amostras foram analisadas e também, agradeço todos os colaboradores envolvidos.

RESUMO

O nitrogênio (N) é um elemento fundamental para os seres vivos; contudo, o N disponível biologicamente é aquele conhecido como nitrogênio reativo (Nr). O presente trabalho propõe quantificar e analisar a variabilidade espacial da concentração e deposição atmosférica seca de nitrogênio reativo no estado de São Paulo, através de sua fase gasosa (HNO_3 ; NH_3 ; NO_2) e particulada (NO_3^- ; NH_4^+). Amostradores de coleta por Denuder (DELTA) foram distribuídos espacialmente em seis sítios de amostragem, abrangendo diferentes tipos de cobertura do solo e urbanização. As amostras foram coletadas ao longo de dois anos (2015-2017). A forma dominante de Nr inorgânico na atmosfera foi o NO_2 gasoso em todos os locais de amostragem, o que representou 79% do total. As concentrações médias de NH_3 , HNO_3 , NH_4^+ e NO_3^- foram de 10%, 3%, 6% e 2% do total de Nr, respectivamente. A umidade relativa e a velocidade do vento foram significativas para explicar parte da variabilidade das concentrações de Nr na atmosfera, enquanto a precipitação foi importante apenas para a concentração de NO_2 . A deposição média de Nr seco no Estado de São Paulo foi de $8,9 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A maior deposição média de Nr foi encontrada no sudeste do Estado de São Paulo e está relacionada ao intenso tráfego de veículos, gerenciamento de resíduos e atividades industriais. Considerando a região onde a Mata Atlântica está localizada, este trabalho mostra que a deposição total de Nr seco por si só (sem considerar a deposição de espécies úmidas ou orgânicas) excedeu a carga crítica de Nr sugerida para a maioria das florestas do mundo, implicando, portanto, que as atividades humanas nas áreas circundantes afetam a integridade da biodiversidade de uma das regiões mais importantes da América do Sul. Esses resultados contribuirão para melhorar as estimativas do balanço de Nr e avançar na utilização de modelagem de deposição de Nr.

Palavras-chave: Nitrogênio; Deposição atmosférica; Deposição seca de nitrogênio.

ABSTRACT

Nitrogen (N) is a fundamental element for living beings; however, the biologically available N is known as reactive nitrogen (Nr). The current work proposes to quantify and analyze the spatial variability of the concentration and dry atmospheric deposition of reactive nitrogen in the state of São Paulo, through its gas phase (HNO_3 ; NH_3 ; NO_2) and particulate phase (NO_3^- ; NH_4^+). Denuder collection samplers (DELTA) were spatially distributed in six sampling sites, covering different types of ground cover and urbanization. The samples were collected over two years (2015-2017). The dominant form of inorganic Nr in the atmosphere was gaseous NO_2 in all sampling sites, what represented 79% of the total. The average concentrations of NH_3 , HNO_3 , NH_4^+ and NO_3^- were 10%, 3%, 6%, and 2% of the total Nr, respectively. The relative humidity and wind speed were significant to explain part of the variability of Nr concentrations in the atmosphere, while precipitation was important only for the concentration of NO_2 . The average of dry Nr deposition in the State of São Paulo was $8.9 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$. The highest average deposition of Nr was found in the southeastern of São Paulo state and is related to the intense vehicle traffic, waste management, and industrial activities. Considering the region where the Atlantic Forest is located, this work shows that the total deposition of dry Nr by itself (without considering the deposition of wet or organic species) exceeded the critical load of Nr suggested for most of the world's forests, implying, therefore, that human activities in the surrounding areas affect the biodiversity's integrity of one of the most important regions of South America. These results will contribute to improve the estimates of the Nr balance and progress the use of Nr deposition modeling.

Keywords: Nitrogen; Atmospheric deposition; Dry nitrogen deposition.

Índice de Figuras

Figura 1- Ciclo global do nitrogênio (Fonte - reproduzida de: Cadernos Temáticos de Química Nova, 2003).	4
Figura 2 - Apresentação dos diferentes tipos de nitrogênio presentes no ambiente (Fonte - Reproduzida de: UNEP, 2019).	5
Figura 3 - O ciclo do nitrogênio reativo (Fonte - Reproduzida de: ERISMAN, 2015)..	10
Figura 4 - Cascata de nitrogênio. Esta figura mostra como a cascata de nitrogênio amplifica os efeitos Nr através do tempo e do espaço (Fonte - Reproduzida de: ERISMAN; GALLOWAY; DISE; SUTTON et al., 2015.)	11
Figura 5 - Mapa do estado de São Paulo com quatro classes de cobertura do uso do solo e com os seis locais de amostragem. As linhas pretas delineiam as três regiões distintas pelas características de uso e cobertura da terra. AS = Assis; CN = Cunha; CP = Cachoeira Paulista; RP = Ribeirão Preto; SJC = São José dos Campos e SP = São Paulo (Fonte: autoria própria).....	15
Figura 6 - A: Esquema de montagem do sistema de amostragem DELTA. Onde, 1: Estabilizador de fluxo (tubo de teflon); 2: Denuderes (base); 3: Denuderes (ácido); 4: Filtros empilhados: 1º: base, 2º: ácido; 5: Medidor de volume; 6: Rotâmetro; 7: Bomba. B: Sistema DELTA no campo (Fonte: autoria própria).	18
Figura 7 - Box-plot da concentração das espécies de nitrogênio gasoso e particulado na atmosfera, utilizando todo o conjunto de dados do Estado de São Paulo para amostragem de aproximadamente 2 anos. Cada ponto de dados representa os valores médios mensais (Fonte: autoria própria).	26
Figura 8 - Concentrações médias mensais de Nr ($\mu\text{g m}^{-3}$) considerando todo o período de amostragem (julho de 2015 a julho de 2017), em cada local de amostragem. As áreas azuis representam a estação seca no sudeste do Brasil (Fonte: autoria própria). ...	29
Figura 9 - Biplot dos escores da Análise de redundância (RDA) de variáveis explicativas e de resposta. As setas cinza e preta apontam na direção da variabilidade máxima explicada pelas variáveis explicativas e de resposta, respectivamente (Fonte: autoria própria).	30
Figura 10 - Comparação da deposição seca de Nr ($\text{kgN ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) entre as três regiões do estado de São Paulo. O conjunto de dados foi extraído dos mapas de deposição Nr. Os pontos pretos indicam os percentis 5 e 95. SE = Sudeste; NE = Nordeste; O = região oeste (Fonte: autoria própria).	31

Figura 11 - Mapas da deposição seca gasosa espacial de Nr (A) e da deposição seca de Nr particulado (B) no estado de São Paulo ($\text{kgN ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$). As linhas pretas indicam a fronteira das três regiões, que se distingue pelas características de uso e cobertura da terra, SE = Sudeste; NE = Nordeste; O = região oeste (Fonte: autoria própria).32

Figura 12 - Relação da deposição total de Nr particulado em relação à deposição total de Nr gasoso, em $\text{KgN ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (Fonte: autoria própria)..... 34

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Características dos sítios de amostragem: coordenadas, uso da terra (F = floresta, P = pastagem, C = área de cultivo, UR = urbano) e período de amostragem para cada local de amostragem no estado de São Paulo, onde: AS = Assis; CN = Cunha; CP = Cachoeira Paulista; RP = Ribeirão Preto; SJC = São José dos Campos; SP = São Paulo (Fonte: autoria própria).....	17
Tabela 2 - Velocidade de deposição do nitrogênio relativo, para cada classe de cobertura da terra e espécies de nitrogênio (Fonte: autoria própria).	22
Tabela 3 - Descrição das estações meteorológicas mais próximas dos sítios de amostragem, obtidas do banco de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (Fonte: autoria própria).	23
Tabela 4 - Resumo das concentrações atmosféricas ambientais de Nr no estado de São Paulo ($\mu\text{g N m}^{-3}$). Os dados são mínimos, máximos e médias aritméticas dos dados médios mensais para o período 2015–2017. * Os dados de NO ₂ foram coletados na estação de amostragem mais próxima monitorada pela Agência Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Letras diferentes, apresentam valores significativamente diferentes (Fonte: autoria própria).....	27
Tabela 5 - Fluxos médios de deposição ($\text{kgN ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) para as regiões Sul (SE), Nordeste (NE) e Oeste (O) do estado de São Paulo. O conjunto de dados foi extraído dos mapas de deposição seca Nr (Fonte: autoria própria).....	35
Tabela 6 - Resultados da validação cruzada realizada para o modelo de concerto espacial de Nr. EM = erro médio, REQM = raiz do erro quadrático médio, EP = erro padronizado médio, EPM = erro padrão médio (Fonte: autoria própria).	36

Sumário

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 JUSTIFICATIVA	2
3 OBJETIVOS	2
3.1 Objetivos específicos	3
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4.1 Aspectos Gerais sobre nitrogênio	3
4.2 Nitrogênio reativo	5
4.3 Ciclo do nitrogênio reativo	9
4.4 Efeito cascata do nitrogênio.....	10
4.5 Deposição atmosférica	12
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	13
5.1 Local de estudo	13
5.2 Programa de amostragem.....	14
5.3 Sistema DELTA.....	17
5.3.1 Preparação do denuder e filtro.....	19
5.3.2 Análises das amostras	19
5.4 Cálculo da concentração de gás no ar (denuder)	19
5.4.1 Cálculo da concentração de partículas (filtro).....	21
5.4.2 Cálculo da deposição e cobertura do solo	21
5.5 Dados meteorológicos.....	22
5.6 Modelagem espacial	23
5.7 Análise Estatística.....	24
5.8 Desafios da pesquisa	24
6 RESULTADOS	25

6.1	Concentração de Nr na atmosfera	25
6.2	Variação temporal das concentrações de Nr	28
6.3	Condição atmosférica e concentração de Nr.....	29
6.4	Distribuição espacial da deposição anual de Nr	31
6.5	Deposição global de Nr gasoso e particulado	34
6.6	Validação cruzada da análise espacial	35
7	CONCLUSÕES.....	37
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) é o elemento chave na estrutura de diversas moléculas fundamentais para os seres vivos como ácidos nucleicos, proteínas e aminoácidos. Desta forma, sua disponibilidade em forma assimilável é fundamental para a continuidade da vida no planeta (ZERKLE; MIKHAIL, 2017). Contudo, o N disponível biologicamente é aquele que está ligado ao carbono, oxigênio ou hidrogênio e é conhecido como nitrogênio reativo (Nr) (GALLOWAY; TOWNSEND; ERISMAN; BEKUNDA *et al.*, 2008), e sua disponibilidade é comumente limitante para a produtividade primária em ecossistemas naturais (SCHLESINGER; BERNHARDT, 2013).

As formas disponíveis de N no meio ambiente são geralmente combinações amoniacais (NH_4^+), nítricas (NO_3^-) ou orgânicas (R-NH_2) que são metabolizadas visando à construção de biomassa. Tanto em ambientes naturais quanto antropizados, a deposição de Nr atmosférico pode influenciar muitos processos biogeoquímicos, afetando vários aspectos ambientais, como clima, qualidade do ar, concentração de nutrientes no solo e na água (EUGSTER; HAENI, 2013). Após a intensificação das atividades humanas no século passado, a mobilidade e a deposição atmosférica de formas reativas de N aumentaram drasticamente (GALLOWAY; ABER; ERISMAN; SEITZINGER *et al.*, 2003). Portanto, essa deposição excessiva de Nr pode alterar ecossistemas florestais e, possivelmente, acelerar o processo de eutrofização nos sistemas terrestres e aquáticos (ABER; GOODALE; OLLINGER; SMITH *et al.*, 2003).

Sendo assim, o presente trabalho propõe uma quantificação da concentração atmosférica e da deposição seca do nitrogênio reativo (HNO_3 ; NH_3 ; NO_2 ; NO_3^- ; NH_4^+) no estado de São Paulo, buscando coletar dados em locais com características atmosféricas distintas. O estado de São Paulo (sudeste do Brasil) é um importante estado com características distintas em relação ao uso e cobertura do solo, pois apresenta intensas atividades baseadas na produção de cana-de-açúcar e em indústrias associadas, além de grandes centros urbanos, influenciados pela intensa atividade antrópica, ambos responsáveis sazonalmente pela poluição atmosférica generalizada.

Neste estudo, serão apresentados dados quantitativos de deposição de Nr em sua forma gasosa e particulada, e sua relação com parâmetros meteorológicos como precipitação, direção do vento e umidade relativa do ar, para um período de 24 meses (2015-2017).

Além disso, também serão utilizadas técnicas de sistema de informação geográfica (SIG) e geoestatística para a extrapolação dos dados coletados e criação de mapas espaciais para todo o estado de São Paulo.

2 JUSTIFICATIVA

A deposição seca de Nr é reconhecida como um importante processo na ciclagem atmosférica de amônia (SUTTON; PLACE; EAGER; FOWLER *et al.*, 1995), dióxido de nitrogênio (DUYZER; DORSEY; GALLAGHER; PILEGAARD *et al.*, 2004) e ácido nítrico (HNO_3) (DOLLARD; ATKINS; DAVIES; HEALY, 1987). Além disso, várias outras espécies inorgânicas presentes na atmosfera também fazem parte desse processo de deposição, como NO_2 , HONO e NO gasoso, e NO_3^- e NH_4^+ na forma particulada, bem como uma gama de moléculas orgânicas em ambas as fases (GE; WEXLER; CLEGG, 2011).

Os efeitos da deposição de Nr foram observados em florestas e mostraram-se influenciados por várias condições do local, tais como disponibilidade de nutrientes no solo, condições climáticas e cargas de poluentes (EUGSTER; HAENI, 2013). Portanto, quantificar a deposição seca dessas espécies é um requisito fundamental para fechar o balanço de N em ecossistemas terrestres e aquáticos (SPARKS; WALKER; TURNIPSEED; GUENTHER, 2008). Até o momento, há poucos resultados publicados sobre a concentração e deposição de nitrogênio atmosférico em regiões da América do Sul e os resultados deste estudo vão contribuir para quantificar a deposição em uma região específica bem como estudos embasados em modelos.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é quantificar e analisar a variabilidade temporal e espacial da concentração atmosférica e deposição seca de Nr no estado de São Paulo a partir de dados coletados *in situ* e ferramentas de geoprocessamento.

3.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- a. Quantificar a concentração do nitrogênio reativo na atmosfera do Estado de São Paulo, determinando sua concentração na forma gasosa (HNO_3 ; NH_3 e NO_2) e particulada (NO_3^- e NH_4^+);
- b. Investigar a relação entre a concentração de N e os dados meteorológicos (precipitação, velocidade e direção do vento e umidade do ar);
- c. Aplicar um modelo geo-estatístico espacial, usando os dados in situ para representar a variabilidade espacial da concentração e deposição de Nr no estado de São Paulo.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Aspectos Gerais sobre nitrogênio

O nitrogênio é um elemento extremamente abundante na atmosfera da Terra. Na forma da molécula de gás de nitrogênio (N_2), ele é inofensivo e totaliza 78% do ar atmosférico. Os dois átomos de nitrogênio são mantidos juntos por uma forte ligação tripla ($\text{N}\equiv\text{N}$), tornando-o extremamente estável e quimicamente não reativo. A vida no planeta se beneficia, pois o N_2 permite uma atmosfera segura na qual a vida pode prosperar, evitando as consequências inflamáveis do excesso de oxigênio.

