

CAPÍTULO 11

A IMPORTÂNCIA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA SECA COMO FONTE DE NITROGÊNIO E FÓSFORO PARA ECOSISTEMAS LACUSTRES

Gabriel Garcia & Arnaldo Alves Cardoso

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Araraquara, Araraquara, Brasil.
E-mail: gabrielggh@bol.com.br

RESUMO

Ao longo de um processo histórico que abrange desde a gênese das civilizações humanas até o presente, a humanidade cunhou seu desenvolvimento em atividades fundamentais como produção de alimentos e de energia. Paradoxalmente, tais atividades estão relacionadas também às mais profundas alterações dos ciclos biogeoquímicos de elementos macronutrientes, causando, entre outros desdobramentos, contínua multiplicação e magnificação de fontes de nitrogênio e fósforo para águas continentais com grande potencial estressor desses ecossistemas. Neste capítulo, procuramos apresentar aspectos relativos ao papel da deposição atmosférica seca como uma fonte relevante destes nutrientes para ecossistemas lacustres, abordando seus fundamentos, sua relação com atividades antrópicas e suas possíveis consequências para corpos de água continentais. Há ainda relativa escassez de trabalhos científicos e significativas incertezas sobre o tema que, por isso, se apresenta em plena evidência e ascensão por todo o mundo. E em um saldo geral, consideramos que a pesquisa a este respeito não é apenas promissora, mas uma necessidade premente para controle de impactos antropogênicos no ambiente e para aprimoramento de modelos de gerenciamento de recursos hídricos.

1 INTRODUÇÃO

Seja em escala local ou global, recursos hídricos se justificam como um dos temas centrais de possíveis modelos de desenvolvimento sustentável devido a fatores como baixa disponibilidade por distribuição espacial desigual, crescente demanda em seus usos antropogênicos múltiplos e concomitantemente crescente deterioração de sua qualidade. Conseqüentemente, a produção de conhecimento científico nesta grande área é também requisito fundamental a estes modelos e à qualidade de vida da humanidade de um modo geral.^{1,2} A limnologia é o campo da ciência que oferece os fundamentos teóricos e metodológicos concernentes às águas doces continentais, abrangendo em seu escopo desde lagos a rios, riachos, áreas alagáveis e reservatórios, entre outros. Além disso, estudos limnológicos tem vocação multitemática e a compreensão de estrutura e funcionamento destes corpos hídricos pode abranger seus aspectos físicos, químicos e biológicos em distintas escalas, desde moleculares a ecossistêmicas.²

Contemporaneamente e dentro deste amplo contexto, estudos sobre o fenômeno de eutrofização destes ecossistemas têm recebido crescente destaque. O termo trofia deriva do grego antigo, denota conceito de nutrição e é empregado para exprimir sentido de aumento de fertilidade de ecossistemas aquáticos. Logo, eutrofização é um fenômeno associado ao aumento da disponibilidade de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, seguido de aumento de produtividade primária. O avanço deste fenômeno pode provocar uma série de alterações ecológicas indesejáveis que incluem florações de algas nocivas à biota aquática, proliferação e predomínio de produtores primários suspensos na coluna de água, diminuição da penetração de luminosidade na coluna de água, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido e muitas outras.²⁻⁴

Além disso, águas continentais estão normalmente associadas a atividades humanas essenciais como abastecimento para uso doméstico ou industrial e produção de alimentos e de energia elétrica. Assim, a eutrofização destes ecossistemas pode comprometer severamente estas atividades e impor uma série de prejuízos socioeconômicos. Por exemplo, o aumento de matéria orgânica dissolvida em decomposição pode reduzir a eficiência do tratamento de água e assim comprometer sua potabilidade.⁵ Bem como a proliferação de macrófitas aquáticas pode comprometer ou até impedir o correto funcionamento de turbinas de geração de energia elétrica e o uso recreativo de corpos de água.^{6,7} A extensão e a gravidade de todos os prejuízos ambientais e socioeconômicos associados ao fenômeno de eutrofização são argumentos suficientes para colocar esta temática como prioritária em políticas de gerenciamento de recursos hídricos.

Neste sentido, a identificação e quantificação das principais fontes de disponibilização de nutrientes são fundamentais em ações de prevenção, avaliação e mitigação deste fenômeno. A ampla gama de fontes naturais de nutrientes para corpos hídricos continentais usualmente deriva de abrasão geológica em sua bacia de drenagem e de processos biogeoquímicos ocorridos no solo, coluna de água e sedimento. No entanto, atualmente o fator preponderante na indução de eutrofização tem sido a intensificação dos aportes antropogênicos de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, para estes ecossistemas.^{2,8}

Atividades como produção de alimentos e de energia estão paradoxalmente relacionadas tanto ao desenvolvimento humano quanto às mais profundas alterações dos ciclos biogeoquímicos de nitrogênio e fósforo observadas ao longo dos últimos dois séculos.^{9, 10} Há um grande conjunto de fontes antropogênicas de nutrientes decorrentes desta relação como, por exemplo, lançamentos de efluentes domésticos e industriais, remoção de vegetação nativa, perdas de fertilizantes aplicados à produção agrícola e poluição difusa decorrente de urbanização.^{2,8} No entanto, apenas recentemente o papel da atmosfera como uma destas fontes de nutrientes foi reconhecido como relevante e passou a ser investigado mais detalhadamente como tal.^{9, 11} Neste capítulo serão apresentados aspectos relativos ao papel da deposição atmosférica seca de nitrogênio e fósforo como fonte de nutrientes para ecossistemas lacustres: seus fundamentos, sua relação com atividades antrópicas e suas possíveis conseqüências sobre o fenômeno de eutrofização.

1.1 CARÁTER ATMOSFÉRICO DO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO NITROGÊNIO

Embora o nitrogênio gasoso (N=N) seja constituinte majoritário na atmosfera (cerca de 78%) e esta seja sua principal fonte no ambiente, o metabolismo dos vegetais não é capaz de romper a ligação tripla entre os átomos desta molécula. Para assimilação deste nutriente, os vegetais se beneficiam de uma série de reações de oxirredução mediadas por microrganismos que constituem o ciclo biogeoquímico do nitrogênio, no qual ocorre conversão cíclica entre nitrogênio gasoso e compostos reativos de nitrogênio por meio de três etapas: fixação, nitrificação e desnitrificação. Resumidamente, a fixação é a etapa de conversão de nitrogênio gasoso atmosférico ao íon amônio (NH₄⁺), a nitrificação é a conversão do íon amônio produzido pela reação de fixação ao íon nitrato (NO₃⁻) e na desnitrificação o nitrogênio oxidado como nitrato (ou nitrito, NO₂⁻) é convertido novamente a nitrogênio gasoso e emitido para a atmosfera.¹²

Adicionalmente, o nitrogênio é capaz de formar outros compostos gasosos além do N₂, que em situações específicas são produzidos e emitidos para atmosfera da qual compõem apenas porção minoritária, em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb). Óxido nitroso (N₂O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e amônia (NH₃) figuram como os mais relevantes neste contexto, pois se envolvem em diversas reações e fenômenos atmosféricos que afetam diretamente condições essenciais à vida na Terra. Considerando por ora apenas seus processos de emissão, os três óxidos de nitrogênio citados podem ser formados durante a etapa de desnitrificação quando esta ocorre na presença de oxigênio ou de grande excesso dos compostos nitrogenados.^{12, 13} Processos gerais de combustão, principal forma de gerar energia, induzem a reação entre N₂ e O₂ atmosféricos (os dois principais componentes do ar) e formam o gás NO (equação 1). Já a amônia é emitida naturalmente para atmosfera a partir de decomposição biológica de matéria orgânica nitrogenada ou de reações químicas de ácido base envolvendo íon amônio.¹⁴



