

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DOUTORADO EM GEOCIÊNCIAS (GEOQUÍMICA AMBIENTAL)

GISELLE PARNO GUIMARÃES

FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO E AMÔNIA NA INTERFACE AR-ÁGUA:
ESTIMATIVAS E FATORES DE CONTROLE PARA A BAÍA DE GUANABARA (RIO
DE JANEIRO, BRASIL)

NITERÓI

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

GISELLE PARNO GUIMARÃES

FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO E AMÔNIA NA INTERFACE AR-ÁGUA:
ESTIMATIVAS E FATORES DE CONTROLE PARA A BAÍA DE GUANABARA (RIO
DE JANEIRO, BRASIL)

Tese apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Geociências da
Universidade Federal Fluminense, como
requisito parcial para a obtenção do Grau
de Doutor. Área Concentração:
Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO

NITERÓI

2009

G963 Guimarães, Giselle Parno.
Fluxos de óxido nitroso e amônia na interface ar-água:
estimativas e fatores de controle para a Baía de Guanabara (Rio de
Janeiro, Brasil). / Giselle Parno Guimarães. – Rio de Janeiro: [s.n],
2009.
100 f.: il. 30 cm.

Tese (Doutorado - Geoquímica ambiental).
Universidade Federal Fluminense. Orientador: Prof. Dr. William
Zamboni de Mello.

1. Emissão de gases. 2. Amônia. 3. Óxido nitroso. 4. Baía de
Guanabara (RJ). 4. Biogeoquímica marinha. 5. Tese – Doutorado.

CDD 551.4601

*Ao Gabriel Parno Guimarães Sanchez Borges e ao
Pedro Parno Guimarães de Moura Figueiredo por todo o incentivo e
força e alegria, sempre.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família (incomum) que esteve sempre disposta a ajudar nas dificuldades diárias.

Ao Dr. William Zamboni de Mello pelos preciosos ensinamentos, incentivo e orientação.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio financeiro concedido através dos Projetos 474113/2003-5 e 521907/96-9.

A toda a equipe amiga (Ana Paula, Anderson Borges, Andréa Rocha, Bárbara Frans, Claudia Costa, Eduardo Marques, Gleise Teles, Gustavo Figueiredo, Lívia Gebara, Marcelo Andrade, Marquinhos, Paulo, Renata Van der Hagen, Renato Cordeiro, Rodrigo Portilho, Vanessa Barcellos, Wanda) sempre disponível para levantar as 4hs da manhã e ir embora as 23hs da noite durante as campanhas, ajudando não só no campo como nas análises em laboratório.

Ao Carlos Milton G.S. Junior por estar sempre presente em todas as horas com boas idéias e incentivo, desde a escolha da metodologia até a escolha da banca.

À Andrea R. da Silva pela convivência dentro e fora do laboratório, por estar sempre disposta a ajudar e resolver todos os problemas, metodológicos ou não. À Patricia A. de Souza, Claudia M.P. da Costa, pelos vários auxílios nas análises realizadas em laboratório.

Aos Professores John Maddock e Bastiaan Knoppers por deixarem seus laboratórios de portas abertas e estarem sempre a disposição para resolução de problemas. À Meiber, pelo auxílio na obtenção da bolsa sanduíche, e ao Nivaldo, que sempre esteve disposto a resolver todas as burocracias de bolsas, disciplinas e matrículas em cursos externos sempre em tempo recorde.

À todos do Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais e do Departamento de Geoquímica que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Daniel Sanchez Borges, que surgiu ocupando meu dia-a-dia com faldas, papinhas e dores nas costas. Por estar sempre disponível para resolver problemas urgentes e cobrir minha falta no dia-a-dia familiar.

À Christiane Sym, Ana Paula, Renata Barreto e Raquel por tornarem meu dia-a-dia na UFF e fora dele sempre divertido. Em especial a Chris, por ajudar ficando com o pequeno Gabrielzinho para a mãe conseguir escrever e organizando a festinha de 1 aninho, além do que eu esqueci de colocar aqui devido a baixa atividade dos neurônios estafados neste momento.

Ao Gustavo de Moura Figueiredo por sempre estar a disposição para o leva e traz do Pedrinho, sempre ceder o computador e tudo o mais que fosse necessário. Além da preciosa ajuda na elaboração dos gráficos finais deste trabalho.

À Denise Rivera Tenenbaum e Eli Ana Traversim Gomes, pelos ensinamentos e orientações essenciais na minha formação, e aos integrantes do Laboratório de Fitoplâncton da UFRJ que sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida.

À Renata Campos de Amaral por ajudar a colocar o trabalho em dia em um momento crucial, os últimos 30 dias.

À família bioconsult, que aturou todo o meu estresse da reta final, sem questionar ou criticar minhas loucuras e “foras mal-humorados”, pela disposição em ajudar e em especial ao Dr. Mário Sérgio Ximenes por ceder o espaço para a elaboração da tese.

Agradeço a todas as pessoas que estiveram presentes em minha vida, suportando os períodos alegres e tristes, e que sem elas seria impossível chegar até aqui.

E por último, ao Leonardo R. Vasconcellos, que não pode ver o desfecho, mas que ajudou em todas as escolhas tomadas ao longo dos anos em que desenvolvi este trabalho.