O interesse ambiental no nitrogênio concentra-se na conversão de N_2 em outras formas quimicamente reativas. Em condições naturais, o N_2 atmosférico pode ser disponibilizado para os seres vivos como Nr através de descargas elétricas na atmosfera ou por bactérias fixadoras de nitrogênio que utilizam enzimas para esse processo. Assim, o nitrogênio é fixado tanto na forma de nitrato como de amônia, que são formas biodisponíveis para as plantas, que as convertem em aminoácidos, de onde os animais que se alimentam de plantas obtêm o nitrogênio necessário para produzir seus próprios aminoácidos. O nitrogênio retorna ao solo na forma orgânica, que, decomposta, produz amônia. Essa, por sua vez, pode ser assimilada por bactérias nitrificantes que a converte em nitrito (NO_2^-). Outro tipo de bactéria assimila o nitrito e o converte em nitrato. Na figura 1, é apresentado um resumo do ciclo do nitrogênio no ambiente.

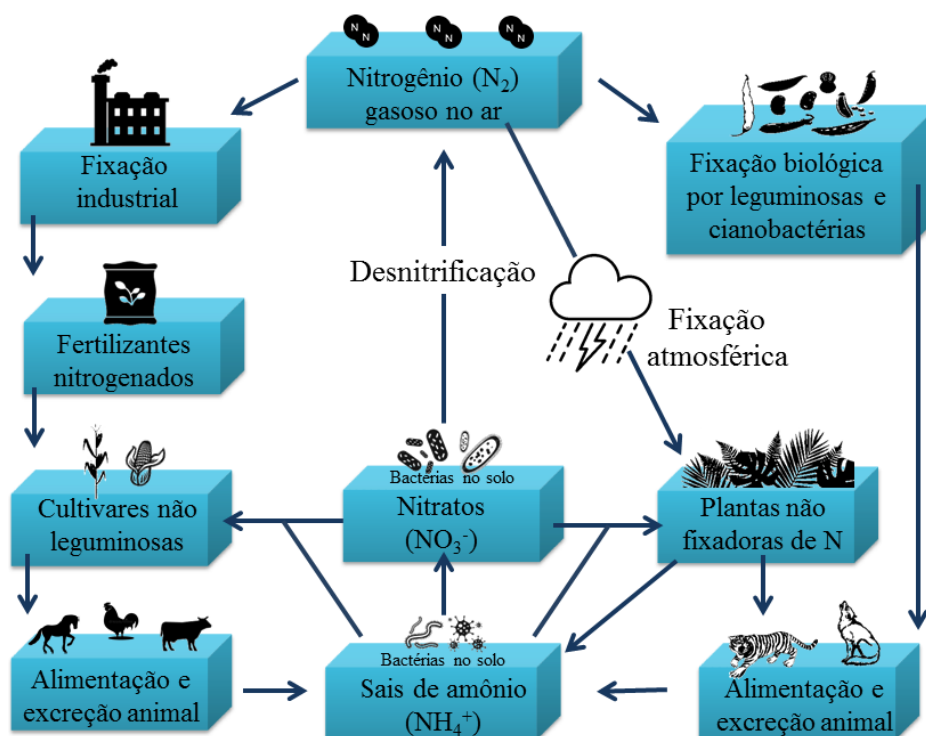


Figura 1- Ciclo global do nitrogênio (Fonte - reproduzida de: Cadernos Temáticos de Química Nova, 2003).

Ainda, o nitrato pode ser combinado para produzir gás nitrogênio através da ação de bactérias desnitrificantes, retornando assim a sua forma de gás inerte. A intensidade de cada processo de transformação dos tipos de Nr depende das características bioquímicas do solo, que vão definir a concentração e o acúmulo de cada tipo de Nr no ambiente. A seguir, encontra-se uma breve apresentação dos diferentes tipos de nitrogênio no ambiente (figura 2).

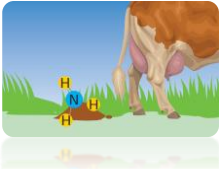
Tipos de Nitrogênio	Fonte	Benefícios	Efeitos
N₂ Dinitrogênio 	Compõe 78% do ar que respiramos.	Mantém uma atmosfera estável para a vida na Terra.	Inofensivo e quimicamente não reativo.
NH₃ Amônia 	Estrume, urina, fertilizantes e queima de biomassa.	Base de aminoácidos, proteínas e enzimas. Usada como fertilizante.	Causa eutrofização e afeta a biodiversidade. Forma partículas no ar que afetam a saúde.
NO Óxido nítrico NO₂ Dióxido de nitrogênio 	Combustão do setor de transporte, indústria e energia. São conhecidos coletivamente como NO _x .	O NO é essencial na fisiologia humana. O NO ₂ não tem benefício conhecido.	São os principais poluentes do ar, causando doenças cardíacas e respiratórias.
NO₃⁻ Nitrato 	Águas residuais, agricultura e oxidação de NO _x .	Amplamente utilizado em fertilizantes e explosivos.	Forma partículas no ar e afeta a saúde. Na água, causa eutrofização.
N₂O Óxido nitroso 	Agricultura, indústria e combustão.	Usado em propulsores de foguetes e em procedimentos médicos como gás de riso.	É um gás de efeito estufa 300 vezes mais poderoso que o CO ₂ .

Figura 2 - Apresentação dos diferentes tipos de nitrogênio presentes no ambiente (Fonte - Reproduzida de: UNEP, 2019).

4.2 Nitrogênio reativo

Desde que a espécie humana abandonou o nomadismo, ela vem modificando a quantidade de nitrogênio reativo utilizável, através da conversão de sistemas naturais em sistemas agrícolas ou pastagens. Porém, durante o período pré-revolução industrial essa ação produziu apenas alterações locais. Com o emprego generalizado do processo de Haber-Bosch de “fixação” de nitrogênio artificial, os seres humanos intensificaram maciçamente

a fabricação de fertilizantes (amônia, ureia e nitratos) para sustentar uma crescente população mundial, acarretando em uma mudança radical nos padrões de uso do solo, modificando significativamente a ciclagem de nitrogênio em diferentes ecossistemas (ERISMAN; SUTTON; GALLOWAY; KLIMONT *et al.*, 2008). Além disso, com a revolução industrial houve uma alta demanda por energia e com isso a queima de combustíveis fósseis e de biomassa aumentaram juntamente com a liberação de NO e NO₂ para a atmosfera, chamados coletivamente de NO_x. Embora grandes esforços tenham sido feitos para reduzir o NO_x de veículos e da geração de energia, as emissões ainda estão aumentando em partes do mundo em rápido desenvolvimento (LIU; ZHANG; HAN; TANG *et al.*, 2013); (ABROL; ADHYA; ANEJA; RAGHURAM *et al.*, 2017). Tudo isso levou ao aumento das emissões de espécies gasosas de nitrogênio relevantes para a alteração do clima global, perdas de nitrogênio por lixiviação para águas superficiais e subterrâneas, com grande impacto em ecossistemas aquáticos e mudanças na biodiversidade. Sendo assim, a quantidade de Nr, nos diversos componentes do ciclo, tem sido significativamente alterada, majoritariamente, em razão do cultivo de leguminosas, arroz e outras culturas que promovem a fixação de nitrogênio, da queima de combustíveis fósseis, do uso de fertilizantes produzidos por conversão do nitrogênio atmosférico em amônia e também de alguns processos industriais (TOWNSEND; HOWARTH, 2010).

Segundo GRUBER e GALLOWAY (2008), a aceleração do ciclo do N pelo uso de fertilizante químico, se é bom por um aspecto já que aumenta a produção de alimentos, por outro gera uma série de problemas ambientais tais como eutrofização de sistemas aquáticos e terrestres e acidificação em escala global. O efeito cascata, oriundo das transformações químicas do nitrogênio durante seu transporte, causa, por exemplo, a partir de uma molécula de NO_x emitida, o “smog” fotoquímico; em seguida, a oxidação dessa molécula na atmosfera produz ácido nítrico que, depositado na superfície, pode levar à acidificação e eutrofização de ecossistemas (GALLOWAY; ABER; ERISMAN; SEITZINGER *et al.*, 2003). Esse efeito evidencia a importância da conexão entre os diferentes ciclos, o clima e os processos, tanto em escala de ecossistemas como em escala do indivíduo (planta).

KULMALA e PETAJA (2011) destacam que o entendimento do ciclo global do nitrogênio, considerando as diferentes escalas geográficas, é relevante já que sua aceleração/alteração está intimamente ligada às atividades humanas. Essa alteração pode

levar a um aumento na produção de aerossóis secundários, contribuindo com o aumento da produção de gases de efeito estufa e, assim, com mudanças no clima. O entendimento do papel do nitrogênio nas mudanças ambientais é complexo devido ao entrelaçamento entre os diferentes ciclos elementares (C, N, S e P) e outros fatores, tais como tipo de solo, vegetação, água e atmosfera, cujas alterações podem produzir respostas não lineares e, portanto, imprevisíveis, do sistema terrestre. Por exemplo, o nitrogênio é depositado em uma forma assimilável pelas plantas e sua deposição estimula a produtividade, o que acentua a absorção de CO₂. A hipótese seria saber o quanto esse processo poderia influenciar o ciclo do C ou a estequiometria dos produtores primários, caso haja um deslocamento dos ciclos.

GALLOWAY; DENTENER; CAPONE; BOYER *et al.* (2004) realizaram um inventário da quantidade de nitrogênio reativo nos principais segmentos do sistema terrestre em escala global, cujo resultado é um quadro das alterações antrópicas para o hemisfério norte, derivado do excesso da produção de Nr. A partir de dados gerados principalmente no hemisfério norte e utilizando um conjunto de 26 modelos de química atmosférica, DENTENER; STEVENSON; ELLINGSEN; VAN NOIJE *et al.* (2006) estimaram as mudanças que poderiam ocorrer na deposição de nitrogênio considerando as mudanças globais para o período 2000-2030. Como resultado, mostraram que cerca de 10% dos ecossistemas terrestres estão expostos atualmente a uma carga crítica de deposição acima de 1 g N m⁻² ano⁻¹ e que essa porcentagem pode aumentar em até 25% se as emissões atuais forem mantidas. Embora essa estimativa tenha sido feita para a escala global, os dados utilizados são predominantemente do hemisfério norte, pois dados para o hemisfério sul são escassos. No hemisfério norte, a extensão dos ecossistemas terrestres é maior e o nitrogênio é, em geral, um nutriente limitante e, portanto, a taxa crítica de deposição é um parâmetro chave para a estimativa de risco aos serviços ambientais.

Para o continente Sul Americano, são necessárias informações mais detalhadas, especialmente uma vez que o crescimento urbano acelerado e as práticas agrícolas são as principais responsáveis pela emissão de espécies reativas de nitrogênio, não sendo possível inferir se o quadro é positivo ou negativo (MARTINELLI; HOWARTH; CUEVAS; FILOSO *et al.*, 2006). Neste caso, além da contribuição urbana, uma fonte importante de nitrogênio reativo são as queimadas que, segundo LONGO DE FREITAS; FREITAS; ANDREAE; YOKELSON *et al.* (2009), respondem pela emissão, transporte, composição, e deposição de aerossóis alterando o padrão de distribuição da deposição

seca e úmida em escala continental, promovendo, assim, seu transporte através das fronteiras entre os países. Esses autores relatam que a introdução das plumas durante o período de queimadas produz, na atmosfera, uma similaridade de estado de oxi-redução ao de atmosferas urbanas, com a presença de NO_x (NO ou NO_2) e outros compostos pirogênicos, fazendo com que a atmosfera passe a produzir grande quantidade de oxidantes como ozônio (O_3), peroxiacetil nitrato (PAN) e componentes ácidos (tais como ácido nítrico e orgânicos). Segundo BUTLER; TARABORRELLI; BRÜHL; FISCHER *et al.* (2008), o transporte das plumas e as transformações químicas na presença de NO_x e hidrocarbonetos são fatores críticos nas reações de oxidação fotoquímica sendo que, altas concentrações de NO_x , levam à produção de O_3 e de radicais reativos nocivos a saúde.

No que se refere ao território brasileiro, pode-se destacar o trabalho de ALLEN; MACHADO e CARDOSO (2011), que realizaram um estudo entre abril de 2008 e março de 2009 no estado de São Paulo cujo objetivo era prever o fluxo de deposição de nitrogênio reativo utilizando medidas de NO_2 . Concluíram que 90% do nitrogênio reativo depositado estavam na forma de óxidos devido à queima de biomassa e de combustíveis fósseis, sendo que o HNO_3 era a espécie dominante depositada. Uma estimativa da deposição úmida em território nacional foi efetuada por FORTI; CARVALHO; MELFI e MONTES (2001) a partir de alguns estudos sobre a composição da água de chuva. Os valores obtidos variaram entre $0,08 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para a Amazônia Central até $0,78 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para a cidade de São Paulo. A escassez de estudos e a ausência de programas de amostragem de longo prazo fazem com que inexistam estimativas confiáveis sobre os valores dessas deposições tanto em escala local como regional. Quanto aos estudos relativos aos aerossóis em regiões urbanas, embora numerosos, não são suficientes para fornecer a real contribuição antrópica das entradas de nitrogênio reativo para os diferentes ecossistemas, tampouco para avaliar a partição entre as contribuições oriundas de regiões urbanas daquelas das queimadas e ainda mais, respostas sobre os possíveis mecanismos de acoplamento entre os ciclos do N, C, S e P e sua relação com o clima estão longe de serem respondidas.

Em geral, as atividades antrópicas produzem e emitem um coquetel de nitrogênio reativo que ameaça a saúde, o clima e os ecossistemas, tornando o nitrogênio um dos mais importantes problemas de poluição que a humanidade enfrenta. No entanto, a escala do

problema permanece em grande parte desconhecida e não reconhecida fora dos círculos científicos (UNEP, 2019).

De acordo com ERISMAN; GALLOWAY; DISE; SUTTON *et al.* (2015), existem algumas opções para reduzir o Nr, e as mais eficazes são aquelas que reduzem a demanda por Nr ou que impedem que as emissões entrem no sistema biogeoquímico. As abordagens gerais mais importantes até hoje são:

1. Melhorar a eficiência do uso de nitrogênio na agricultura, substituindo o N-fertilizante por alternativas naturais, tais como a utilização de leguminosas em rotação; fechar o ciclo de nutrientes para evitar a perda dos mesmos no sistema de produção; adotar princípios agroecológicos, para otimização da produtividade;
2. Melhorar a eficiência no uso de nitrogênio na cadeia alimentar, pois a redução do desperdício em toda a cadeia alimentar também poderia reduzir consideravelmente a demanda por produtos agrícolas por pessoa e, portanto, reduzir a poluição do por Nr (GRIZZETTI; BOURAOUI; ALOE, 2012). A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), estimou que um terço dos alimentos produzidos para consumo humano é perdido ou desperdiçado globalmente, o que equivale a cerca de 1,3 bilhões de toneladas por ano. Os alimentos são perdidos ou desperdiçados em toda a cadeia de abastecimento, desde a produção agrícola inicial até o consumo final das famílias.
3. E, uma outra alternativa seria reduzir a queima de combustíveis fósseis, substituindo por opções renováveis e sustentáveis, como por exemplo as tecnologias solar e eólica.