Agora com relação aos fenômenos ambientais que ocorrem na atmosfera, o óxido nitroso (N₂O) é considerado quimicamente inerte, logo não reage com constituintes atmosféricos ou com a biosfera e seu principal papel no ambiente decorre de interações com energia eletromagnética. Tal qual outros gases como dióxido de carbono (CO₂), oxigênio (O₂), vapor de água (H₂O) e metano (CH₄), o N₂O contribui para o efeito estufa, o mecanismo regulador da temperatura do planeta que mantém condições favoráveis à vida.¹⁵

A presença de NO na atmosfera está sempre associada à presença de NO₂, pois estes estão envolvidos em um grande conjunto de reações fotoquímicas de interconversão entre ambos. Desta forma, por convenção, define-se a soma de suas concentrações como concentração de óxidos nitrogenados (NO_x). Estes gases reagem com muitos componentes da atmosfera e assim possuem distintos papéis ambientais, dos quais destaca-se a formação de ácido nítrico (HNO₃) a partir da reação de NO₂ com radical hidroxila (HO·), exemplificada na equação 2. Este ácido gasoso se deposita com facilidade diretamente sobre as superfícies do solo ou de corpos de água, fenômeno que é um dos principais processos de remoção de nitrogênio da atmosfera e redistribuição deste macronutriente para os ecossistemas terrestres e aquáticos.¹⁴



Outro processo importante de remoção de nitrogênio reativo da atmosfera no qual se envolve o ácido nítrico é a formação de partículas de nitrato de amônio sólido (NH₄NO₃) a partir de sua reação com amônia (equação 3). Esta reação é favorecida porque a amônia é o principal gás com propriedades básicas encontrado na atmosfera.¹⁴ O material sólido formado é um dos componentes do aerossol atmosférico, sua presença está associada à regulação da temperatura do planeta por reflexão de radiação solar incidente e também ao ciclo hidrológico global, já que a partícula de NH₄NO₃ tem propriedades higroscópicas e atua como núcleo de condensação de nuvens.¹⁶ O aerossol atmosférico, contendo a partícula salina (NH₄NO₃), naturalmente sofre deposição para

ecossistemas diversos, seja dissolvido em água de chuva (deposição atmosférica úmida) ou diretamente sobre suas superfícies (deposição atmosférica seca). O mecanismo de remoção do aerossol atmosférico contendo nitrogênio é um dos elos do ciclo biogeoquímico deste elemento e é responsável por disponibilizá-lo a outros ecossistemas.^{14, 17}



Portanto, os compostos reativos de nitrogênio na atmosfera cumprem papel fundamental na regulação de condições de manutenção à vida no planeta, seja por se envolverem em fenômenos físicos ou pela disponibilização de nitrogênio assimilável por organismos vivos a outros ecossistemas após reações químicas diversas. A Figura 1 representa esquematicamente reações e processos envolvidos na conversão cíclica de nitrogênio no ambiente.

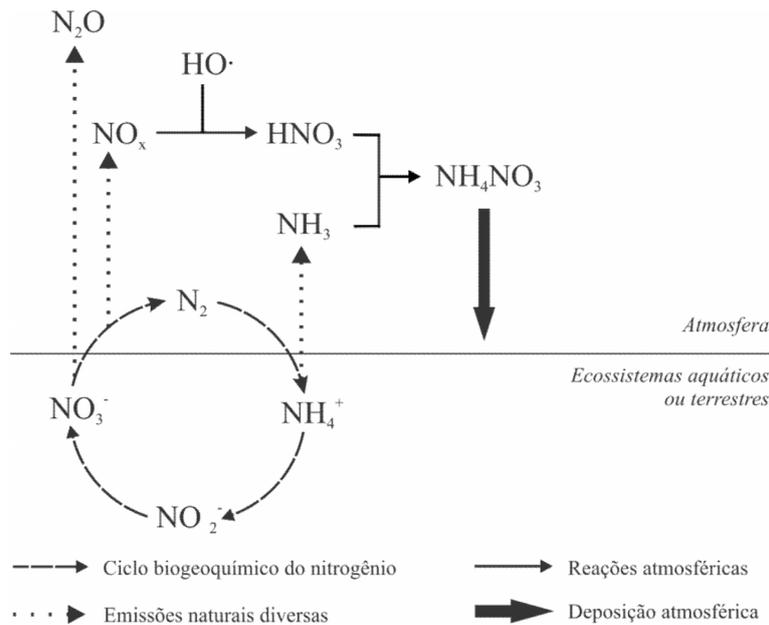


Figura 1: Representação esquemática de reações e processos envolvidos na conversão cíclica do nitrogênio no ambiente.

1.2 CARÁTER ATMOSFÉRICO DO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO FÓSFORO

O principal estoque natural de fósforo é a crosta terrestre, na qual cerca de 95% de todo o fósforo compõem rochas com propriedades de baixa solubilidade em água, sobretudo aquelas compostas pelos minerais de fosfato de cálcio. Entre estes, o mais comum é a apatita cuja fórmula geral é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, sendo que X representa espécies químicas como o flúor (F^-) em minerais de fluorapatita, hidróxido (HO^-) em hidroxiapatita ou cloro (Cl^-) em cloroapatita. A disponibilização deste nutriente para os ecossistemas terrestres e aquáticos depende, portanto, do paulatino intemperismo em escala temporal geológica destes minerais fosfáticos para provocar sua conversão a formas solúveis de fósforo como, por exemplo, ortofosfato (PO_4^{-3}) e fosfatos ácidos (HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$).^{10, 18}

A maior parte dos íons fosfatos solubilizados naturalmente voltam rapidamente a ser imobilizados em formas inorgânicas pouco solúveis, especialmente pela combinação com cátions metálicos componentes no solo, como cálcio (Ca^{+2}), ferro (Fe^{+3}) e alumínio (Al^{+3}). Como consequência, apenas uma ínfima fração do fósforo presente no solo está disponível para organismos vegetais, o que coloca este elemento como limitante de seu crescimento. Nos corpos de água, o destino final da maior porção de fósforo (em compostos pouco solúveis) são os sedimentos tanto de ecossistemas lacustres como dos oceanos, onde formará novamente estoque de rochas fosfáticas. O reinício de todo este processo fecha o ciclo biogeoquímico do fósforo, mas ocorre

apenas quando as rochas fosfáticas sedimentares são novamente expostas ao intemperismo pelos soerguimentos tectônicos, portanto, em uma longa escala temporal da ordem de 10^7 a 10^8 anos.¹⁰

Ao contrário do que ocorre com nitrogênio, o componente gasoso da conversão cíclica de fósforo no ambiente é praticamente desprezível. O único composto volátil formado por este elemento é a fosfina (PH_3), produzida em pequena quantidade e apenas em meios anaeróbios, logo dificilmente pode ser detectada na atmosfera. Apesar disto, a atmosfera também transporta e dispersa o fósforo em quantidade significativa pelos ecossistemas. Parte do processo de intemperismo das rochas ocorre por erosão eólica, o mecanismo natural responsável por emitir partículas contendo fósforo para a atmosfera. Este material pode ter composição variada que usualmente reflete suas fontes de emissão. Em condições naturais há predomínio de emissão de partículas originárias dos processos abrasivos destes minerais, resultando em aerossóis de compostos fosfáticos pouco solúveis. Emissões biogênicas, aerossóis marinhos e queima de biomassa são outros exemplos de fontes de aerossóis atmosféricos contendo fósforo, mas que representam mecanismos de emissão minoritários em relação às fontes minerais. Após emitido, o aerossol contendo fósforo se dispersa a partir da fonte de emissão e posteriormente retorna aos ecossistemas terrestres e aquáticos por deposição atmosférica.^{10, 19} Esquemáticamente a Figura 2 representa os processos envolvidos na conversão cíclica de fósforo no ambiente.

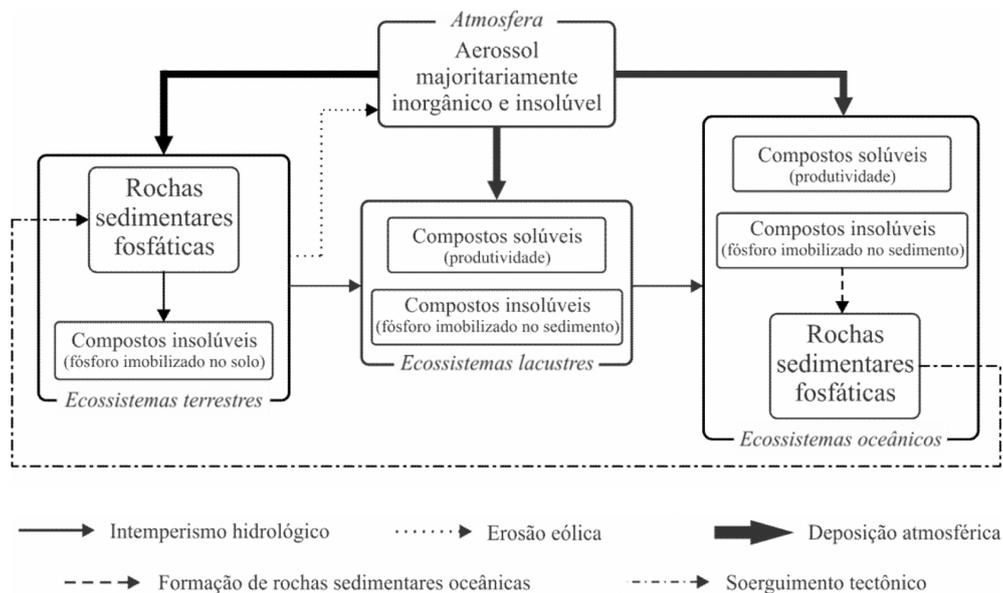


Figura 2: Representação esquemática dos processos envolvidos na conversão cíclica do fósforo no ambiente.

Estes mecanismos naturais colocam a atmosfera como um dos compartimentos ambientais menos relevantes no ciclo biogeoquímico do fósforo. No entanto, de maneira similar ao que ocorre com o nitrogênio, a interferência antrópica persistente nos últimos dois séculos foi suficiente para modificar a relevância proporcional entre os seus mecanismos, de maneira que a contribuição atmosférica não pode ser desprezada. Para compreender o panorama atual desta interferência (tanto em relação ao fósforo quanto ao nitrogênio) é conveniente observá-la sucintamente do ponto de vista da história da humanidade.

2 INTERFERÊNCIA ANTRÓPICA NOS CICLOS BIOGEOQUÍMICOS DE NITROGÊNIO E FÓSFORO

Crescente produção de alimentos, industrialização e urbanização provocaram contínuas mudanças de uso e ocupação do solo pela humanidade ao longo da sua história. Se por um lado elas fundamentaram a ascensão das civilizações, desenvolvimento econômico e crescimento populacional, por outro foram responsáveis por severas alterações dos ciclos biogeoquímicos de

elementos nutrientes, como nitrogênio e fósforo, resultando em excesso de disponibilização dos mesmos para a biosfera do planeta.

Um dos processos que culminaram nesta interferência no ambiente é conhecido como revolução agrária, que teve início há cerca de 10.000 anos a. C. e consistiu na substituição de caça e extrativismo pela domesticação de animais e plantio regular de diferentes culturas vegetais para subsistência alimentar. Estas novas práticas proporcionaram aumento de disponibilidade de alimentos, que passaram a ser produzidos em uma mesma região e assim permitiram o sedentarismo, ou seja, o estabelecimento permanente das comunidades que antes eram nômades. Com o passar do tempo e com o avanço deste processo, as práticas agrícolas se tornaram responsáveis pela ascensão de um modelo de civilização humana que é reproduzido até hoje.^{20, 21}

A partir de então, em vários momentos da história o crescimento populacional exigiu maior produção de alimentos e motivou aprimoramento das práticas agrícolas. Desde a Grécia antiga se conhece a relação entre fertilização do solo e aumento de produtividade, no entanto, somente muitos séculos mais tarde foi possível compreendê-la de fato.²⁰ A partir da década de 1830, estudos conduzidos por Jean-Baptiste Boussingault, John Bennet Lawes e Joseph Henry Gilbert evidenciaram a relação existente entre o teor de nitrogênio e fósforo dos fertilizantes aplicados e o aumento de produtividade em culturas de grãos como trigo e milho. A profusão de conhecimento científico a este respeito continuou e ao final daquele século os ciclos biogeoquímicos destes elementos e sua importância para a agricultura eram plenamente conhecidos.^{10, 20, 21}

Apesar do amplo domínio do conhecimento sobre fertilização e práticas agrícolas, na época o principal mecanismo de fertilização envolvia aplicação de rejeitos vegetais e animais, que apresentavam baixos teores de nitrogênio e fósforo (no máximo 4,0% e 1,5%, respectivamente). Também foram empregadas outras fontes destes nutrientes, como excrementos de aves marinhas, de morcegos (guano) e salitre do Chile, que apresentavam maiores teores de nutrientes, porém ocorriam invariavelmente longe dos centros de produção agrícola. Com isto, dificuldades de exploração e distribuição inviabilizavam a utilização destes recursos para atendimento de demanda mundial a longo prazo. Ao final do século XVIII este conjunto de fatos apontavam para insuficiência de fontes de nutrientes e possível escassez de alimentos em futuro próximo.^{10, 21}

A crise gerada por estas previsões pessimistas motivou a contínua busca por novas fontes de nitrogênio e fósforo para fertilização agrícola. Por volta da metade do século XIX John Bennett Lawes liderou o emprego do tratamento de rochas fosfáticas com ácido sulfúrico para produção de fosfato de cálcio monobásico, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que então era aplicado como fertilizante. A partir de então houve contínua expansão dos processos de extração de minérios fosfáticos e produção de diversas composições de fertilizantes fosforados. Para ilustrar a magnitude desta expansão, estima-se que em 1890 houve produção mundial anual de 1 Mt P para fertilizantes a partir deste processo, já no início do século XXI esta produção foi superior a 140 Mt P.¹⁰

Com relação à disponibilidade de compostos de nitrogênio, Fritz Haber alcançou em 1909 um grande marco da humanidade: a síntese de quantidades significativas de amônia a partir de seus elementos constituintes originalmente apresentados na forma gasosa, nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). O posterior desenvolvimento do processo industrial de produção de amônia em larga escala baseado nesta reação, alcançado por Carl Bosch (processo que ficou conhecido como Haber-Bosch), permitiu o domínio da fixação de nitrogênio atmosférico pelo homem. A partir de então houve também contínua expansão da produção de fertilizantes, principalmente no período posterior à segunda guerra mundial. Por exemplo, a produção anual mundial pelo processo Haber-Bosch foi de 3,7 Mt de nitrogênio na forma de amônia (N-NH_3) em 1950 e de aproximadamente 91 Mt N-NH_3 em 2005.²¹

Em um período inferior a dois séculos, estas inovações possibilitaram produção abundante dos fertilizantes que antes eram insuficientes, o que fundamentou uma profunda revolução nas práticas agrícolas e permitiu aumento substancial de produtividade. Por exemplo, a produção de milho nos Estados Unidos da América aumentou de 1,6 t/ha em 1900 para 8,5 t/ha nos anos 2000, e na cultura de arroz no Japão de 2,2 t/ha no início do século XX a 6,5 t/ha na década de 1980, entre muitos outros casos semelhantes.^{21, 22} Como resultado deste intenso desenvolvimento, observou-se

efeito direto sobre a população mundial, que ao longo deste mesmo período apresentou tendência similar de crescimento demográfico e saltou de pouco menos de 2 bilhões de habitantes em 1920 para mais de 7 bilhões atualmente. Não obstante, estima-se que sem a abundante adição de fertilizantes na agricultura seria impossível produzir alimento suficiente para manter a dieta de 45% população mundial.²¹