4.3 Ciclo do nitrogênio reativo

O Nr circula da atmosfera para a biosfera terrestre e aquática em compostos orgânicos e depois volta para a atmosfera no que é conhecido como ciclo N reativo (figura 3).

As plantas podem assimilar Nr diretamente na forma de nitratos e amônio que podem estar presentes no solo a partir de depósitos minerais naturais, fertilizantes artificiais, esterco animal, matéria orgânica em decomposição ou deposição atmosférica. Uma fração significativa do fertilizante N aplicado na agricultura é liberada no meio ambiente.

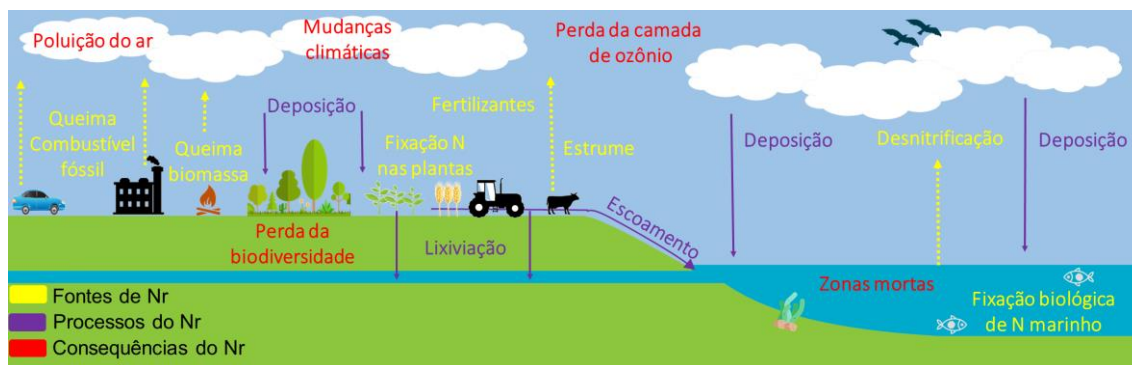


Figura 3 - O ciclo do nitrogênio reativo (Fonte - Reproduzida de: ERISMAN, 2015).

O gado também libera grandes quantidades de Nr na forma de amônia (o resultado de uma reação entre esterco e urina). O excesso de Nr entra no sistema hidrológico através da lixiviação, fluxo das águas subterrâneas e escoamento, ou é emitido para a atmosfera. Uma vez liberado, o Nr entra em cascata na biota e no ambiente físico, mudando de forma, fluindo pelo solo, pela água e pelo ar e provocando uma série de impactos, como demonstrado na figura 4 (GALLOWAY; ABER; ERISMAN; SEITZINGER *et al.*, 2003). O uso humano de fertilizantes minerais a base de nitrogênio, esterco e combustíveis fósseis alterou drasticamente o ciclo global do nitrogênio.

4.4 Efeito cascata do nitrogênio

Um átomo de nitrogênio pode ter múltiplos impactos no ambiente, pois a soma de Nr natural e manufaturado no Sistema Terrestre (independentemente da origem), acaba contribuindo para a cascata de fluxos e efeitos prejudiciais (GALLOWAY; ABER; ERISMAN; SEITZINGER *et al.*, 2003); (ERISMAN, 2004). Em geral, a extensão espacial dos efeitos de Nr aumenta com o tempo. Por exemplo, o N_2O permanece presente por mais de 100 anos na atmosfera e contribui para as mudanças climáticas em escala planetária.

Durante um período de tempo mais curto, os efeitos Nr são principalmente de natureza local ou regional e suas diferentes formas (por exemplo, NH_3 , NO_x , NO_3) têm efeitos distintos e específicos. Além disso, com o tempo, o mesmo átomo de Nr pode causar múltiplos efeitos na atmosfera, nos ecossistemas terrestres, nos sistemas marinho e de água doce e na saúde humana. Essa sequência de efeitos é chamada de cascata de nitrogênio (GALLOWAY; ABER; ERISMAN; SEITZINGER *et al.*, 2003), ilustrada em mais detalhes na figura 4.

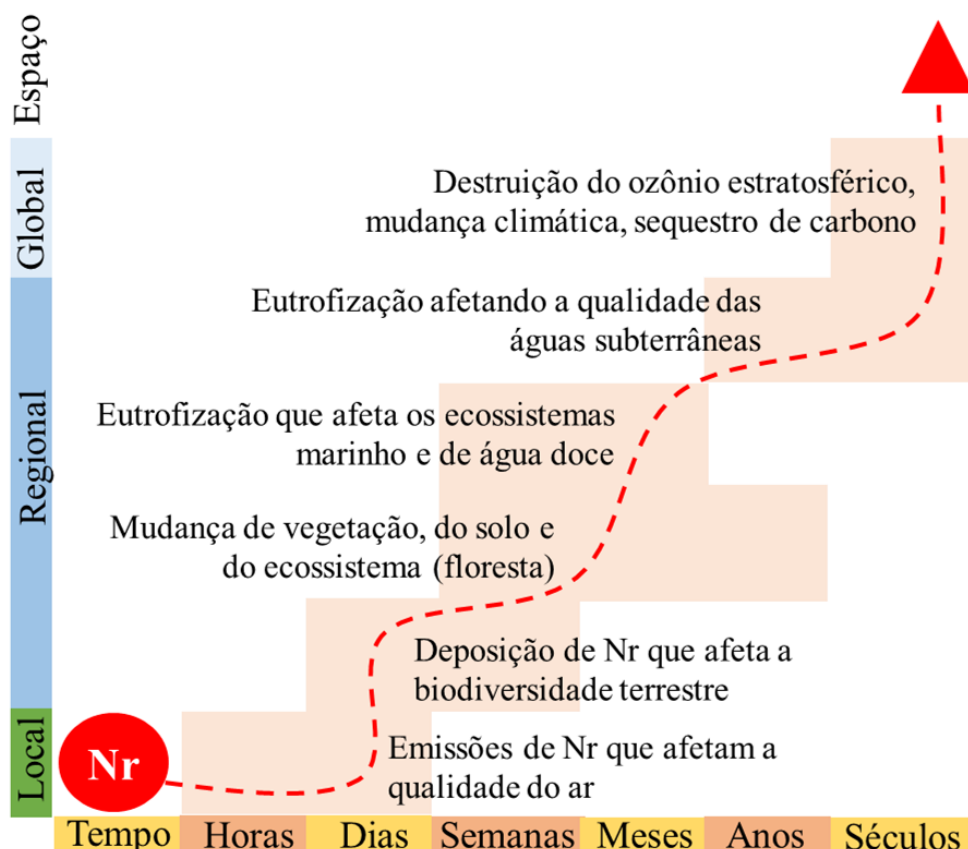


Figura 4 - Cascata de nitrogênio. Esta figura mostra como a cascata de nitrogênio amplifica os efeitos Nr através do tempo e do espaço (Fonte - Reproduzida de: ERISMAN; GALLOWAY; DISE; SUTTON et al., 2015.)

Por exemplo, o nitrogênio reativo liberado na atmosfera pela combustão pode levar à seguinte sequência: aumento dos níveis de ozônio troposférico, diminuição da visibilidade e aumento da acidez atmosférica. Após a deposição da atmosfera por precipitação, o Nr pode acidificar a água e o solo, fertilizar demais as pastagens, as florestas e os ecossistemas costeiros, seguidos pela reemissão na atmosfera como óxido nitroso, contribuindo novamente para as mudanças climáticas e o esgotamento do ozônio estratosférico.

Enquanto o Nr permanecer no ambiente, esse efeito em cascata continuará. À medida que desce a cascata, a fonte original de Nr se torna irreconhecível devido às muitas transformações e interações (ERISMAN, 2004). Em algum momento, o Nr volta ao N atmosférico através dos processos de desnitrificação. A desnitrificação é o processo de transformação do Nr, comumente por bactérias do solo ou por bactérias utilizadas no tratamento de esgoto, que geralmente resulta na fuga de N não reativo para o ar.

4.5 Deposição atmosférica

O retorno à superfície de todo Nr emitido para a atmosfera ocorre sob a forma de deposição atmosférica, que representa um importante mecanismo de remoção de compostos de nitrogênio, bem como de outros poluentes do ar para a superfície terrestre e subdividem-se em deposição úmida (dissolvido na água da chuva) e seca (sob a forma de gases e partículas) (FOWLER, 2009).

A deposição úmida se forma quando o NO_x e o SO₂ são convertidos em ácido nítrico (HNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou quando a amônia é convertida em amônio. A deposição seca consiste na deposição direta de partículas por sedimentação, preferencialmente as de diâmetro superior a 5 µm, e gases na ausência de chuva (SEINFELD, 2006). Os fatores que governam a complexidade da deposição seca são: concentração das espécies químicas (gases e partículas) no ar, nível de turbulência da atmosfera, características físicas (tamanho, formato e densidade no caso de partículas) e químicas (solubilidade em meio aquoso e reatividade) das partículas e gases, velocidade de deposição e natureza da superfície receptora (MOHAN, 2016). A quantidade de deposição recebida em uma determinada área é afetada tanto pela concentração da espécie de Nr na atmosfera quanto pela maneira como é depositada. Fatores gerais como clima, meteorologia e topografia influenciam a quantidade de Nr que chega à uma determinada área (fontes locais ou distantes), bem como quanto desses compostos realmente chegam a superfície da Terra e através de quais dos processos (deposição úmidas ou secas).

No geral, o termo deposição seca se aplica a todos os processos de remoção de gases e aerossóis nas superfícies da terra; esse processo não precisa necessariamente ser "seco"; na verdade, a remoção de gases como SO₂ é bastante eficiente para superfícies molhadas ou para a água do oceano. A pesquisa de processos de deposição seca foi estimulada pelo problema da chuva ácida nos EUA, Europa e Ásia.

Aumentos na deposição de nitrogênio em ecossistemas sensíveis em áreas extensas da Europa, América do Norte e partes da Ásia, nos últimos 50 anos, resultaram em perdas de diversidade de plantas, mudanças na composição da comunidade de plantas, alteração das teias alimentares e mudanças nos serviços do ecossistema (BOBBINK; HICKS; GALLOWAY; SPRANGER *et al.*, 2010); (SUTTON; HOWARD; ERISMAN; BILLEN *et al.*, 2011).

Em algumas partes do mundo, como Europa e Canadá, a preocupação internacional com impactos de acidificação e eutrofização levou ao desenvolvimento de uma abordagem de limiar de efeitos para avaliar os impactos da deposição ácida, incluindo a deposição de N, conhecida como “cargas críticas”. A abordagem de cargas críticas tem sido uma ferramenta valiosa para avaliar os riscos presentes e futuros de efeitos adversos da deposição de N na biodiversidade. Além da Europa e América do Norte, a deposição de N está acima ou se aproxima de cargas críticas em partes da Ásia, África e América Latina. No entanto, estudos sobre os efeitos da deposição de N nessas regiões são insuficientes para fornecer uma base para a aplicação abrangente da abordagem das cargas críticas.

A modelagem em escala global usando os atuais cenários de emissão de N indica que a maioria das regiões do mundo terá taxas aumentadas de deposição atmosférica de N nas próximas décadas, causando preocupação com impactos significativos na biodiversidade global (DENTENER; STEVENSON; ELLINGSEN; VAN NOIJE *et al.*, 2006). O aumento das emissões de N também terá impactos na saúde humana (por exemplo, precursores de MP e ozônio), e afetará adversamente o rendimento das culturas, caso aumentem as concentrações de ozônio (Sutton *et al.* 2011). No entanto, nem todos os impactos ambientais da deposição de N são negativos, por exemplo, em alguns casos, a deposição de N também pode ter efeitos benéficos no rendimento das culturas e também aumentar o sequestro de carbono (C) em certos tipos de vegetação através de seu efeito fertilizante por exemplo (BUTTERBACH-BAHL; NEMITZ; ZAEHLE; BILLEN *et al.*, 2011).

5 MATERIAL E MÉTODOS

Neste tópico, é apresentada a metodologia adotada para o desenvolvimento das coletas, análises laboratoriais e análises estatísticas. Todas as atividades de coleta foram realizadas no período de 24 meses com apoio do projeto Nnet, processo 2092/2013.

5.1 Local de estudo

O estado de São Paulo está localizado na região sudeste brasileira e possui uma área total de 248.219,6 km² (2,9% da área do Brasil). Cerca de 85% de sua área está em altitude entre 300 e 900 metros acima do nível do mar. É o estado mais populoso do país, com aproximadamente 45,34 milhões de habitantes. O clima predominante é semitropical

úmido, com verão chuvoso (Outubro-Março) e inverno seco (Abril-Setembro), com a temperatura média do mês mais quente excedendo 22°C. A precipitação média anual é de 1.340 mm com médias mensais variando de 23,2 mm (julho) a 245,8 mm (janeiro).

5.2 Programa de amostragem

Foi realizado um programa de amostragem de gases atmosféricos e material particulado (MP), utilizando o sistema DELTA (ver descrição no tópico 5.3), em seis sítios de amostragem: AS = Assis; CN = Cunha; CP = Cachoeira Paulista; RP = Ribeirão Preto; SJC = São José dos Campos e SP = São Paulo. Esses locais de coleta foram escolhidos de acordo com as parcerias entre institutos e universidades, disponibilidade de um operador de campo, e principalmente pelas diferentes coberturas do solo no Estado de São Paulo, considerando as características locais de áreas urbanas, rurais e florestais, como demonstrado na figura 5, os dados de uso e cobertura do solo foram obtidos do projeto MapBiomas. Nos locais de amostragem de Assis e Cachoeira Paulista, a cobertura do uso do solo é caracteristicamente de pastagem, onde apresentam uma vegetação típica para alimentação do gado. Em São José dos Campos e São Paulo, a cobertura e uso do solo é tipicamente urbano, pois esses são grandes centros urbanos do estado de São Paulo. Por outro lado, os locais de amostragem de Cunha e Ribeirão Preto, possuem uma cobertura e uso do solo com características de floresta e de área de cultivo, respectivamente. Assim, conseguiu-se abordar diferentes características do uso e cobertura do solo no Estado de São Paulo.