Em contrapartida a estes evidentes avanços na produção de alimentos, alguns impactos ambientais observados atualmente sobre ecossistemas lacustres são resultantes deste modelo de agricultura e estão intimamente relacionados com a eficiência da absorção do fertilizante, definida como a proporção percentual entre o nutriente de fato assimilado pela cultura agrícola e o total adicionado como fertilizante ao solo. Com relação aos fertilizantes fosforados, estima-se que a eficiência média global esteja em torno de 45%, embora valores de até 90% possam ser obtidos dependendo do manejo desta prática. O fósforo não assimilado permanece imobilizado no solo formando compostos pouco solúveis com espécies químicas de ferro, alumínio, cálcio e magnésio, entre outras. Apenas aproximadamente 2% deste fósforo imobilizado pode ser ressolubilizado e alcançar os copos hídricos continentais por lixiviação, situação na qual é rapidamente absorvido por produtores primários. A maior parte do fósforo imobilizado alcança os corpos hídricos por processos de erosão do solo e passa a constituir os sedimentos destes ecossistemas.¹⁰

Com relação ao nitrogênio, seus valores de eficiência de fertilização na agricultura são comparáveis aos do fósforo, porém, também em comparação a este nutriente, há uma dispersão maior de compostos nitrogenados pelos compartimentos ambientais devido às suas propriedades químicas (como solubilidade e volatilidade).^{9, 21, 23} De maneira geral, estima-se que a assimilação do nitrogênio adicionado às culturas de grãos (como milho, trigo e arroz) seja raramente superior a 50%. Em estudos Europeus foram observadas eficiências entre 38 e 44%, enquanto que na China foram reportadas eficiências que variam da ordem de 10 a 80%, com média estimada em 29%.^{21, 24-26} Fenômeno semelhante acontece na produção de alimentos de origem animal, que apresenta eficiência média de 16%, variando de 10 a 40% dependendo do tipo de produção ou forma de manejo.⁹

A maior parte do fertilizante nitrogenado aplicado não é assimilada pelas culturas agrícolas devido à ubiquidade das conversões biogeoquímicas naturais de seu ciclo, mostradas anteriormente, se dispersando de diferentes maneiras pelo ambiente. As espécies iônicas de nitrogênio (NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^-) são muito solúveis em água e tem como destino final águas superficiais e subterrâneas em decorrência de processos de lixiviação do solo. Já os compostos gasosos de nitrogênio reativo (NO , NO_2 e NH_3) são produzidos, emitidos para atmosfera e posteriormente se envolvem em reações atmosféricas como já discutido, tendo como conseqüências formação de aerossóis e deposição atmosférica sobre ecossistemas aquáticos e terrestres.^{21, 27, 28}

Em síntese, a utilização abundante de fertilizantes na produção de alimentos resultou numa condição de produtividade elevada e foi um evidente benefício para a humanidade, mas esta agora ficou dependente desta condição, cuja conseqüência é a disponibilização excessiva de nitrogênio e fósforo para o ambiente. Esta mesma síntese histórica da produção de alimentos pode ser traçada para o conjunto de atividades humanas decorrentes da revolução industrial, ocorridas paralelamente ao desenvolvimento agrícola dos séculos XIX e XX. Ao longo dos últimos 200 anos, os processos de industrialização e urbanização estabeleceram um modelo de desenvolvimento econômico ainda em vigência e do qual dependem as relações políticas e socioeconômicas de toda humanidade. Por outro lado, também contribuíram para maior disponibilização de nitrogênio e fósforo no ambiente devido a multiplicação de fontes pontuais destes nutrientes em efluentes domésticos e industriais, bem como devido à intensificação da produção de energia por combustão para diversos setores econômicos.^{6, 29}

Produção de energia está diretamente ligada a processos de combustão, geralmente proveniente de combustíveis fósseis como carvão e derivados de petróleo. Estes últimos são utilizados como combustíveis nos meios de transporte enquanto que o carvão utilizado na geração de energia elétrica. Nos Estados Unidos, o maior consumidor de energia do mundo, a queima anual de combustíveis fósseis em 2010 representou aproximadamente 82% das fontes para produção de

energia no país. Além disso, os setores de produção de energia elétrica, de atividades industriais e transportes foram responsáveis por 88,3% do consumo de energia, sendo que em todos eles estão envolvidos processos de combustão.²⁹

Em face da importância atual da produção de energia por combustão é importante destacar dois aspectos relacionados à consequente dispersão de nutrientes: primeiro, os combustíveis possuem contaminantes contendo nitrogênio e fósforo, que durante a combustão são convertidos a NO gasoso e ao íon PO_4^{3-} agregado ao material particulado. Estes são emitidos para a atmosfera e acabam se depositando posteriormente sobre ecossistemas terrestres e aquáticos. Segundo (e mais importante), a indução da reação de combustão ocorre necessariamente com o uso de ar atmosférico, composto principalmente de N_2 e oxigênio (O_2). O calor resultante da combustão promove uma reação secundária entre ambos com produção de NO (pela equação 1), que posteriormente se envolve nos fenômenos atmosféricos naturais já descritos e também têm como última consequência a deposição atmosférica de compostos de nitrogênio. Este é um processo de fixação de nitrogênio não intencional que se torna significativo para o ambiente devido à relevância e magnitude dos processos de combustão ocorridos em atividades antrópicas.

Em linhas gerais finais, pode-se observar que as mais significativas atividades antrópicas acionam uma sequência causal de eventos cujo resultado final é a disponibilização excessiva de nitrogênio e fósforo para ecossistemas aquáticos, na qual o importante papel da deposição atmosférica precisa ser destacado.⁹

Com relação ao fósforo, estima-se que no início do século XIX as atividades antrópicas somadas introduziam anualmente no ambiente 1,5 Mt P. Dois séculos depois, esta introdução antropogênica foi estimada em 33 Mt P anuais, das quais considera-se que 75% originaram-se a partir de processos de erosão e lixiviação associados aos usos múltiplos do solo e cerca de 1%, decorrem de deposição atmosférica associadas a processos de combustão.¹⁰

Com relação ao nitrogênio, no início do século XXI todas as atividades antrópicas juntas foram responsáveis pela introdução de 187 Mt de nitrogênio no ambiente, que representa um aumento maior que um fator de 12 em comparação à introdução de 15 Mt de nitrogênio por atividades antrópicas em 1860, período anterior à industrialização intensa e à utilização de fertilizantes nitrogenados sintéticos.²² Neste mesmo período, as emissões anuais de NO_x passaram de 2,6 para 36,2 Mt, as emissões de NH_3 aumentaram de 7,3 para 47,2 Mt e as emissões de N_2O aumentaram de 1,4 para 4,6 Mt.²⁸ Consequentemente, esta mesma tendência foi observada para deposição atmosférica anual de nitrogênio, que no período pré-industrial (1860) variava entre 100 e 250 mg m^{-2} na maior parte do mundo, inclusive em regiões de produção agrícola como a centro-sul brasileira, e variava entre 750 e 1000 mg m^{-2} somente em regiões produtoras no sudeste Indiano, representando o maior valor de deposição mundial para aquele período. No final do século XX, período entre 1990 e 2000, os valores estimados de deposição foram em torno de 250 a 500 mg m^{-2} em áreas não agrícolas, enquanto que nas áreas produtoras, incluindo grande parte do território das Américas do Norte e do Sul, da Europa e do Sudeste Asiático abrangendo Índia e China, a deposição atmosférica atingiu valores em torno de 2000 mg m^{-2} .²⁸ Por isso, quantificar e monitorar a deposição atmosférica seca de nutrientes é uma necessidade cada vez mais premente em contextos de estresse trófico de ambientes aquáticos.