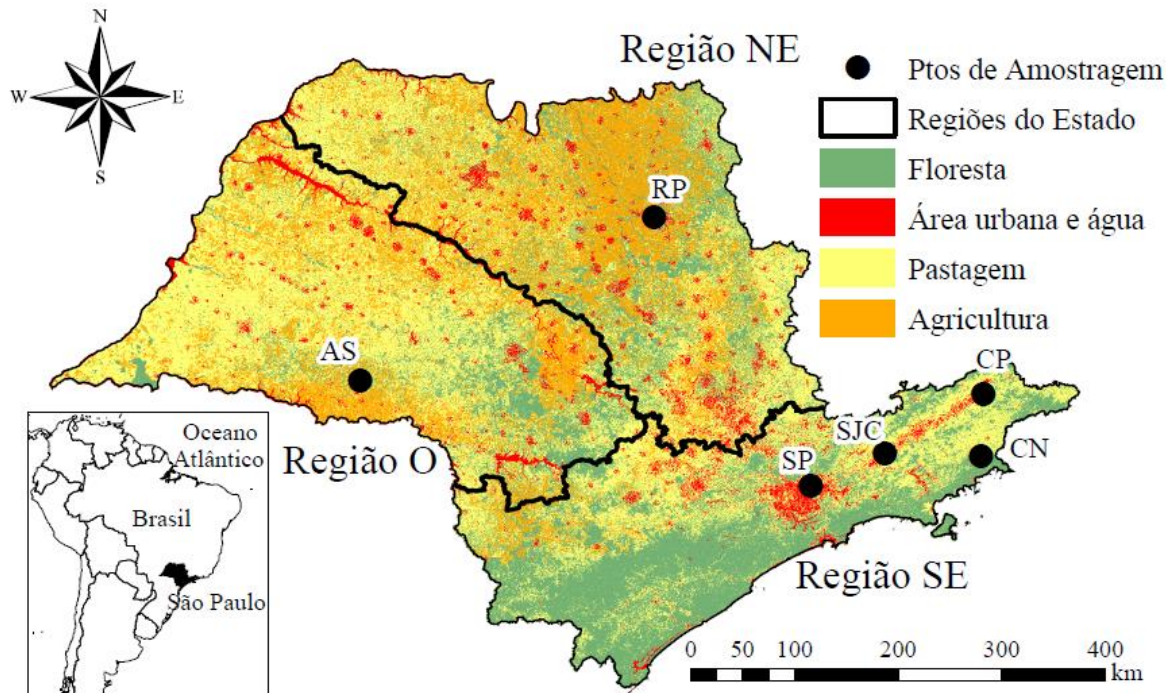


Figura 5 - Mapa do estado de São Paulo com quatro classes de cobertura do uso do solo e com os seis locais de amostragem. As linhas pretas delineiam as três regiões distintas pelas características de uso e cobertura da terra. AS = Assis; CN = Cunha; CP = Cachoeira Paulista; RP = Ribeirão Preto; SJC = São José dos Campos e SP = São Paulo (Fonte: autoria própria).

Em São José dos Campos, o amostrador foi instalado no campus do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), que possui uma área verde com vegetação alta (a altura média dos dosséis é de cerca de 20 m). O amostrador foi instalado acima do nível do dossel (~ 30 m de altura). O uso do solo neste sítio de coleta é classificado como área urbana, uma vez que São José dos Campos possui uma extensa área urbana, onde se encontra o INPE, com aproximadamente 713.000 habitantes (IBGE, 2018). O amostrador de Cachoeira Paulista foi instalado em uma área rural cuja a classificação da cobertura e uso do solo foi pastagem, sendo a pecuária a principal atividade da região. O local de amostragem está localizado no topo de uma colina, a uma distância de 2,5 km da área urbana, e o município possui 33.000 habitantes (IBGE, 2018).

Em Ribeirão Preto, o amostrador foi instalado dentro do campus da Universidade de São Paulo, que está localizado nos arredores da cidade a cerca de um quilômetro de distância de extensas plantações de cana-de-açúcar. Na região de Ribeirão Preto, a principal atividade econômica é a produção e processamento de cana-de-açúcar, e sua população é

de 695.000 habitantes (IBGE, 2018). No município de São Paulo, com 12.176.000 habitantes, o amostrador estava no Instituto de Botânica, em uma floresta urbana de 550 ha denominada Parque Estadual das Fontes do Ipiranga. Devido à altura da vegetação, o amostrador foi instalado no topo de uma plataforma a 15 metros do solo.

O amostrador de Cunha foi instalado no Parque Estadual da Serra do Mar, uma reserva de Mata Atlântica com 10.000 ha, o local fica a 250 km da cidade de São Paulo, e as áreas urbanas mais próximas são os municípios de Cunha e Paraty, a 15 e 20 km, respectivamente. Este local é considerado uma referência atmosférica porque não há atividade rural significativa e está longe das áreas urbanas e, portanto, com pouca ou nenhuma influência de fontes veiculares ou industriais. O município de Assis está localizado na Estação Ecológica de Assis (IF-SEMA), é considerada uma área rural, cercada por pastagens e seu ponto de amostragem está a 9,7 km do centro da cidade, que possui 103.000 habitantes segundo o (IBGE, 2018).

Com todos os amostradores instalados, as amostras gasosas e de MP foram obtidas durante 24 meses, de julho de 2015 a julho de 2017. O amostrador foi substituído regularmente, a cada duas semanas, e a quantidade de ar amostrado variou de 12 a 17 m³ por mês.

Tabela 1 - Características dos sítios de amostragem: coordenadas, uso da terra (F = floresta, P = pastagem, C = área de cultivo, UR = urbano) e período de amostragem para cada local de amostragem no estado de São Paulo, onde: AS = Assis; CN = Cunha; CP = Cachoeira Paulista; RP = Ribeirão Preto; SJC = São José dos Campos; SP = São Paulo (Fonte: autoria própria).

Local de amostragem	Coordenadas	Uso da terra	Período de amostragem	
			Início	Final
AS	22° 34' 16.39" S	P	15 Jul 2015	13 Jul 2017
	50° 24' 40.41" W			
CN	23° 13' 57.62" S	F	23 Jul 2015	4 Jul 2017
	45° 01' 12.1" W			
CP	22° 41' 20.35" S	P	29 Jul 2015	22 Jun 2017
	45° 00' 19.88" W			
SJC	23° 12' 26.77" S	UR	31 Jul 2015	30 Jun 2017
	45° 51' 33.92" W			
RP	21° 09' 39" S	C	1 Ago 2015	7 Jul 2017
	47° 51' 29" W			
SP	23° 28' 59.63" S	UR	31 Jul 2015	12 Mai 2016
	46° 30' 07.78" W			

5.3 Sistema DELTA

O sistema de amostragem por denuder utilizado neste trabalho foi proposto por FERM (1979) e modificado por SUTTON; TANG; MINERS e FOWLER (2001) que o denominaram “**DE**nuder for **L**ong **T**erm **A**tmospheric sampling (DELTA)”. O sistema compreende quatro cilindros de vidro (denuder), com diâmetro aproximado de 7mm, montados em sequência linear, para amostragem dos gases de interesse, e seguidos por um suporte contendo um par de filtros empilhados, para reter o MP presente na corrente de ar (figura 6). Os dois primeiros denuderes, com 15 cm de comprimento, são utilizados para capturar HNO_3 . Os outros dois denuderes, com 10 cm de comprimento, capturam o NH_3 . No primeiro denuder de cada par, é esperada uma eficiência de captura de 99%, assim, o segundo denuder é inserido como salvaguarda, para garantir eficiência máxima na captura dos gases de interesse. O MP contido na corrente de ar que atravessa os denuderes é depositado sobre o primeiro filtro, cujo material é fibra de celulose, tem diâmetro de poro de 11 μm e área de captura com 25 mm de diâmetro. Nesse filtro,

impregnado com hidróxido de sódio, o MP, cujo conteúdo é XNH_4 , reage com o hidróxido de potássio, é transformado em NH_3 (gás), que é liberado e capturado no segundo filtro ao reagir com ácido cítrico (impregnado no segundo filtro) sendo convertido novamente em um sal de amônio.

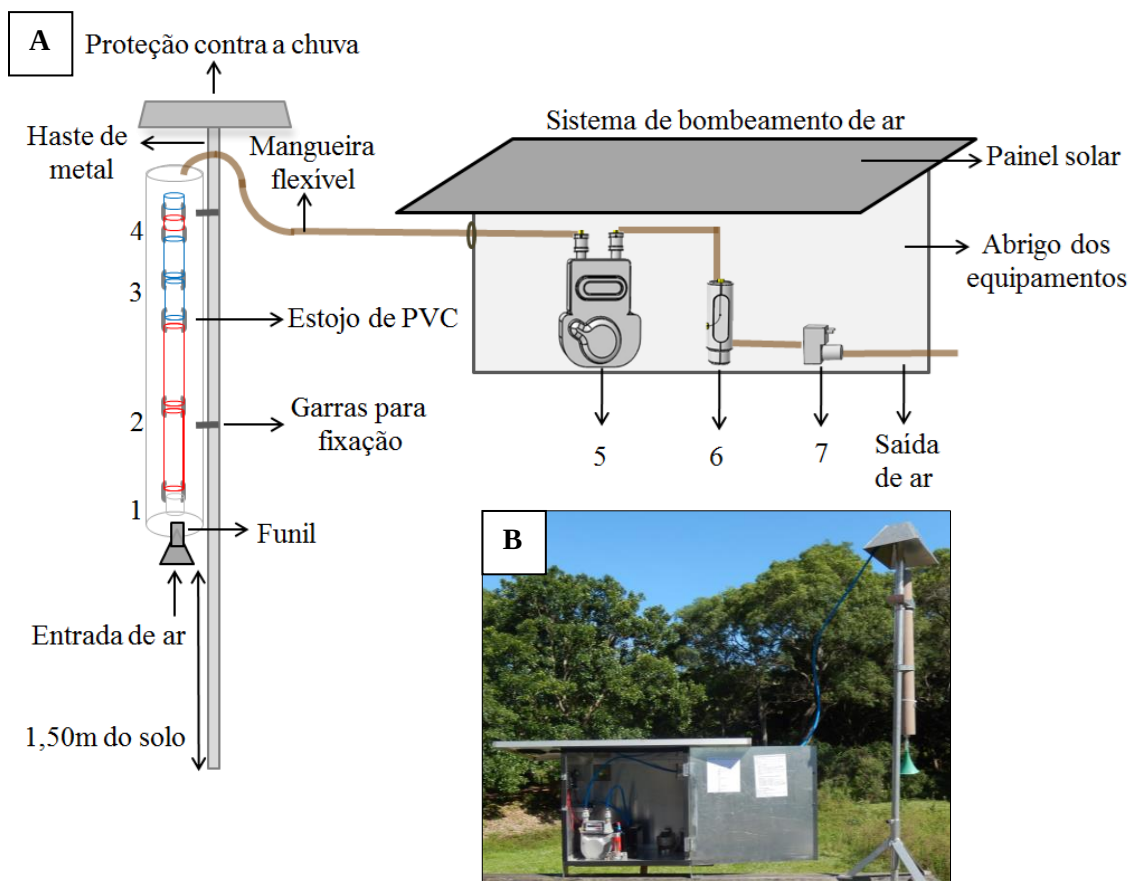


Figura 6 - A: Esquema de montagem do sistema de amostragem DELTA. Onde, 1: Estabilizador de fluxo (tubo de teflon); 2: Denuderes (base); 3: Denuderes (ácido); 4: Filtros empilhados: 1º: base, 2º: ácido; 5: Medidor de volume; 6: Rotâmetro; 7: Bomba. B: Sistema DELTA no campo (Fonte: autoria própria).

Um escoamento de ar em baixa velocidade é capaz de separar as fases gasosas e particuladas, pois os gases possuem uma taxa de difusão mais rápida do que as partículas e, portanto, reagem com o revestimento do tubo, enquanto as partículas são transportadas para impactar nos filtros. A entrada de ar do sistema consiste em um tubo de estabilização de fluxo de Teflon de 2,8 cm, com diâmetro de 7 mm, e o sistema de bomba é responsável por manter o fluxo de ar constante a $0,3 - 0,4 \text{ L min}^{-1}$, e o medidor de volume registra o volume de ar, que será utilizado nos cálculos estatísticos.

5.3.1 Preparação do denuder e filtro

Durante o período de coleta, o processo de preparação dos denuderes e filtros foi realizado antes de cada montagem do sistema. As etapas do processo de preparação dos denuderes no laboratório até sua amostragem em campo consistem na limpeza dos materiais, impregnação dos denuderes para a captura da fase gasosa do material de estudo, e a impregnação dos filtros de fibra de celulose de 25 mm (diâmetro do poro de ~11 micrometros, marca: Whatman), para captura do MP. Para que seja possível a captura dos gases e particulado, é necessário que os denuderes e os filtros sejam impregnados por soluções adsorvedoras. Sendo assim, para a coleta de HNO_3 os dois primeiros denuderes na sequência do fluxo de ar são revestidos com NaOH 1% (m/v) e glicerina 1% em metanol. Para a captura da amônia (NH_3), os outros dois denuderes são revestidos com ácido cítrico 5% (m/v) em metanol. A impregnação dos filtros de fibra de celulose com ácido cítrico 13% (m/v) em metanol, permite a captura de NO_3^- e a impregnação com hidróxido de sódio 5% (m/v) e glicerina 10% (m/v) em metanol, de NH_4^+ .

5.3.2 Análises das amostras

A extração dos elementos da amostra do denuder e dos filtros foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Geoquímica Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAPBio / INPE).

Para o processo de extração dos elementos de caráter ácido, é utilizado 6 ml de água purificada para o denuder e 4 ml para a extração do filtro, e para os elementos de caráter básico, é utilizado 5ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 0,05% (v/v), tanto para o denuder quanto para o filtro. Após esse procedimento, as alíquotas são acondicionadas a 4°C até serem analisadas.

A técnica analítica utilizada foi a cromatografia a líquido de íons (Metrohm, modelo 850, Professional IC com módulo Extension 872, Sampler 858) com o software Magic Net versão 2.4 para aquisição de dados. Para a detecção dos cátions utilizou-se a coluna analítica Metrosep C6 - 250/4.0, e para análise dos ânions, a coluna utilizada foi a Metrosep A Supp 5 250/4.0.

5.4 Cálculo da concentração de gás no ar (denuder)

A partir do conteúdo iônico determinado no extrato dos denuderes e dos filtros, foi realizada uma correção dos brancos, e os valores de concentração de massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) de

cada espécie foram calculados. Os detalhes dos cálculos foram apresentados por TANG e SUTTON (2007) e aqui há uma descrição dos cálculos.

A quantidade de gás capturado por cada denuder (C_{gDX}) é dada pela Eq. 1:

$$C_{gDX} = (C_{iDX} - C_b) * V_{sol} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde C_{iDX} é a concentração na amostra extraída, C_b é a concentração no branco, V_{sol} é o volume da solução extraída e X é o número denuder (1 ou 2). Os denuderes D3 e D4, são usados da mesma forma para amônia.

A concentração do gás capturado da atmosfera por cada denuder (G_{iDX}) é dada pela Eq. 2:

$$G_{iDX} = C_{gDX} / \text{Var} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde Var é o volume de ar lido no medidor de volume de gás.

A concentração total de um determinado gás na atmosfera (G_t) é então dada pela Eq. 3:

$$G_t = G_{iD1} + G_{iD2} \quad (\text{Eq. 3})$$

É necessário calcular a eficiência da coleta de gás em cada par de denuder para avaliar a necessidade de correção. Essa eficiência do sistema é calculada usando os valores de ambos os denuderes ($D1$ e $D2$), usando a concentração em cada um através da Eq. 4:

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - (G_{iD2} / G_{iD1})) * 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Se a eficiência de captura do denuder for menor que 90%, é necessário usar um fator de correção (Y). Este fator foi calculado comparando as concentrações dos gases individuais nos pares dos denuderes e aplicado em uma correção nos dados brutos. Segundo TANG e SUTTON (2007), uma eficiência de captura de 90% no primeiro denuder, a correção representa 1% da concentração de ar corrigida. Nas capturas de 80%, 75% e 70%, as correções totalizam 6%, 11% e 17% do total, respectivamente. Abaixo de uma eficiência de captura de 60%, a concentração de ar do gás traço é então determinada por:

$$G_{tic} = G_t = G_{iD1} + G_{iD2} \quad (\text{Eq. 5})$$

e, portanto:

$$G_{tic} = G_{iD1} * (1 / (1 - (G_{iD2} / G_{iD1}))) * Y \quad (\text{Eq. 6})$$

5.4.1 Cálculo da concentração de partículas (filtro)

As mesmas equações são usadas para calcular as concentrações de Nr de partículas de ar (Eq.1 e Eq.2). As concentrações calculadas para as partículas devem ser corrigidas, pois pode haver uma captura incompleta do gás pelo denuder, então a correção é realizada subtraindo a diferença entre a concentração corrigida de gás (G_{tic} , Eq. 5 ou Eq.6) e a concentração de gás (G_t , Eq. 3) da concentração encontrada no MP (Eq. 7):

$$Atc = (At - (G_{tic} - G_t)) \text{ (Eq. 7)}$$

Onde Atc é a concentração total de partículas corrigida na atmosfera e At é a concentração total de uma determinada partícula na atmosfera capturada pelo filtro.