3 PANORAMA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA SECA: CONCEITOS, METODOLOGIAS E RESULTADOS

Deposição atmosférica seca pode ser definida como o transporte de gases e partículas da atmosfera para superfícies diversas na ausência de precipitação (chuva). Todos os mecanismos físicos e químicos inerentes a este fenômeno o conferem particular complexidade, logo, é usual adotar modelos conceituais e matemáticos que simplifiquem sua compreensão e permitam abordagens práticas para sua quantificação.

Conceitualmente, pode-se caracterizar a deposição atmosférica seca como uma sequência de três processos principais. Inicialmente, ocorre o transporte turbulento de gases e partículas da

atmosfera até a fina camada de ar estático imediatamente superior à superfície sobre a qual há deposição (também denominada sub camada quase-laminar); posteriormente, nesta fina camada de ar ocorre transporte por difusão até à superfície e o último processo é a captação pela superfície por adsorção, absorção, impactação ou interceptação.³⁰ Esta complexidade evidencia que a deposição atmosférica está sujeita à influência de muitos fatores, como velocidade e direção do vento, pressão e temperatura atmosféricas, umidade relativa do ar, características químicas e físicas de partículas e gases (como reatividade e solubilidade em água) além das características das superfícies sobre as quais há deposição, como área superficial por exemplo.^{30, 31}

A representação deste processo por equações permite quantificar a deposição seca e o modelo universalmente adotado com este objetivo estabelece uma relação matemática descrita pela equação 4. Neste modelo, considera-se o fluxo (F_x) de deposição de determinada espécie gasosa, ou particulada, como diretamente proporcional à sua concentração na atmosfera (C_x) a uma determinada altura da superfície sobre a qual se busca conhecer a deposição, e para isso emprega-se uma constante de proporcionalidade definida como velocidade de deposição (V_d). Embora a principal conveniência deste modelo matemático seja a representação de toda a complexidade conceitual dos processos envolvidos na deposição seca em uma única variável (velocidade de deposição), tal complexidade acaba tornando-a difícil de se determinar fidedignamente.³⁰

$$F_x = V_d C_x \quad \text{(Equação 4)}$$

Não obstante, a quantificação da deposição seca pode ser uma tarefa essencialmente desafiadora e sujeita a significativas margens de incerteza.³⁰ Há vários métodos analíticos empregados com este objetivo que podem ser divididos entre diretos e indiretos. Nos primeiros, há estudos que quantificam os fluxos de deposição de gases e partículas pela coleta de material previamente depositado sobre superfícies expostas livremente à atmosfera, sejam naturais (como vegetações) ou estranhas aos ecossistemas estudados, como anteparos plásticos ou celulósicos.^{32, 33} Há também métodos diretos que utilizam câmaras de deposição, dentro das quais podem-se controlar as condições intervenientes mais críticas em cada contexto e assim quantificar os fluxos das espécies de interesse.^{34, 35} Por fim, um dos métodos diretos mais comuns, denominado correlação de vórtex (traduzido pelos autores a partir de “eddy correlation”), utiliza medidas em tempo real de fluxos de ar ascendentes e descendentes em determinada região da atmosfera para quantificar a deposição sobre superfícies, normalmente utilizando também dados de concentrações das partículas ou gases de interesse.^{36, 37}

Já os métodos indiretos quantificam variáveis secundárias e partir delas estabelecem correlações com os fluxos de deposição de material. A quantificação inferencial da deposição seca, um dos métodos indiretos mais comuns, se fundamenta na aplicação direta da equação 4 e envolve determinações experimentais de concentrações de gases e partículas de interesse e aplicação de velocidades de deposição consideradas adequadas para o contexto de cada estudo.^{30, 31, 38} Podem-se determinar velocidades de deposição utilizando a equação 4 desde que as outras duas variáveis sejam conhecidas³⁹ ou por aplicação de outro modelo conceitual, que interpreta a velocidade de deposição de maneira análoga a um circuito elétrico com três resistências em série, referentes aos três processos que constituem o fenômeno de deposição seca.^{30, 31} Desta forma, considera-se que a velocidade de deposição é inversamente proporcional à resistência total, ou seja, à soma de três termos matemáticos que descrevem aqueles processos, como mostra a equação 5.

$$V_d = 1 / (R_a + R_b + R_c) \quad \text{(Equação 5)}$$

O primeiro termo, R_a , refere-se à resistência aerodinâmica imposta pelo transporte turbulento. Considera-se que transferências turbulentas de momento e calor ocorram por mecanismos similares ao transporte turbulento de gases e partículas, portanto, expressões matemáticas que descrevam algum destes fenômenos podem ser empregadas para estimar o termo R_a no cálculo da velocidade de deposição. R_b refere-se à resistência do transporte difusivo que ocorre na camada quase-laminar e pode ser expresso matematicamente pelas equações de difusão molecular (para gases) e

Browniana (para partículas). O último termo, R_c , refere-se à resistência associada à superfície sobre a qual há deposição. Tratando-se de superfície aquosa, a deposição de gases depende majoritariamente de sua solubilidade e a transferência de massa na interface ar-água respeita relações de equilíbrio modeladas matematicamente pela lei de Henry. Gases com baixa solubilidade em água tem R_c dominante em relação aos outros termos da velocidade de deposição, já gases muito solúveis tem valores baixos de R_c . Com relação a partículas, considera-se que sobre superfícies aquosas haja eficiência plena de deposição, logo seu termo R_c pode ser desprezado ao se calcular velocidades de deposição.^{30, 38}

Assim, as velocidades de deposição de gases sobre superfícies aquosas normalmente dependem de coeficientes de difusividade, além da solubilidade do gás em água. Já com relação às partículas, as velocidades de deposição sofrem maior influência de suas dimensões e densidades, além de outros parâmetros meteorológicos. Diversos estudos se dedicam somente à parameterização destes cálculos para encontrar velocidades de deposição fidedignas, assim a maioria dos estudos de quantificação de deposição seca adota as parameterizações disponíveis mais convenientes a seu contexto ou realiza pequenas adaptações aos cálculos já publicados.⁴⁰⁻⁴³

O processo de intensificação generalizada da poluição antropogênica difusa descrito anteriormente tem colocado a deposição atmosférica como mais uma importante fonte de nutrientes para ecossistemas aquáticos, tema que se encontra em ascendente evidência. Embora se considere historicamente que o principal aporte atmosférico de nutrientes seja por precipitação (deposição úmida), estudos recentes em águas costeiras observaram deposição atmosférica seca significativa de nitrogênio e fósforo, desde valores equivalentes à 11% do aporte atmosférico por precipitação^{44, 45} até valores 2,3 vezes superiores à deposição por precipitação.⁴⁶⁻⁴⁸ Ainda com relação às águas costeiras, observou-se que a atmosfera pode ser responsável por até 56% do aporte total de nitrogênio, mesmo quando comparada com aporte a partir dos rios.^{11, 46} Bem como, a deposição atmosférica (especialmente de nitrogênio) pode ser responsável por até 28% do aumento de produtividade primária.⁴⁸⁻⁵⁰

Comparativamente, as informações sobre o papel da deposição de nitrogênio atmosférico sobre águas continentais são menos abundantes, no entanto, já foram observadas circunstâncias bastante semelhantes, como deposição seca de nitrogênio e fósforo com valores de 1,9 a 6,1 vezes superiores à deposição úmida, que representou até 22% do aporte total de nitrogênio para estes ecossistemas e que foi considerada como uma das principais fontes de nutrientes associadas à floração de cianobactérias.^{47, 51, 52} A Tabela 1 sumariza estas observações relevantes da literatura sobre deposição atmosférica seca e ecossistemas aquáticos, tanto sobre águas costeiras como continentais.

4 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA SECA NO INTERIOR PAULISTA

Apesar de sua evidente relevância e atualidade, de imediato é preciso destacar que no Brasil a produção científica sobre deposição atmosférica seca sobre ecossistemas aquáticos associada à interferência antrópica nos ciclos biogeoquímicos de nitrogênio e fósforo é ainda recente, logo, carente de informações que possam melhorar o entendimento sobre a disponibilidade de macronutrientes no ambiente. O Estado de São Paulo traz em si um complexo contexto socioambiental, que por um lado o atribui papel econômico muito importante em abrangência nacional, mas por outro também dialoga com os pilares deste relevante tema, já abordados previamente no texto: intensos processos de industrialização, urbanização e produção agrícola altamente dependente de energia e insumos agrícolas.

Entre os exemplos mais representativos pode-se citar o setor petrolífero. As refinarias paulistas produziram em 2011 o equivalente a 44% da capacidade de produção total do país, impulsionadas basicamente pelo mercado interno, no qual o Estado de São Paulo representa 25% do consumo nacional de combustíveis derivados do petróleo e 31% de gás natural.⁵⁴ Também de maneira significativa, o agronegócio paulista foi responsável pela exportação de 23% do total nacional de exportações deste setor, somando mais de US\$ 23 bilhões de dólares.⁵⁵ Os principais

destaques são as produções de suco de laranja, de carne bovina e de derivados da cana de açúcar, sendo que os dois primeiros exemplos representam respectivamente 95 e 40% da exportação nacional. Já a cana de açúcar pode ser considerada a principal cultura agrícola do estado de São Paulo, sendo cultivada em 5 milhões de hectares distribuídos por grande parte de seu território, principalmente nas regiões centro-norte. Desta forma, no ano de 2011 a indústria sucroalcooleira paulista foi responsável por 58% e 81% da exportação nacional de açúcar e etanol, respectivamente, com um montante de venda de US\$ 10 bilhões de dólares.^{54, 56}

Tabela 1: Panorama da deposição atmosférica seca de nitrogênio e fósforo sobre ecossistemas aquáticos, tanto águas costeiras como continentais: valores observados, métodos analíticos e relevância ambiental

Ecossistema estudado	Deposição atmosférica seca ($\text{mg m}^{-2} \text{ano}^{-1}$)		Método analítico	Relevância ambiental da deposição seca
	Nitrogênio	Fósforo		
Mar Mediterrâneo ^{48, 50}	572	-	Indireto: Quantificação inferencial	Deposição seca foi 2,3 vezes superior à deposição úmida de N e representa 39% da carga total de N. Responsável por até 28% do aumento de produtividade primária no ecossistema estudado, especialmente durante estratificação térmica da coluna de água.
Baía de Tampa (EUA) ⁴⁶	612	-	Direto: Correlação de vórtex	Deposição seca foi equivalente a 56% da deposição atmosférica total.
Baía de Bengal (Índia) ⁵³	374	21	Indireto: Quantificação inferencial	Deposição seca foi equivalente a até 82% da do aporte de nutrientes pelos rios e responsável por até 25% da produtividade primária do ecossistema estudado.
Mar Amarelo (China) ⁴⁵	546	-	Indireto: Quantificação inferencial	Deposição seca foi equivalente a 11% da deposição úmida e responsável por até 6% da produtividade primária do ecossistema estudado.
Bacia de drenagem (Singapura) ⁴⁴	586	140	Indireto: Quantificação inferencial	Deposição seca foi equivalente 33% da deposição úmida de N e foi 2,7 superior à deposição úmida de P.
Lago Tahoe (EUA) ⁴⁷	345	4	Direto: Correlação de vórtex	Deposição seca foi 1,9 e 3,1 vezes superior à deposição úmida de N e P, respectivamente.
Águas continentais, Flórida (EUA) ⁵¹	744	-	Indireto: Quantificação inferencial	Deposição seca foi até 6,1 vezes superior à deposição atmosférica úmida e 22% da carga total de N para águas continentais.
Lago Taihu (China) ⁵²	1020	43	Direto: Deposição sobre anteparo	Deposição seca foi equivalente a 34% e 100% da deposição úmida de N e P, respectivamente. Considerada uma das principais fontes associadas à floração de cianobactérias no ecossistema estudado.

Apesar do benefício econômico indiscutível destes setores de produção, suas atividades estão diretamente associadas à introdução de compostos de nitrogênio e fósforo no ambiente pelos mecanismos discutidos anteriormente, como processos de combustão, intensificação de erosão do solo por remoção de vegetação nativa, adição de fertilizantes às culturas agrícolas e rejeitos de produções agropecuárias. Neste cenário, o caso específico da cana de açúcar se mostra entre os mais preocupantes e não apenas pela abrangência territorial de seu cultivo. Um dos motivos de preocupação é que os produtos finais da indústria sucroalcooleira (açúcar e etanol) são compostos apenas pelos elementos carbono, oxigênio e hidrogênio. Isto significa que todos os outros nutrientes necessários ao crescimento vegetal são eliminados em algum momento do processo produtivo.⁵⁷ Outro ponto preocupante é sua relação com a poluição atmosférica, um tema que sofre influência tanto de condições climáticas da região produtora quanto das práticas agrícolas.

As principais regiões de produção canieira no estado apresentam clima tropical úmido ou temperado úmido, definidos como Aw e Cwa pela classificação climática de Köppen, que apresentam verão quente e chuvoso (de novembro a março) e uma estação seca de inverno (de abril a setembro).⁵⁸ A colheita da cana de açúcar ocorre no período de maio a novembro, portanto coincidente com a estação seca. Embora possa ocorrer de maneira mecanizada, a colheita manual

sempre foi predominante e neste processo é recorrentemente praticada a queima da palha da cana para promovê-lo maior segurança e eficiência. A queima de biomassa causa emissão de gases e partículas de composição variada, que conseqüentemente participam de processos atmosféricos e podem impactar tanto os ecossistemas de distintas maneiras, como uma série de aspectos em saúde pública.⁵⁹⁻⁶⁴

A constatação destes impactos motivou o decreto da lei estadual nº 11.241 em 2002, que dispõem sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar aplicada com objetivo de facilitação do corte. Nela, fica estabelecido que a queima deverá ser reduzida gradualmente, em termos percentuais em relação à área de cultivo, até ser totalmente eliminada em 2021 em áreas mecanizáveis e em 2031 em áreas não mecanizáveis.⁶⁵ Posteriormente a UNICA, representando a indústria paulista produtora de açúcar e etanol, e o Governo do Estado de São Paulo assinaram em 2007 protocolo no qual é antecipada para 2014 a eliminação da queima em áreas mecanizáveis e em 2017 para outras áreas. Segundo dados publicados pelo governo do estado, entre os anos de 2007 e 2010 houve um aumento da contribuição da colheita mecanizada de cana de açúcar, que passou de 34% para 56% da área colhida o que teria contribuído para redução das queimadas.⁴⁵ Entretanto, dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) mostram que o número total de focos de incêndio no estado de São Paulo, que são majoritariamente influenciados por queima na colheita da cana de açúcar, não obedecem igual tendência. Entre 2002 (ano do decreto estadual) e 2012, o número de focos de incêndio apresentou incremento de aproximadamente 70%, passando de 12407 para 21039 focos identificados.⁶⁵

A queima de biomassa, principalmente associada à colheita de cana de açúcar nos meses mais secos do ano, é ainda uma questão atual e ocorre com grande intensidade no estado de São Paulo. Logo, com intensidade proporcional também ocorrem suas implicações ambientais, das quais se ressalta a interferência na distribuição de nitrogênio e fósforo nesta região.