O segundo filtro é usado para determinar os sais de amônio no MP, somente porque o teor de sal de amônia no MP reagirá com o revestimento presente no filtro 1, liberando amônia (volátil) que finalmente ficará presa no filtro 2 revestido com ácido (SUTTON; TANG; MINERS; FOWLER, 2001).

5.4.2 Cálculo da deposição e cobertura do solo

A deposição seca de Nr foi calculada multiplicando os dados interpolados de concentração de Nr interpolados na atmosfera e a velocidade de deposição (V_d). A variável V_d é influenciada por vários fatores físicos, químicos e meteorológicos e pode ser calculada independentemente para cada espécie de Nr. Estudos anteriores sugerem que o uso da terra (que definirá a natureza da superfície sobre a qual gases e partículas são depositadas) e o tamanho das partículas, são os fatores dominantes que influenciam as velocidades de deposição seca (WESELY, 1989), (JIA; YU; GAO; HE *et al.*, 2016). Neste estudo, V_d para formas gasosas foi obtido para cada uso e cobertura do solo de acordo com a parametrização descrita por Zhang *et al.* (2003) para cada cobertura da terra e uso da terra. O V_d para o MP foi estimada considerando duas faixas de tamanho de partícula, isto é, $< 2,5 \mu m$ ($MP_{2,5}$) e de $2,5$ a $10 \mu m$ (MP_{10}).

Os sais de amônio são derivados principalmente da conversão de gás em partícula e, portanto, estão presentes na faixa de menor tamanho de partícula (ALLEN; MACHADO; CARDOSO, 2011). Os sais de nitrato podem ser emitidos diretamente por fontes como queima de biomassa, ressuspensão do solo e adsorção de ácido nítrico em partículas alcalinas. Portanto, a deposição de nitrato foi estimada usando V_d para a maior faixa de tamanho de MP (ZHANG; GONG; PADRO; BARRIE, 2001). Essa abordagem foi

considerada para estimar a deposição seca de MP, uma vez que o amostrador DELTA coleta apenas MP total.

Uma incerteza relativamente alta pode estar associada às estimativas deste estudo para a deposição seca de Nr derivado de partículas sólidas. No entanto, como mostrado na seção de resultados, a fração particulada representa a menor parte da deposição seca total de Nr e essa incerteza tem menor influência nas estimativas de deposição total de Nr.

Para este estudo, foram consideradas cinco classes de uso e cobertura do solo para diferentes formas de Nr: floresta, pastagem, área de cultivo, área urbana e água, e os valores de Vd, conforme listado na tabela 2.

Tabela 2 - Velocidade de deposição do nitrogênio relativo, para cada classe de cobertura da terra e espécies de nitrogênio (Fonte: autoria própria).

Uso da terra	Velocidade de deposição				
	Nr (cm s^{-1})				
	NO ₂	NH ₃	HNO ₃	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
Floresta	0,47	1,47	3,28	0,56	1,99
Pastagem	0,29	0,73	1,89	0,19	0,76
Área de cultivo	0,33	0,69	1,53	0,17	0,76
Urbano	0,29	0,92	3,03	0,30	0,30
Água	0,01	0,95	1,72	0,16	0,27

5.5 Dados meteorológicos

Os dados de precipitação, umidade e velocidade do vento foram obtidos do banco de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Os dados foram extraídos das estações meteorológicas mais próximas a cada sítio de coleta (www.inmet.gov.br), conforme mostrado na tabela 3.

Tabela 3 - Descrição das estações meteorológicas mais próximas dos sítios de amostragem, obtidas do banco de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (Fonte: autoria própria).

Sítio amostral	Estação meteorológica	Altura	Latitude	Longitude
SP	São Paulo Mirante	792m	23°30'S	46°37'W
AS	Ourinhos	448m	22°57'S	49°51'W
SJC	Taubaté	571m	23°02'S	45°31'W
CN	São Luís do Paraitinga	874m	23°13'S	45°25'W
CP	Cachoeira Paulista	586m	22°68'S	45°00'W
RP	Pradópolis	544m	21°20'S	48°06'W

5.6 Modelagem espacial

O método do inverso do quadrado da distância (sigla em inglês, IDW) foi usado para interpolar a concentração de Nr na troposfera inferior e criar um mapa de grade (tamanho da célula de aproximadamente 90×90 m) no *software* ArcGIS (v10.2, ESRI).

Para melhor representar a heterogeneidade espacial, adicionaram-se concentrações de NO₂ atmosférico de 50 estações espalhadas por todo o Estado de São Paulo da Agência Ambiental do Estado de São Paulo, (CETESB, 2018) ao conjunto de dados, bem como os dados de Nr obtidos por ALLEN; MACHADO e CARDOSO (2011) para outros 6 locais diferentes do apresentado neste trabalho no Estado de São Paulo.

Os mapas da grade Vd foram criados a partir de um mapa LULC (land use and land cover) reclassificado do projeto MapBiomas (www.mapbiomas.org) e dos valores de Vd listados na Tabela 2. Os mapas de deposição de gases e partículas foram calculados combinando cada célula da grade de concentração com a grade correspondente a célula de velocidade de deposição. Finalmente, foram extraídos os valores das células dos mapas para obter os dados de todas as áreas espaciais na mesma resolução que as entradas do mapa, e esses valores foram utilizados na análise.

Neste estudo, três áreas regionais do estado com características de uso e cobertura do solo muito distintas foram estabelecidas para permitir uma comparação entre essas regiões em termos de concentrações e deposições de Nr. A região sudeste do estado consistiu da região metropolitana de São Paulo, uma região altamente urbanizada do Vale do Paraíba,

e, também, uma região de Mata Atlântica preservada na Serra do mar. Esta região também inclui a área costeira do estado de São Paulo. A região Nordeste e Noroeste possuem grandes áreas agrícolas de produção de cana-de-açúcar com algumas cidades populosas como Campinas (~ 1,2 milhão de habitantes), São José do Rio Preto (~ 460 mil), Ribeirão Preto (~ 730 mil) e Piracicaba (~ 395 mil). A região oeste é menos urbanizada do que as outras duas. Esta região possui grandes áreas utilizadas para produção de gado, e de cana-de-açúcar. Para avaliar as diferenças entre os valores de deposição seca de Nr gasoso e particulado em cada região, foi realizado um teste de análise de variância (ANOVA).

5.7 Análise Estatística

Os dados foram tratados através de estatísticas descritivas das concentrações e deposição das espécies reativas de nitrogênio, utilizando o software “SigmaPlot 12.5”.

5.8 Desafios da pesquisa

Ao longo do trabalho de coleta de amostras, surgiram alguns desafios, e adaptações tiveram que ser realizadas para o sucesso deste estudo. O sistema DELTA, utilizado para amostragem atmosférica, desenvolvido por FERM (1979) e SUTTON; TANG; MINERS e FOWLER (2001), utilizava energia elétrica para manter o bombeamento de ar, mas, para este trabalho, foi utilizada energia solar, pois na maioria dos sítios de amostragem não havia disponibilidade de energia da rede elétrica próximo ao sistema de coleta. Para alimentação do sistema através de painel solar, foi necessário acoplar um controlador de carga e uma bateria para energizar a micro bomba a vácuo. Como a bateria utilizada neste projeto é de 12 V, e a micro bomba é de 6V, houve necessidade de introduzir um circuito regulador de tensão antes de alimentar a bomba no sistema para que não ocorressem variações no fluxo, maiores detalhes sobre esse sistema encontram-se no relatório técnico de (PALANDI, 2017).

Os sítios de amostragem foram escolhidos de acordo com parcerias entre as universidades, institutos e colaboradores. Assim que a parceria foi estabelecida, o sistema de coleta foi fixado em um local apropriado em cada sítio, cuidando-se para que estivesse a uma distância mínima equivalente à projeção da árvore mais alta. A logística para envio e recebimento do conjunto denuderes e filtros (acondicionados em um estojo) foi

estabelecida utilizando-se os correios. Os estojos eram enviados e recebidos mensalmente, juntamente com as anotações referente ao período de amostragem.

Em relação ao texto, um artigo científico foi preparado e submetido para a revista *Atmospheric Environment*, onde foi revisado por pares. A partir da argumentação dos revisores, foi necessário modificar a forma de interpretar e analisar os resultados. Por esta razão, os resultados aqui apresentados diferem dos apresentados na qualificação.

6 RESULTADOS

6.1 Concentração de Nr na atmosfera

Considerando todo o conjunto de dados, as concentrações médias de cada espécie gasosa (NO_2 , NH_3 e HNO_3) diferiram significativamente entre si [ANOVA, $F(2, 213) = 333,87$, $p < 0,05$]. A menor concentração foi encontrada para as espécies HNO_3 , seguida pelo NH_3 , enquanto a espécie dominante foi o NO_2 (figura 7). No caso do nitrogênio particulado, o amônio apresentou valores mais altos de concentração ($p < 0,05$). O amônio é o principal gás alcalino na atmosfera que neutraliza os compostos ácidos, levando a uma conversão gás-partícula e formando sais de amônio que são núcleos de condensação de nuvens muito higroscópicos e importantes. Essas partículas formam o MP fino e sustentam a predominância do íon NH_4^+ em MP menores que $2,5 \mu\text{m}$, como observado por ALLEN; CARDOSO; WIATR; MACHADO *et al.* (2010) no MP de uma área agroindustrial do estado de São Paulo.

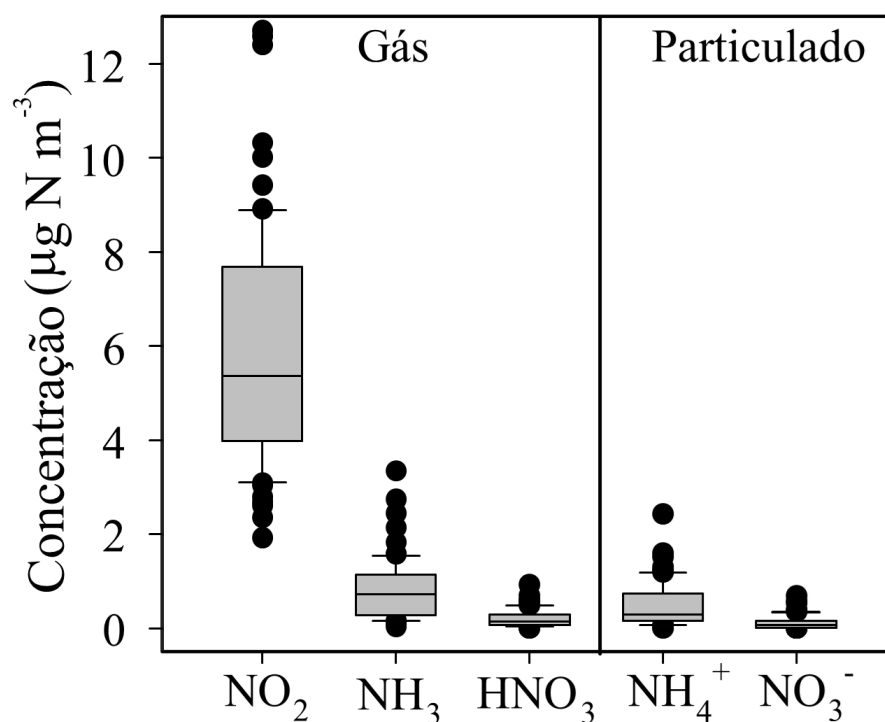


Figura 7 - Box-plot da concentração das espécies de nitrogênio gasoso e particulado na atmosfera, utilizando todo o conjunto de dados do Estado de São Paulo para amostragem de aproximadamente 2 anos. Cada ponto de dados representa os valores médios mensais (Fonte: autoria própria).

Os maiores valores médios de concentração para todas as formas de Nr na atmosfera foram observados no sítio de amostragem de São Paulo (SP), dadas suas características urbanas. Os sítios de Cachoeira Paulista (CP) e Cunha (CN) apresentaram as menores concentrações médias, devido à proximidade do oceano e a presença de grandes áreas florestais.

Durante o período de aquisição dos dados, a concentração de NO₂ (gasoso) foi a forma dominante de Nr avaliada na atmosfera em todos os sítios de amostragem (~ 79% em média, tabela 4). A maior média mensal de NO₂ (12,70 µg N m⁻³) e o maior valor médio geral (9,55 ± 2,07 µg N m⁻³) foram observados no sítio de amostragem SP. A grande frota veicular e o intenso tráfego de veículos na região metropolitana podem explicar as altas concentrações de NO₂ atmosférico (ELSER; EL-HADDAD; MAASIKMETS; BOZZETTI *et al.*, 2018). Os dados médios mensais mais baixos de NO₂ (1,92 µg N m⁻³) e os valores médios gerais (3,65 ± 1,18 µg N m⁻³) foram encontrados no local AS, que é o região rural e o mais distante dos grandes centros urbanos.

Tabela 4 - Resumo das concentrações atmosféricas ambientais de Nr no estado de São Paulo ($\mu\text{g N m}^{-3}$). Os dados são mínimos, máximos e médias aritméticas dos dados médios mensais para o período 2015–2017. * Os dados de NO_2 foram coletados na estação de amostragem mais próxima monitorada pela Agência Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Letras diferentes, apresentam valores significativamente diferentes (Fonte: autoria própria).

		NO_2^*	NH_3	HNO_3	NH_4^+	NO_3^-
AS	Média	3,648	0,671	0,125	0,331	0,077
	Min	1,922	0,039	0,024	0,054	0,001
	Max	5,568	1,195	0,270	0,658	0,161
CN	Média	5,202	0,362	0,067	0,214	0,054
	Min	2,694	0,104	0,027	0,024	0,001
	Max	7,448	1,032	0,162	0,504	0,188
CP	Média	5,120	0,306	0,081	0,139	0,013
	Min	3,768	0,073	0,0003	0,0002	0,0001
	Max	8,783	0,977	0,193	0,439	0,047
RP	Média	5,675	0,937	0,141	0,340	0,157
	Min	3,040	0,248	0,064	0,059	0,037
	Max	8,911	2,739	0,240	1,100	0,366
SJC	Média	6,477	0,912	0,325	0,301	0,144
	Min	4,595	0,493	0,211	0,001	0,059
	Max	8,596	1,309	0,521	0,570	0,354
SP	Média	9,549	1,621	0,497	1,043	0,376
	Min	6,552	0,510	0,046	0,061	0,001
	Max	12,703	3,337	0,929	2,430	0,694
	Média	5,945 ^a	0,802 ^b	0,206 ^c	0,395 ^{bc}	0,137 ^c

O NH_3 gasoso foi a segunda forma mais abundante de Nr na atmosfera no estado de São Paulo e variou de $0,039 \mu\text{g N m}^{-3}$ (no AS) a $3,34 \mu\text{g N m}^{-3}$ (SP). A cidade de São Paulo foi o local que apresentou a maior concentração média de amônia: $1,62 \pm 0,74 \mu\text{gN m}^{-3}$, 70% superior ao valor crítico de $1 \mu\text{gN m}^{-3}$ sugerido por SUTTON; SHEPPARD e FOWLER (2009). Esta espécie corresponde a 11% da concentração total de Nr medida na cidade de São Paulo e pode ser justificada pela grande frota veicular, atividades industriais e gestão de resíduos (ELSER; EL-HADDAD; MAASIKMETS; BOZZETTI *et al.*, 2018).

O íon NH_4^+ na forma de partículas foi o terceiro Nr mais abundante na atmosfera no estado de São Paulo e variou de $<0,001$ (CP) a $2,43$ (SP) $\mu\text{g N m}^{-3}$. A concentração média geral de amônio particulado foi de $0,40 \pm 0,32 \mu\text{gN m}^{-3}$, o que correspondeu a 5% do Nr total. As outras formas de Nr medidas na atmosfera, HNO_3 gasoso e NO_3^- particulado, juntos, representavam cerca de 4,6% do Nr total na atmosfera.

No geral, o Nr gasoso total correspondeu a 93% do Nr total na atmosfera, valor semelhante aos 90% estimados por ALLEN; MACHADO e CARDOSO (2011) para o estado de São Paulo em 2008/2009. O nitrogênio reativo no MP teve uma importância particularmente grande no sítio da cidade de São Paulo. Correspondeu a 11% do Nr total, enquanto a forma gasosa ficou abaixo da média em 89%.

Esses resultados mostram que na maior área urbanizada do Estado, as emissões veiculares e industriais de MP são importantes fontes de Nr para a atmosfera. Por outro lado, o local da CP (Cachoeira Paulista), que é o local próximo a centros urbanos menores, possui um Nr particulado correspondente a apenas 3% do total.

6.2 Variação temporal das concentrações de Nr

As concentrações médias mensais de Nr gasoso e particulado variaram ao longo do ano em todos os sítios de amostragem (figura 8). As concentrações não apresentaram diferenças entre o período seco e chuvoso, exceto as de NO_2 . Os maiores valores das concentrações de NO_2 no período seco podem estar relacionados com a queima de biomassa na região (ROCHA; FRANCO; ALLEN; CARDOSO, 2003); (OPPENHEIMER; TSANEV; ALLEN; MCGONIGLE *et al.*, 2004); (ALLEN; MACHADO; CARDOSO, 2011); (LIMA; LUIZ; NEVES, 2016). Embora a queima das palhas da cana de açúcar para facilitar a colheita manual tenha sido drasticamente eliminada antes do período em estudo, a queima de biomassa no estado de São Paulo ainda é amplamente realizada, seja devido a práticas agrícolas, desmatamento intencional ou incêndios acidentais na vegetação. Portanto, incêndios sazonais poderiam explicar o aumento de NO_2 atmosférico, dados os altos insumos de NO, carbono orgânico volátil e a intensa insolação durante os meses secos.

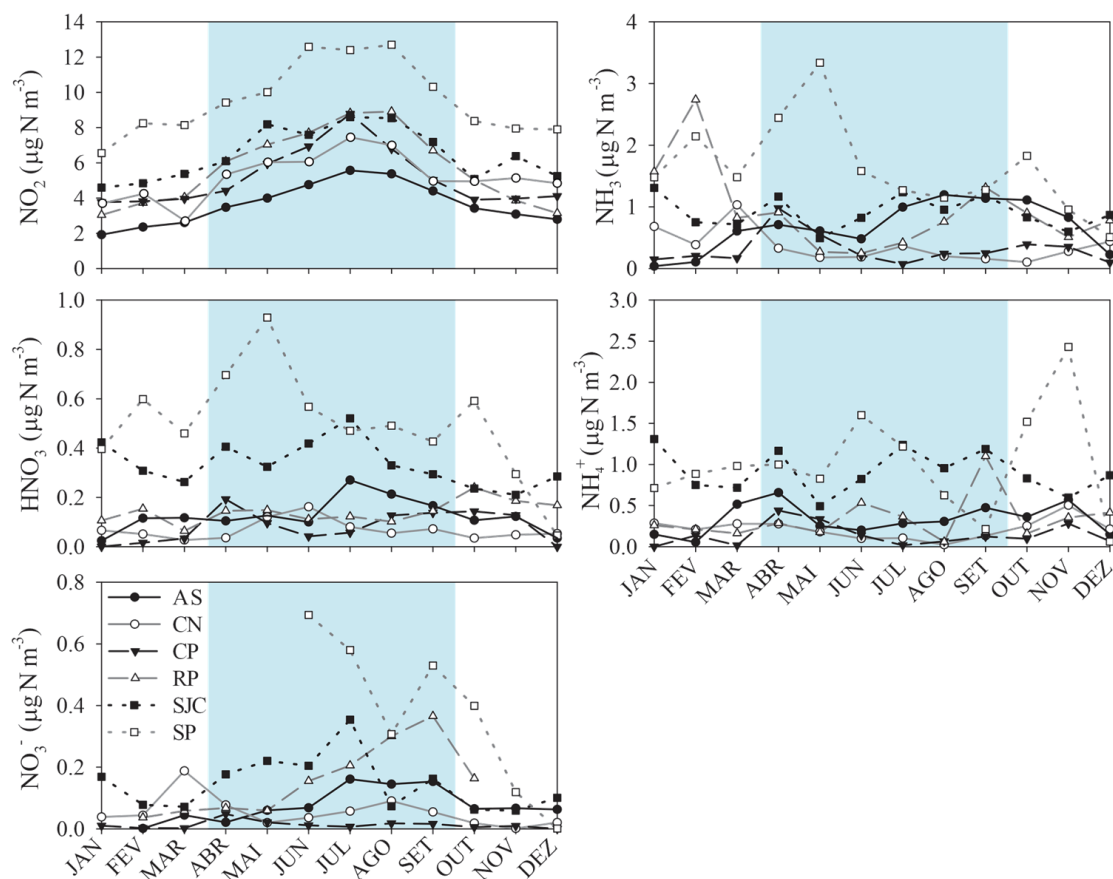


Figura 8 - Concentrações médias mensais de Nr ($\mu\text{g m}^{-3}$) considerando todo o período de amostragem (julho de 2015 a julho de 2017), em cada local de amostragem. As áreas azuis representam a estação seca no sudeste do Brasil (Fonte: autoria própria).

6.3 Condição atmosférica e concentração de Nr

As condições atmosféricas mostraram-se fatores importantes para a concentração de Nr. A RDA, utilizada para explicar a variabilidade das espécies de Nr a partir dos dados meteorológicos, foi capaz de representar 79,4% da variabilidade das variáveis de resposta (concentração de espécies Nr) no primeiro eixo, e 97,9% no primeiro e segundo eixos (figura 9). Cerca de 36% da variabilidade das espécies Nr pode ser explicada pelas três variáveis meteorológicas sob investigação. Todas as espécies de Nr estão melhor representadas no primeiro eixo e o NO_2 também está bem representado no segundo eixo. O primeiro eixo teve maior correlação com a umidade relativa (-0,60) e o vento (0,51), enquanto a precipitação foi mais relacionada com o segundo eixo (0,39). Esta análise indica que a umidade relativa e a velocidade do vento foram significativas para explicar parte da variabilidade das concentrações de Nr na atmosfera, enquanto a precipitação foi importante apenas para a concentração de NO_2 (figura 9).

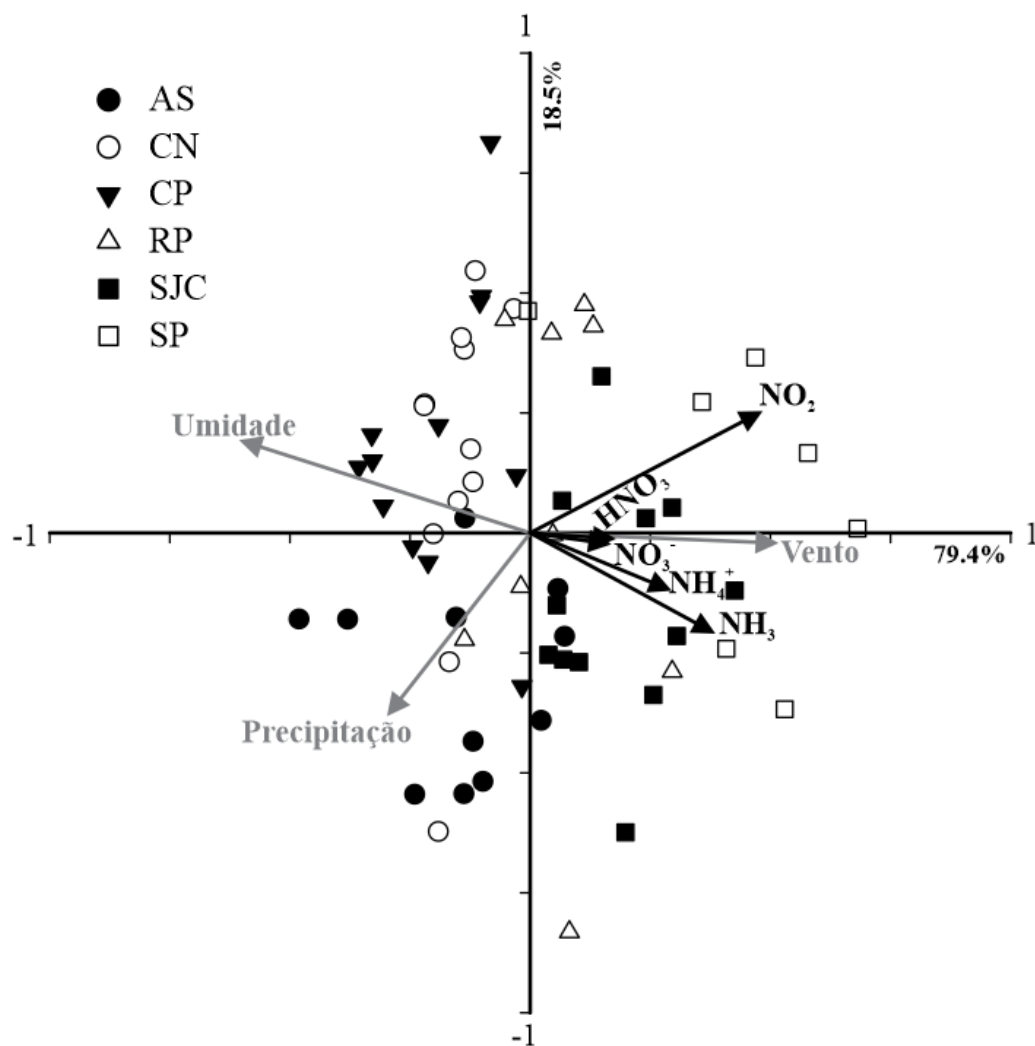


Figura 9 - Biplot dos escores da Análise de redundância (RDA) de variáveis explicativas e de resposta. As setas cinza e preta apontam na direção da variabilidade máxima explicada pelas variáveis explicativas e de resposta, respectivamente (Fonte: autoria própria).

As análises sugerem que, embora a amostragem integrada em longo prazo não possa ser facilmente correlacionada com as condições meteorológicas (MOHAN, 2016), a umidade relativa e a alta velocidade do vento são fatores reguladores da concentração de Nr no Estado de São Paulo. Embora esses parâmetros estejam significativamente correlacionados ($p < 0,05$) com a concentração atmosférica de espécies Nr, eles correspondem a apenas a 36% da inércia total, confirmando que outras características como proximidade de fontes importantes como áreas urbanas e agricultura intensa podem representar os fatores mais importantes para concentração na atmosfera do estado de São Paulo.

6.4 Distribuição espacial da deposição anual de Nr

Como esperado, em todas as regiões, a deposição da forma particulada de Nr foi menor que as formas gasosas (figura 10). Entre as três regiões, o Sudeste teve a maior deposição média de NO_2 , dada a ocupação predominante do solo por áreas urbanas e florestas. As regiões Nordeste e Oeste apresentaram valores de deposição de NH_3 próximos aos da região mais urbanizada (SE), o que pode ser explicado pelas atividades agrícolas e pecuárias realizadas nessas regiões. Grandes quantidades de fertilizantes nitrogenados (principalmente ureia) são aplicadas nas plantações, compostos principalmente por plantações de cana-de-açúcar e, portanto, aumentam a emissão direta de NH_3 (MARTINELLI; FILOSO, 2008). A deposição anual de Nr nessas regiões apresenta maior variabilidade no Estado de São Paulo, como mostrado na figura 11. A região oeste também apresenta valores significativos da deposição de NH_3 , devido à sua notável ocupação do solo por pastagens. O gado tem baixa assimilação do Nr ingerido, portanto, grande parte do Nr é excretada como ureia na urina e nas fezes. Segundo KUROKAWA; OHARA; MORIKAWA; HANAYAMA *et al.* (2013), 57% da deposição de NH_3 é derivada das extensas atividades agropecuárias comuns em todo o estado de São Paulo.

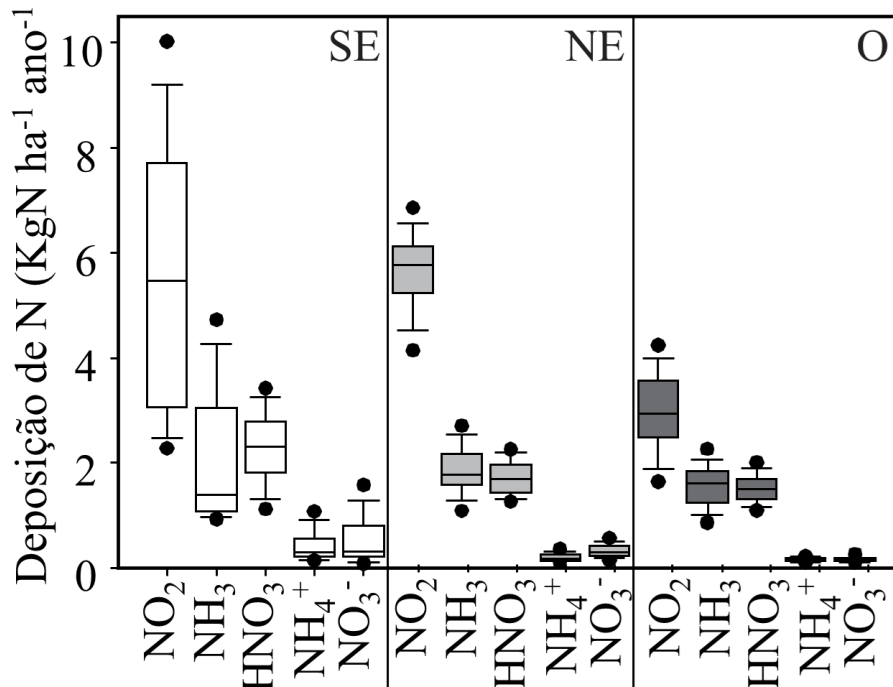


Figura 10 - Comparação da deposição seca de Nr ($\text{kgN ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) entre as três regiões do estado de São Paulo. O conjunto de dados foi extraído dos mapas de deposição Nr. Os pontos pretos indicam os percentis 5 e 95. SE = Sudeste; NE = Nordeste; O = região oeste (Fonte: autoria própria).