Estudos desenvolvidos na região agrícola central do estado de São Paulo mostraram associações significativas entre queima de biomassa e emissão de compostos de nitrogênio reativo para a atmosfera. Em 2003, estimava-se que esta fonte era responsável por emissão anual superior a 45 mil toneladas de nitrogênio na forma de NO_x , o que representava, na época, aproximadamente 30% do fertilizante aplicado anualmente à cultura canavieira.⁶⁷ Posteriormente, em 2008, foram analisados também dados de emissão de nitrogênio reativo gasoso como gás NH_3 e na forma de material particulado como NH_4^+ e NO_3^- . Como resultado, observou-se emissão de 57 mil toneladas de nitrogênio reativo total para a atmosfera, o que representava aproximadamente 35% do fertilizante adicionado.⁶⁸

Como descrito anteriormente, uma vez emitidos para a atmosfera, os compostos reativos de nitrogênio participam de várias reações químicas cujo resultado final é redistribuição do nitrogênio para os ecossistemas terrestres e aquáticos por deposição.⁹ Estima-se que, em 2010, o fluxo de deposição atmosférica seca de nitrogênio (NO_3^- e NH_4^+ em aerossol) para corpos de água tenha sido $112 \text{ mg N m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, o que representa um aumento de 12,2 vezes em relação a um período pré-industrial. Neste mesmo estudo, verificou-se que a deposição atmosférica seca anual de fósforo solúvel (PO_4^{3-}) para os ecossistemas aquáticos nesta região foi em torno de $8 \text{ mg P m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, o que considerou-se valor 6,2 vezes superior à deposição estimada para o período pré-industrial nesta região.⁶⁹

Posteriormente, em outro estudo abrangendo seis cidades do estado, a deposição atmosférica seca de nitrogênio para corpos de água superficiais foi estimada em aproximadamente $170 \text{ mg N m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, levando em consideração espécies gasosas (HNO_3 , NO_2 e NH_3) e particuladas (NO_3^- e NH_4^+), sendo que ao longo do período de estiagem, de abril a setembro, a deposição seca foi preponderante no aporte atmosférico deste nutriente.⁶⁹ Tais níveis de deposição concordam com estudos realizados até os anos 2000 na bacia de drenagem do rio Piracicaba, onde a deposição seca foi responsável por até 10% da carga total de nitrogênio para corpos de água superficiais.⁷¹

Por fim, pode-se afirmar que no estado de São Paulo, e possivelmente em diversas outras regiões brasileiras com desenvolvimento socioeconômico semelhante, a deposição atmosférica seca está em consonância com observações de outras partes do mundo e pode representar fonte relevante

de nutrientes para águas continentais. A despeito disso, as reais magnitude e extensão dos efeitos desta fonte sobre os ecossistemas aquáticos são ainda incógnitas, logo, são também temas promissores para a pesquisa brasileira.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como resultado do processo histórico descrito neste capítulo, a interferência antrópica nos ciclos biogeoquímicos de nitrogênio e fósforo exibe um inerente viés de irreversibilidade, pois todos os seus componentes antrópicos de uso e ocupação do solo são mantenedores do modelo vigente de civilização. Neste atual cenário mundial, há contínua magnificação de fontes de nutrientes para águas continentais, acarretando grande potencial estressor desses ecossistemas e a deposição atmosférica seca pode ter papel relevante nestes processos. Há ainda relativa escassez de trabalhos científicos e significativas incertezas sobre o tema, portanto, em um saldo geral destes argumentos, a continuidade de pesquisas a este respeito não é apenas promissora, mas uma necessidade premente para controle de impactos antropogênicos no ambiente.

Além disso, nos exemplos citados neste capítulo, tal relevância da deposição seca decorre claramente de sua intensificação ao redor do mundo, mas não apenas disso. Usualmente há também convergência de outras condições que, em um efeito gangorra, atenuam a influência de outras fontes e contribuem para amplificar a contribuição relativa da atmosfera. Entre estas condições estão aspectos climáticos (como regime pluviométrico), características hidrológicas do ecossistema estudado (como área superficial, profundidade, tempo de residência e ocorrência de estratificação térmica) e mitigação de outras fontes, aspecto no qual reside um importante motivo de preocupação.

O gerenciamento ideal de recursos hídricos deve necessariamente passar por atenuação de todas as fontes de poluição. Fontes pontuais, como efluentes domésticos e industriais, normalmente representam os principais vetores antrópicos de disponibilização de nutrientes para corpos hídricos próximos a regiões metropolitanas e são, em teoria, mais facilmente manejáveis em comparação com fontes difusas, como as cargas atmosféricas. Neste sentido, embora o controle da poluição pontual seja evidentemente benéfico, por outro lado este pode magnificar a importância de fontes difusas, como a atmosfera, pelo efeito gangorra. Com a contínua intensificação da deposição atmosférica (seca e úmida), em futuro próximo este fenômeno poderia colocar fontes difusas como principais agentes estressores destes ecossistemas, o que resultaria em substancial imprevisibilidade das suas consequências devido ao ainda limitado conhecimento científico sobre o tema. Finalmente, todos estes são argumentos alarmantes que enfatizam definitivamente a importância de estudos sobre aportes atmosféricos de nutrientes para ecossistemas lacustres.

REFERÊNCIAS

- 1 TUNDISI, J. G. Recursos hídricos. **Multiciência**, v. 1, p.1-15, out. 2003.
- 2 POMPÊO, M. L. M. Limnologia: o estudo das águas continentais. **Saneas**, v. 40, p. 5-9, mar. 2011.
- 3 ESTEVES, F. de A.; MEIRELLES-PAREIRA, F. Eutrofização artificial. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 27, p. 625-656.
- 4 ESTEVES, F. de A.; SUZUKI, M. S. Comunidade fitoplanctônica. In: ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. Cap. 21, p. 375-446.
- 5 HETTELINGH, J. P. et al. Assessing interim objectives for acidification, eutrophication and ground-level ozone of the EU National Emissions Ceilings Directive with 2001 and 2012 Knowledge. **Atmospheric Environment**, v. 75, p. 129-140, Aug. 2013.
- 6 SMIL, V. World history and energy. In: CLEVELAND, C. J. (Ed.). **Encyclopedia of energy**. New York: Elsevier, 2004. v. 6, p. 549-561.

- 7 KOSTEN, S. et al. Lake and watershed characteristics rather than climate influence nutrient limitation in shallow lakes. **Ecological Applications**, v. 19, n. 7, p. 1791-1804, Oct. 2009.
- 8 SMITH, V. H. Eutrophication. In: LIKENS, G. E. (Ed.). **Encyclopedia of inland waters**. New York: Elsevier, 2009. p. 61-73.
- 9 GALLOWAY, J. N. et al. The nitrogen cascade. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 341-356, Apr. 2003.
- 10 SMIL, V. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. **Annu. Rev. Energy Environ.**, v. 25, p. 53-88, 2000.
- 11 PELLEY, J. Is coastal eutrophication out of control? **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, n. 19, p. 462A-466A, Oct. 1998.
- 12 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 402-404.
- 13 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 160-165.
- 14 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and application**. San Diego: Academic Press, 2000. p. 264-293.
- 15 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and application**. San Diego: Academic Press, 2000. p. 770-780.
- 16 McMURRY, P. H. A review of atmospheric aerosol measurements. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 12/14, p. 1959-1999, 2000.
- 17 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 338-346.
- 18 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 35.
- 19 MAHOWALD, N. et al. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 22, n. 4, p. 1-19, Dec. 2008.
- 20 STANDAGE, T. **Uma história comestível da humanidade**. São Paulo: Zahar, 2010. p. 276.
- 21 SMIL, V. Nitrogen cycle and world food production. **World Agriculture**, v. 2, n. 1, p. 9-13, July 2011.
- 22 GALLOWAY, J. N. et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions and potential solutions. **Science**, v. 320, n. 5878, p. 889-892, May 2008.
- 23 ROCKSTRÖM, J. et al. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 24, p. 472-475, Sept. 2009.
- 24 ONEMA, O. et al. Integrated assessment of promising measures to decrease nitrogen losses from agriculture in EU-27. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 133, n. 3, p. 280-288, Oct. 2009.
- 25 XIANG, Y. et al. Recent advances on the technologies to increase fertilizer use efficiency. **Agricultural Sciences in China**, v. 7, n. 4, p. 469-470, Apr. 2008.
- 26 FAN, M. et al. Nitrogen input, 15N balance and mineral N dynamics in a rice-wheat rotation in southwest China. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 79, n. 3, p. 255-265, Nov. 2007.
- 27 ANEJA, V. P. et al. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 11, p. 1903-1911, Apr. 2001.
- 28 GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles: past, present and future. **Biogeochemistry**, v. 70, n. 2, p. 153-226, Sept. 2004.
- 29 UNITED STATES ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Annual energy review 2011**. Washington, DC, 2012. (Report). Disponível em: <<http://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/>>. Acesso em: 10 abr. 2013.
- 30 SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Dry deposition. In: _____. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. New York: John Wiley, 1998. Cap. 19, p. 958- 977.

- 31 ERISMAN, J. W. Acid deposition to nature areas in the Netherlands: Part I. Methods and results. **Water, air, and soil pollution**, v. 71, n. 1-2, p. 51-80, Nov. 1993.
- 32 HICKS, B. B. Measuring dry deposition: a re-assessment of the state of the art. **Water, air, and soil pollution**, v. 30, n. 1-2, p. 75-90, Sep. 1986.
- 33 QI, J. et al. Estimation of dry deposition fluxes of particulate species to the water surface in the Qingdao area, using a model and surrogate surfaces. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 11, p. 2081–2088, Apr. 2005.
- 34 TAYLOR, G. E. et al. The flux of sulphur containing gases to vegetation. **Atmospheric Environment**, v. 17, n. 4, p. 789–796, 1983
- 35 GRONTOFT, T. Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of the time-dependent deposition. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 36-37, p. 5661–5670, Dec. 2002.
- 36 WESELY, M. L. et al. An eddy correlation measurement of NO₂ flux to vegetation and comparison with O₃ flux. **Atmospheric Environment**, v. 16, n. 4, p. 815-820, 1982.
- 37 AGNIHOTRI, V. An eddy interaction model for particle deposition. **Journal Aerosol Sciences**, v. 47, p. 39-47, May 2012.
- 38 PRYOR, S. C.; BARTHELMIE, R. J. Particle dry deposition to water surfaces: processes and consequences. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 1-6, p. 220-231, 2000.
- 39 LEIFU, C. et al. Dry deposition velocity of total suspended particles and meteorological influence in four locations in Guangzhou, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 4, p. 632–639, Apr. 2012.
- 40 ZHANG, L. et al. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 3, p. 549-560, 2001.
- 41 ZHANG, L.; BROOK, J. R.; VET, R. A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 3, n. 6, p. 2067–2082, 2003.
- 42 NHO-KIM, E. Y.; MICHOU, M.; PEUCH, V. H. Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 13, p.1933-1942, Apr. 2004.
- 43 PISKUNOV, V. N. Parameterization of aerosol dry deposition velocities onto smooth and rough surfaces. **J. Aerosol Sci.**, v.40, n.8, p. 664-679, Aug. 2009.
- 44 HE, J. et al. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Singapore. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 16, p. 2760-2768, May 2011.
- 45 QI, J. H. et al. Atmospheric dry and wet deposition of nitrogen species and its implication for primary productivity in coastal region of the Yellow Sea, China. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 600-608, Dec. 2013.
- 46 POOR, N. D.; CROSS, L. M.; DENNIS, R. L. Lessons learned from the Bay Region Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE) and implications for nitrogen management of Tampa Bay. **Atmospheric Environment**, v. 70, p. 75-83, May 2013.
- 47 DOLISLAGER, L. J. et al. A summary of the Lake Tahoe Atmospheric Deposition Study (LTADS). **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 618-630, Jan. 2012.
- 48 IM, U. et al. Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 660-670, Dec. 2013.
- 49 TROOST, T. A.; BLAAS, M.; LOS, F. J. The role of atmospheric deposition in the eutrophication of the North Sea: a model analysis. **Journal of Marine Systems**, v. 125, p. 101-112, Sep. 2013.
- 50 SANDRONI, V. et al. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. **Deep-Sea Research Part I**, v. 54, n. 11, p. 1859-1870, Nov, 2007.
- 51 BADRUZZAMAN, M. et al. Sources of nutrients impacting surface waters in Florida: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 109, p. 80-92, Oct. 2012.

- 52 ZHAI, S.; YANG, L.; HU, W. Observations of atmospheric nitrogen and phosphorus deposition during the period of algal bloom formation in northern lake Taihu, China. **Environmental Management**, v. 44, n. 3, p. 542-541, Sep. 2009.
- 53 SRINIVAS, B.; SARIN, M. M. Atmospheric deposition of N, P and Fe to the Northern Indian Ocean: Implications to C- and N-fixation. **Science of the Total Environment**, v. 456-457, p. 104-114, Jul. 2013.
- 54 INVESTE SÃO PAULO. **Petróleo e gás natural**. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/setores/petroleo-gas>>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 55 INVESTE SÃO PAULO. **Agronegócios**. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/setores/agronegocios>>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 56 INVESTE SÃO PAULO. **Cana de açúcar**. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/setores/cana>>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 57 GARCIA, G.; SANTOS, O. A. dos; CARDOSO, A. A. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1468-1476, 2013.
- 58 MIRANDA, M. J. de. et al. **A classificação climática de Koeppen para o estado de São Paulo**. Campinas:Centro de Pesquisas Meteorológicas Aplicadas à Agricultura. Disponível em:<<http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 07 maio 2013.
- 59 RIBEIRO, H. Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória. **Revista de Saúde Pública**, v. 42, n. 2, p. 370-376, abr. 2008.
- 60 ROCHA, G. O. da ; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 14, p. 5293-5301, June 2005.
- 61 LARA, L. L. et al. Properties of aerosols from sugar cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 26, p. 4627-4637, Aug. 2005.
- 62 GARCIA, G.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 6, p. 1325-1329, Mar. 2010.
- 63 ROCHA, G. O. da et al. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D7, p. ACH1/1-ACH1/11, Apr. 2003.
- 64 GODOI, A. F. L. et al. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, n. 1/2, p. 49-53, Feb. 2004.
- 65 SÃO PAULO (Estado). Lei N. 11.241, de 19 de setembro de 2002. Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 20 set. 2002. Disponível em: <http://www.sigam.ambiente.sp.gov.br/sigam2/Repositorio/24/Documentos/Lei%20Estadual_11241_2002.pdf>. Acesso em: 08 maio 2013.
- 66 BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia e Inovação. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Queimadas: monitoramento de focos**. Apresenta dados de focos de queimadas detectados por satélite no território nacional. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>>. Acesso em: 08 maio 2013.
- 67 OPPENHEIMER, C. et al. NO₂ Emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. **Environmental Science Technology**, v. 38, n. 17, p. 4557-4561, Sept. 2004.
- 68 MACHADO, C. D.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel ethanol production. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 381-385, Jan. 2008.
- 69 ALLEN, A. G. et al. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 87-97, 2010.

- 70 ALLEN, A. G.; MACHADO, C. D.; CARDOSO, A. A.; Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 5, p. 1190-1197, May 2011.
- 71 FILOSO, S. et al. Land use and nitrogen export in the Piracicaba River basin, Southeast Brazil. **Biogeochemistry**, v. 65, n. 3 p. 275-294, Oct. 2003.