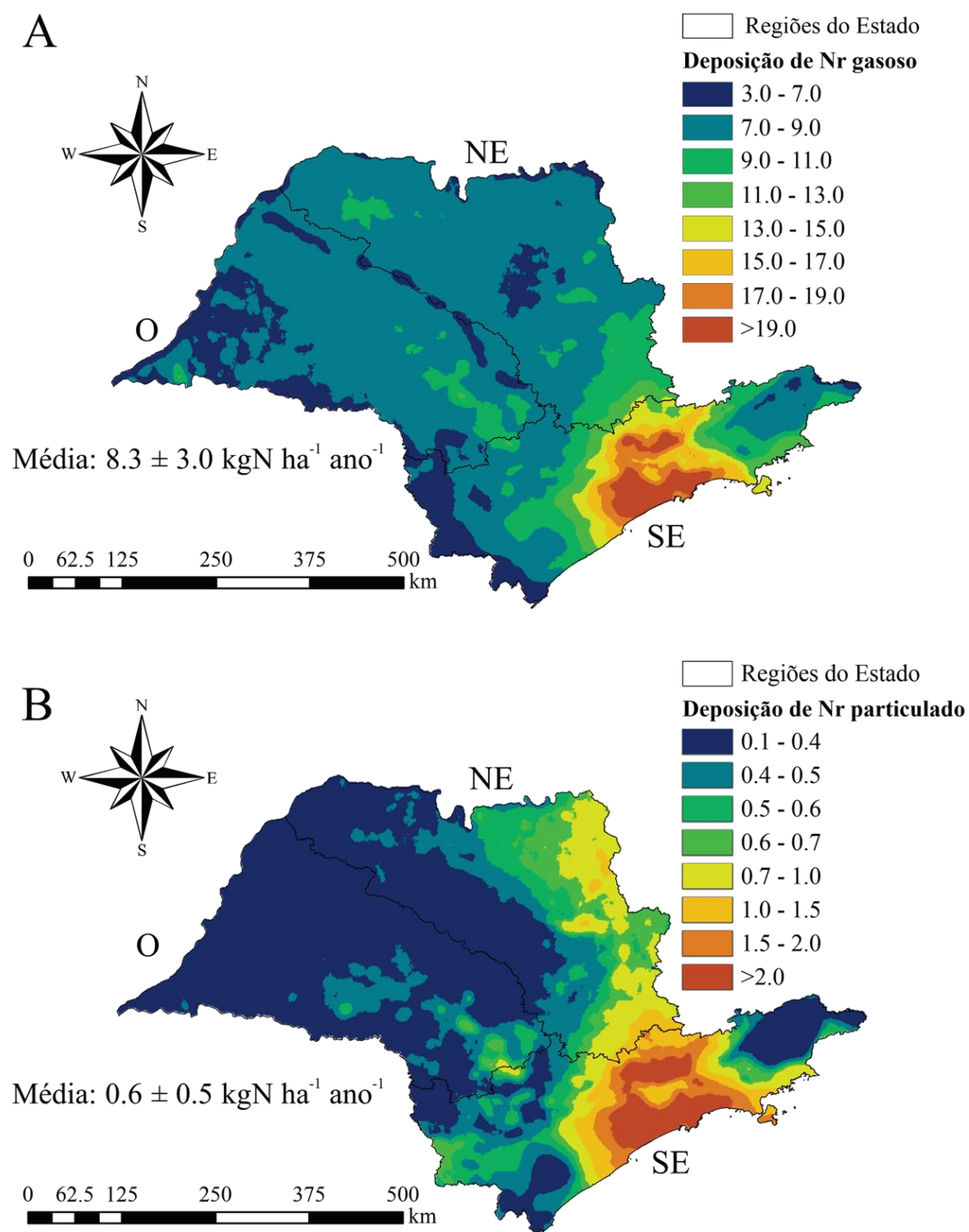


Figura 11 - Mapas da deposição seca gasosa espacial de Nr (A) e da deposição seca de Nr particulado (B) no estado de São Paulo ($\text{kgN ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). As linhas pretas indicam a fronteira das três regiões, que se distingue pelas características de uso e cobertura da terra, SE = Sudeste; NE = Nordeste; O = região oeste (Fonte: autoria própria).

A distribuição espacial da deposição anual de Nr gasoso e particulado ($\text{kgN ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) variou de 3,2 a 21,3 e de 0,1 a 3,5, respectivamente (figura 11). Existe um padrão espacial geral de deposição de Nr, no qual é possível observar uma diminuição dos valores da região sudeste em direção à região oeste do estado. Valores mais baixos para deposição de gases foram observados na região central do estado, enquanto o menor valor para deposição de partículas foi observado na região oeste do estado. Os altos valores observados para deposição de Nr gasoso e particulado na região sul do estado de São Paulo estão ligados às altas emissões de Nr na região metropolitana da cidade de São Paulo (como tráfego intenso, emissões industriais e gerenciamento de água), e a alta velocidade de deposição associada às características da superfície do solo (por exemplo, rugosidade) de floresta densa localizada na Serra do Mar.

A alta deposição de Nr em longo prazo leva ao aumento da disponibilidade de N, o que pode aumentar o crescimento e a dominância de espécies de rápido crescimento e que demandam nutrientes, em comparação com espécies econômicas em nutrientes de crescimento lento, com um declínio na riqueza de espécies (MATSON; KATHLEEN; HALL, 2002). Além disso, espécies biológicas sensíveis podem declinar mesmo diante de taxas relativamente baixas de deposição de N (STEVENS; SMART; HENRYS; MASKELL *et al.*, 2011); (PAYNE; DISE; STEVENS; GOWING, 2013) ou baixas concentrações de amônia (NH_3) (CAPE; VAN DER EERDEN; SHEPPARD; LEITH *et al.*, 2009). Por exemplo, a biodiversidade em toda a Grã-Bretanha foi reduzida devido à deposição de N em longo prazo com uma variação anual de deposição de nitrogênio de 5 a $35 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (ALEBIC-JURETIC, 2014). Da mesma forma, SPRANGER; LORENZ e GREGOR (2004) mostraram que a carga crítica de N para a maioria das florestas do mundo varia entre 10 e $20 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Os valores médios observados na região sul de São Paulo são mais altos que o limite mais alto do valor da carga crítica (cerca de $24,8 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). Esses resultados demonstram que a deposição de Nr em longo prazo na região pode comprometer a integridade do maior fragmento remanescente de Mata Atlântica; um dos pontos mais importantes da biodiversidade da América do Sul. No entanto, essa estimativa é conservadora, uma vez que não leva em consideração a deposição úmida, nem as espécies de nitrogênio orgânico (CRISPIM; NOGUEIRA; OMETTO; CAMPOS, 2018).

6.5 Deposição global de Nr gasoso e particulado

Estudos realizados na Europa mostraram que a deposição gasosa representa entre 60% e 82% da deposição total de Nr seco (EUGSTER; HAENI, 2013). Neste estudo, a deposição gasosa representa, em média, 93% da deposição total de Nr seco (figura 12).

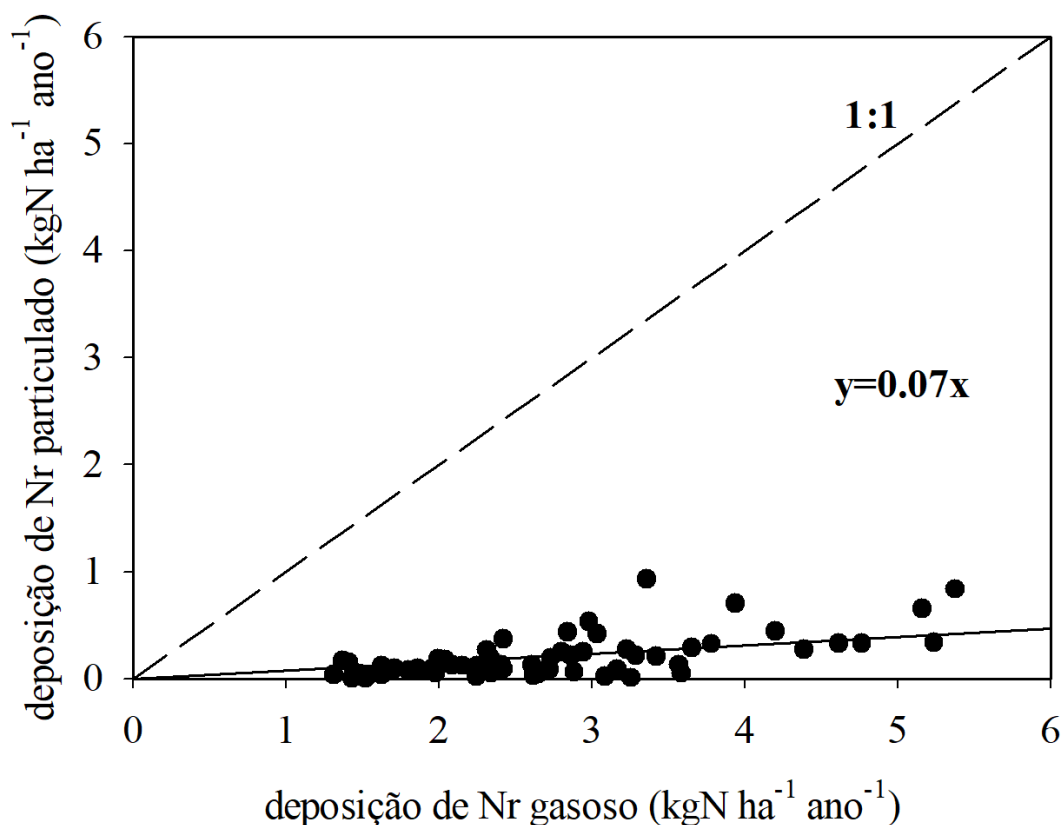


Figura 12 - Relação da deposição total de Nr particulado em relação à deposição total de Nr gasoso, em $\text{KgN ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (Fonte: autoria própria).

Além disso, a deposição gasosa via NO_2 é de longe a via de deposição seca mais relevante. A deposição de NO_2 , NH_3 , HNO_3 , NH_4^+ e NO_3^- representam 52%, 21%, 20%, 3% e 4% da deposição seca total, respectivamente (tabela 5). Embora o NO_2 tenha sido o gás mais abundante na atmosfera (mais de 70% do total), sua velocidade de deposição pode ser até 10 vezes menor que a da amônia, o que justifica a contribuição relativamente baixa desse gás para a deposição seca do Nr. Considerando a deposição seca total encontrada neste estudo e a deposição úmida média obtida por FORTI; BICUDO; BOUROTTE; DE CICCIO *et al.* (2005) no estado de São Paulo, a deposição seca pode representar cerca de 43% da deposição total de Nr inorgânico. OLIVEIRA FIGUEIREDO; COELHO OVALLE; REZENDE e MARTINELLI (2011) encontraram proporção de 45% de

deposição seca para Ribeirão Preto, e resultados de modelagem de VET; ARTZ; CAROU; SHAW *et al.* (2014) mostram que a deposição úmida de Nr em áreas rurais do sul da América do Sul varia entre 4 a 8 kgN ha⁻¹ ano⁻¹, e deposição seca entre 4 a 10 kgN ha⁻¹ ano⁻¹, indicando uma partição de 50% entre eles.

Tabela 5 - Fluxos médios de deposição (kgN ha⁻¹ ano⁻¹) para as regiões Sul (SE), Nordeste (NE) e Oeste (O) do estado de São Paulo. O conjunto de dados foi extraído dos mapas de deposição seca Nr (Fonte: autoria própria).

		NO ₂	NH ₃	HNO ₃	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Nr total dep. seca
SE	Média	5,59	2,11	2,28	0,41	0,53	10,92
	Min	1,17	0,75	0,66	0,10	0,03	3,84
	Max	11,66	6,04	3,71	1,42	2,06	24,73
NE	Média	5,65	1,86	1,72	0,20	0,32	9,75
	Min	1,57	0,71	0,94	0,10	0,10	4,95
	Max	8,51	3,63	2,70	0,62	0,97	16,11
O	Média	2,97	1,56	1,51	0,15	0,17	6,37
	Min	0,52	0,63	0,90	0,08	0,05	3,44
	Max	5,18	4,17	2,47	0,32	0,42	10,43
Estado de São Paulo	Média	4,69	1,83	1,81	0,24	0,33	8,91
	Min	0,52	0,63	0,66	0,08	0,03	3,44
	Max	11,66	6,04	3,71	1,42	2,06	24,73

6.6 Validação cruzada da análise espacial

A validação cruzada (estimativa de exclusão única ou estimativa excluída) calcula o erro usando $n - 1$ das amostras no conjunto de dados e testa na amostra restante. Isso é repetido para todos os n subconjuntos de tamanho $n - 1$ (WEBB, 2002). Foi estimado o erro do método de espacialização para cada concentração de espécies de Nr usada para calcular a deposição espacial. Os resultados da validação cruzada (tabela 6) mostram que o modelo espacial apresenta bom desempenho para representar todas as espécies, exceto para o NH₄⁺ (raiz do erro quadrático médio, REQM > desvio padrão de 0,21). Além disso, o modelo avalia corretamente a variabilidade dos dados (REQM $\cong$ erro padrão médio) e

apresenta uma leve superestimação de concentração (NO_2 , NH_3 , HNO_3) e subestimação (NH_4^+ , NO_3^-) que podem ser consideradas desprezíveis (REQM padronizado perto de 1).

Tabela 6 - Resultados da validação cruzada realizada para o modelo de concerto espacial de Nr. EM = erro médio, REQM = raiz do erro quadrático médio, EP = erro padronizado médio, EPM = erro padrão médio (Fonte: autoria própria).

	EM	EQMR	EP	EQMR normalizada	EPM	n
NO_2	0.21	2.50	0.04	0.80	3.23	50
NH_3	0.00	0.36	0.01	0.82	0.47	12
HNO_3	0.02	0.16	0.10	0.94	0.17	12
NH_4^+	0.02	0.25	0.09	1.15	0.22	12
NO_3^-	0.01	0.09	0.07	1.02	0.08	12

O bom desempenho do modelo para a concentração de NO_2 é explicado pelo maior número de sítios de amostragem. Para as outras espécies Nr, o bom desempenho do modelo é devido aos sítios de amostragem serem representativos de uma área relativamente grande, com ocupação similar do solo e fontes de emissão de Nr para a atmosfera, portanto, as concentrações medidas representam a variabilidade espacial da concentração. Embora o modelo espacial da concentração de NH_4^+ tenha desempenho inferior para representar a variabilidade espacial, a contribuição do NH_4^+ para a deposição total de Nr seco é de apenas 3% (tabela 5). Ainda, os modelos espaciais das concentrações de NO_2 e NH_3 apresentam bons desempenhos (menor erro padronizado médio) e são melhores em comparação com os modelos para as outras espécies de Nr, o que sugere uma boa representatividade do conjunto de dados para calcular a deposição espacial seca de Nr, porque ambas as espécies correspondem a mais de 70% da deposição total seca.

7 CONCLUSÕES

Este estudo fornece uma análise espacial integrada inédita da concentração de Nr e deposição seca usando dados *in situ* coletados no estado de São Paulo e pode contribuir para melhorar as abordagens de modelagem de deposição de Nr. As análises sugerem que, embora a amostragem integrada em longo prazo não possa ser facilmente correlacionada com as condições meteorológicas, a umidade relativa e a alta velocidade do vento são fatores reguladores da concentração de Nr no Estado de São Paulo enquanto que, a precipitação foi importante apenas para a concentração de NO₂. A deposição mostrou-se espacialmente heterogênea, com maior variabilidade na região sudeste do estado, principalmente ligada à área metropolitana do município de São Paulo (uma área com importantes fontes de emissão) e à densa floresta na região Serra do Mar (área de deposição). A deposição seca gasosa representou mais de 90% da deposição seca total e a maior parte está nas formas de NO₂ e NH₃ (52% e 21% da deposição seca total de Nr, respectivamente). Apesar de ser uma estimativa conservadora, a carga de deposição encontrada em fragmentos de Mata Atlântica da região sul do estado (24,8 kgN ha⁻¹ ano⁻¹) é maior que a carga crítica de N (na faixa de 10 a 20 kgN ha⁻¹ ano⁻¹) e pode representar um alto risco para a biodiversidade local.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABER, J. D.; GOODALE, C. L.; OLLINGER, S. V.; SMITH, M.-L. *et al.* Is Nitrogen Deposition Altering the Nitrogen Status of Northeastern Forests? **BioScience**, 53, n. 4, p. 375-389, 2003.

ABROL, Y. P.; ADHYA, T. K.; ANEJA, V. P.; RAGHURAM, N. *et al.* **The Indian Nitrogen Assessment: Sources of Reactive Nitrogen, Environmental and Climate Effects, Management Options, and Policies**. UK: Elsevier, 2017.

ALEBIC-JURETIC, A. Nitrogen Deposition within the Littoral-Highlands County of Croatia Between 1996 and 2008. *In*: SUTTON, M. A.; MASON, K. E., *et al* (Ed.). **Nitrogen Deposition, Critical Loads and Biodiversity**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p. 67-73.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; WIATR, A. G.; MACHADO, C. M. D. *et al.* Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 21, p. 87-97, 2010.

ALLEN, A. G.; MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, 159, n. 5, p. 1190-1197, 2011/05/01/ 2011.

BOBBINK, R.; HICKS, K.; GALLOWAY, J.; SPRANGER, T. *et al.* Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis. **Ecological Applications**, 20, n. 1, p. 30-59, 2010.

BUTLER, T. M.; TARABORRELLI, D.; BRÜHL, C.; FISCHER, H. *et al.* Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESSy chemistry-climate model: lessons from the GABRIEL airborne field campaign. **Atmos. Chem. Phys.**, 8, n. 16, p. 4529-4546, 2008.

BUTTERBACH-BAHL, K.; NEMITZ, E.; ZAEHLE, S.; BILLEN, G. *et al.* Nitrogen as a threat to the European greenhouse balance. *In*: SUTTON, M. A.; HOWARD, C. M., *et al* (Ed.). **The European Nitrogen Assessment**: Cambridge University Press, 2011. cap. 19.

CAPE, J. N.; VAN DER EERDEN, L. J.; SHEPPARD, L. J.; LEITH, I. D. *et al.* Evidence for changing the critical level for ammonia. **Environmental Pollution**, 157, n. 3, p. 1033-1037, 2009/03/01/ 2009.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2018**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo, p. 2014. 2018.

CRISPIM, C. P.; NOGUEIRA, R. F. P.; OMETTO, J. P.; CAMPOS, M. L. A. M. Photo-Fenton approach for the determination of organic nitrogen in rainwater. **Atmospheric Environment**, 191, p. 525-531, 2018/10/01/ 2018.

DENTENER, F.; STEVENSON, D.; ELLINGSEN, K.; VAN NOIJE, T. *et al.* The Global Atmospheric Environment for the Next Generation. **Environmental Science & Technology**, 40, n. 11, p. 3586-3594, 2006/06/01 2006.

DOLLARD, G. J.; ATKINS, D. H. F.; DAVIES, T. J.; HEALY, C. Concentrations and dry deposition velocities of nitric acid. **Nature**, 326, p. 481, 04/08/online 1987.

DUYZER, J. H.; DORSEY, J. R.; GALLAGHER, M. W.; PILEGAARD, K. *et al.* Oxidized nitrogen and ozone interaction with forests. II: Multi-layer process-oriented modelling results and a sensitivity study for Douglas fir. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, 130, n. 600, p. 1957-1971, 2004.

ELSER, M.; EL-HADDAD, I.; MAASIKMETS, M.; BOZZETTI, C. *et al.* High contributions of vehicular emissions to ammonia in three European cities derived from mobile measurements. **Atmospheric Environment**, 175, p. 210-220, 2018/02/01/ 2018.

ERISMAN, J. W. The Nanjing declaration on management of reactive nitrogen. **BioScience**, 2004.

ERISMAN, J. W.; GALLOWAY, J. N.; DISE, N. B.; SUTTON, M. A. *et al.* Nitrogen: too much of a vital resource. **Science Brief. WOW Netherlands, Zeist, The Netherlands**, 2015.

ERISMAN, J. W.; SUTTON, M. A.; GALLOWAY, J.; KLIMONT, Z. *et al.* How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience**, 1, p. 636, 09/28/online 2008.

EUGSTER, W.; HAENI, M. Chapter 3 - Nutrients or Pollutants? Nitrogen Deposition to European Forests. *In*: MATYSSEK, R.; CLARKE, N., *et al* (Ed.). **Developments in Environmental Science**: Elsevier, 2013. v. 13, p. 37-56.

FERM, M. Method for determination of atmospheric ammonia. **Atmospheric Environment (1967)**, 13, n. 10, p. 1385-1393, 1979/01/01/ 1979.

FORTI, M. C.; BICUDO, D. C.; BOUROTTE, C.; DE CICCIO, V. *et al.* Rainfall and throughfall chemistry in the Atlantic Forest: a comparison between urban and natural areas (São Paulo State, Brazil). **Hydrology and Earth System Sciences Discussions**, 9, n. 6, p. 570-585, 2005-12-31 2005.

FORTI, M. C.; CARVALHO, A.; MELFI, A. J.; MONTES, C. R. Deposition Patterns of SO₄²⁻, NO₃⁻ and H⁺ in the Brazilian Territory. *In*: SATAKE, K.; SHINDO, J., *et al* (Ed.). **Acid rain 2000: Proceedings from the 6th International Conference on Acidic Deposition: Looking back to the past and thinking of the future Tsukuba, Japan, 10–16 December 2000 Volume III/III Conference Statement Plenary and Keynote Papers**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2001. p. 1121-1126.

FOWLER, D., Pilegaard, K., Sutton, M. A., Ambus, P. *et al.* Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions **Atmospheric Environment** (1967), 2009.

GALLOWAY, J. N.; ABER, J. D.; ERISMAN, J. W.; SEITZINGER, S. P. *et al.* The Nitrogen Cascade. **BioScience**, 53, n. 4, p. 341-356, 2003.

GALLOWAY, J. N.; DENTENER, F. J.; CAPONE, D. G.; BOYER, E. W. *et al.* Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, 70, n. 2, p. 153-226, Sep 2004. Review.

GALLOWAY, J. N.; TOWNSEND, A. R.; ERISMAN, J. W.; BEKUNDA, M. *et al.* Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. **Science**, 320, n. 5878, p. 889-892, May 2008. Review.

GE, X.; WEXLER, A. S.; CLEGG, S. L. Atmospheric amines – Part I. A review. **Atmospheric Environment**, 45, n. 3, p. 524-546, 2011/01/01/ 2011.

GRIZZETTI, B.; BOURAOUI, F.; ALOE, A. Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. **Global Change Biology**, 18, n. 2, p. 769-782, 2012.

GRUBER, N.; GALLOWAY, J. N. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. **Nature**, 451, n. 7176, p. 293-296, Jan 2008. Article.

IBGE. **Instituto brasileiro de geografia e estatística**. 2018. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao.html>.

JIA, Y.; YU, G.; GAO, Y.; HE, N. *et al.* Global inorganic nitrogen dry deposition inferred from ground- and space-based measurements. **Scientific Reports**, 6, p. 19810, 01/27/online 2016. Article.

KULMALA, M.; PETAJA, T. Geochemistry. Soil nitrites influence atmospheric chemistry. **Science**, 333, n. 6049, p. 1586-1587, Sep 16 2011.

KUROKAWA, J.; OHARA, T.; MORIKAWA, T.; HANAYAMA, S. *et al.* Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000–2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2. **Atmos. Chem. Phys.**, 13, n. 21, p. 11019-11058, 2013.

LIMA, M. A.; LUIZ, A. J. B.; NEVES, M. C. **Gases de efeito estufa da queima de cana-de-açúcar no estado de São Paulo: 1990 a 2015**. Embrapa Meio Ambient. Jaguariúna, p. 34. 2016.

LIU, X.; ZHANG, Y.; HAN, W.; TANG, A. *et al.* Enhanced nitrogen deposition over China. **Nature**, 494, n. 7438, p. 459-462, Feb 28 2013.

LONGO DE FREITAS, K.; FREITAS, S.; ANDREAE, M.; YOKELSON, R. *et al.* **Biomass Burning in Amazonia: Emissions, Long-Range Transport of Smoke and Its Regional and Remote Impacts**. 2009.

MARTINELLI, L. A.; FILOSO, S. Expansion of sugarcane ethanol production in Brazil: Environmental and social challenges. **Ecological Applications**, 18, n. 4, p. 885-898, 2008.

MARTINELLI, L. A.; HOWARTH, R. W.; CUEVAS, E.; FILOSO, S. *et al.* Sources of reactive nitrogen affecting ecosystems in Latin America and the Caribbean: current trends and future perspectives. **Biogeochemistry**, 79, n. 1-2, p. 3-24, May 2006. Article; Proceedings Paper.

MATSON, P.; KATHLEEN, A. L.; HALL, S. J. The Globalization of Nitrogen Deposition: Consequences for Terrestrial Ecosystems. **Ambio**, 31, n. 2, p. 113-119, 2002.

MOHAN, M. An overview of particulate dry deposition: measuring methods, deposition velocity and controlling factors. **International Journal of Environmental Science Technology**, 13, n. 1, p. 387-402, January 01 2016. journal article.

OLIVEIRA FIGUEIREDO, R. d.; COELHO OVALLE, Á. R.; REZENDE, C. E. d.; MARTINELLI, L. A. Carbon and Nitrogen in the Lower Basin of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil: Element fluxes and biogeochemical processes. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, 6, n. 2, 2011.

OPPENHEIMER, C.; TSANEV, V. I.; ALLEN, A. G.; MCGONIGLE, A. J. S. *et al.* NO₂ Emissions from Agricultural Burning in São Paulo, Brazil. **Environmental Science & Technology**, 38, n. 17, p. 4557-4561, 2004/09/01 2004.

PALANDI, J. C., J.R.; Forti, M. SISTEMA DE BOMBEAMENTO DO AMOSTRADOR DELTA – MANUAL DE INSTRUÇÃO E MONTAGEM. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE**, 2017.

PAYNE, R. J.; DISE, N. B.; STEVENS, C. J.; GOWING, D. J. Impact of nitrogen deposition at the species level. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 110, n. 3, p. 984-987, 2013.

ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 108, n. D7, 2003/04/16 2003.

SCHLESINGER, W. H.; BERNHARDT, E. S. Chapter 6 - The Biosphere: Biogeochemical Cycling on Land. *In*: BERNHARDT, W. H. S. S. (Ed.). **Biogeochemistry (Third Edition)**. Boston: Academic Press, 2013. p. 173-231.

SEINFELD, J. H. P., S. N. Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change. **John Wiley & Sons Inc**, 2006.

SPARKS, J. P.; WALKER, J.; TURNIPSEED, A.; GUENTHER, A. Dry nitrogen deposition estimates over a forest experiencing free air CO₂ enrichment. **Global Change Biology**, 14, n. 4, p. 768-781, 2008.

SPRANGER, T.; LORENZ, U.; GREGOR, H.-D. **Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads & levels and air pollution effects, risks and trends**. Berlin: Federal Environmental Agency, 2004.

STEVENS, C. J.; SMART, S.; HENRYS, P.; MASKELL, L. *et al.* **Collation of evidence of nitrogen impacts on vegetation in relation to UK biodiversity objectives**. Joint Nature Conservation Committee, 2011.

SUTTON, M. A.; HOWARD, C. M.; ERISMAN, J. W.; BILLEN, G. *et al.* **The European Nitrogen Assessment**; Cambridge University Press: Cambridge, U.K. Available at: <http://www.nine-esf.org/ENA-Book>. 2011.

SUTTON, M. A.; PLACE, C. J.; EAGER, M.; FOWLER, D. *et al.* Assessment of the magnitude of ammonia emissions in the United Kingdom. **Atmospheric Environment**, 29, n. 12, p. 1393-1411, 1995/06/01/ 1995.

SUTTON, M. A.; SHEPPARD, L. J.; FOWLER, D. Potential for the Further Development and Application of Critical Levels to Assess the Environmental Impacts of Ammonia. In: SUTTON, M. A.; REIS, S., *et al* (Ed.). **Atmospheric Ammonia: Detecting emission changes and environmental impacts**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. p. 41-48.

SUTTON, M. A.; TANG, Y. S.; MINERS, B.; FOWLER, D. A New Diffusion Denuder System for Long-Term, Regional Monitoring of Atmospheric Ammonia and Ammonium. **Water, Air and Soil Pollution: Focus**, 1, n. 5, p. 145-156, September 01 2001. journal article.

TANG, Y. S.; SUTTON, M. A. **Operation Manual for the CEH DELTA System For sampling gaseous NH₃, HNO₃, HONO, SO₂, HCl and aerosol NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺**. Centre for Ecology & Hydrology. Edinburgh, p. 18. 2007.

TOWNSEND, A.; HOWARTH, R. **Fixing the Global Nitrogen Problem**. 2010. 64-71 p.

UNEP. **Frontiers 2018/19 Emerging Issues of Environmental Concern**. Nairobi, Kenya, p. 22. 2019.

VET, R.; ARTZ, R. S.; CAROU, S.; SHAW, M. *et al*. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. **Atmospheric Environment**, 93, p. 3-100, 2014/08/01/ 2014.

WEBB, A. R. **Statistical Pattern Recognition, Second Edition**. 2nd ed. West Sussex, EN: John Wiley & Sons, 2002. 512 p.

WESELY, M. L. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. **Atmospheric Environment (1967)**, 23, n. 6, p. 1293-1304, 1989/01/01/ 1989.

ZERKLE, A. L.; MIKHAIL, S. The geobiological nitrogen cycle: From microbes to the mantle. **Geobiology**, 15, n. 3, p. 343-352, May 2017.

ZHANG, L.; GONG, S.; PADRO, J.; BARRIE, L. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. **Atmospheric Environment**, 35, n. 3, p. 549-560, 2001/01/01/ 2001.