RESUMO

Em ambientes aquáticos, a química do nitrogênio é controlada por reações redox, mediadas por microorganismos que produzem gases trocados com a atmosfera. Os dois principais gases de nitrogênio envolvidos neste processo são a amônia (NH_3) e o óxido nitroso (N_2O). O NH_3 é a base dominante na atmosfera, possuindo grande importância como neutralizador dos ácidos presentes no ar. O N_2O é um importante gás traço na atmosfera e absorve radiação infravermelha contribuindo para o efeito estufa, além de estar associado a diminuição de O_3 na estratosfera. Na Baía de Guanabara cerca de 8,2 milhões de habitantes geram esgotos domésticos, que são lançados diretamente nas suas águas gerando elevadas concentrações de nitrogênio inorgânico, tornando a Baía uma importante fonte de NH_3 e N_2O para a atmosfera. Neste trabalho foi realizada uma estimativa dos fluxos de NH_3 e N_2O na interface ar-água da Baía de Guanabara buscando a identificação dos principais fatores que influenciam nos fluxos e na produção dos gases. Para tal foram coletadas aproximadamente 45 amostras em abril e agosto de 2005, representando os períodos chuvoso e seco. A influência das águas de origem continental na heterogeneidade das concentrações encontradas na Baía de Guanabara é evidente em ambas as épocas amostradas. As maiores concentrações foram normalmente encontradas no setor oeste, ao redor da Ilha do Governador e os menores na entrada da Baía de Guanabara, revelando dois setores com processos distintos. As concentrações de N_2O nas águas de superfície nos períodos chuvoso ($7,4\text{-}10,6 \text{ nmol L}^{-1}$) e seco ($5,8\text{-}33,9 \text{ nmol L}^{-1}$) refletiram o processo de diluição das águas superficiais causada pela sazonalidade. A correlação entre as concentrações de N_2O e as concentrações de NO_2^- sugere que a produção de N_2O neste ambiente está associada predominantemente ao processo de nitrificação. Os fluxos de N_2O mais altos foram observados utilizando o modelo RC01 ($-2,1$ a $41 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), contudo, 3 medidas realizadas com as câmaras flutuantes (20 a $67 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) foram mais altas do que os estimados usando o modelo de RC01. Os fluxos de NH_3 na interface ar-água mostraram ter a concentração de NH_x nas águas superficiais como principal fator de controle. Os fluxos médios calculados (chuvosa = 552 a $592 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, seca = 223 a $261 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) refletiram as condições hidrológicas encontradas em ambos os períodos avaliados em 2005 e corresponderam a uma taxa de emissão de aproximadamente 5 t N dia^{-1} no período chuvoso e 2 t N dia^{-1} no período seco.

PALAVRAS-CHAVE: Fluxos ar-água, amônia, óxido nitroso, Baía de Guanabara

ABSTRACT

In the aquatic environment, the chemistry of nitrogen is controlled by redox reactions, mediated by micro-organisms that produce gases exchanged with the atmosphere. The two main gases of nitrogen involved in this process are ammonia (NH_3) and nitrous oxide (N_2O). NH_3 is the dominant base in the atmosphere and has great importance as neutralizer of the acids in the air. N_2O is an important trace gas in the atmosphere and absorbs infrared radiation contributing to the greenhouse effect. Besides that it is associated with the decrease of O_3 in the stratosphere. Around Guanabara Bay about 8.2 million inhabitants generate domestic sewage released directly into the bay waters producing high concentrations of inorganic nitrogen, which leads us to believe that this is an important source of NH_3 and N_2O to the atmosphere. In this work an estimate of the fluxes of NH_3 and N_2O in the air-sea interface of Guanabara Bay were made trying to identify the main factors that have influence on the fluxes and production of the gases. For this approximately 44 samples were collected during April and August of 2005 representing the dry and wet seasons. The influence of the continental waters in the heterogeneity of the concentrations found in Guanabara Bay is evident at both sampled seasons. The highest concentrations were usually found at the western sector, around Ilha do Governador and the lowest at the Guanabara Bay entry, revealing two sectors with distinct processes. The concentrations of N_2O at surface waters in the wet season ($7,4\text{-}10,6 \text{ nmol L}^{-1}$) and dry season ($5,8\text{-}33,9 \text{ nmol L}^{-1}$) reflect the process of dilution of surface waters caused by the seasonality. The correlation between the concentrations of N_2O and the concentrations of NO_2^- suggest that the production of N_2O in this environment can be associated predominantly to the process of nitrification. The highest fluxes of N_2O were observed using the model RC01 ($-2,1$ to $41 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). However, the 3 measurements made with the floating chambers (20 to $67 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) were higher than the ones estimated using the RC01 model. The fluxes of NH_3 in the interface air-water are determined by the equilibrium concentration (C_{eq}) that showed NH_x concentration in surface waters as the main control factor. The medium fluxes calculated (wet = 552 a $592 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, dry = 223 to $261 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) reflected the hydrologic conditions encountered during both seasons evaluated in 2005 and were equivalent to an approximately 5 t N/day^{-1} rate of emission in the wet season and 2 t N day^{-1} in the dry season.

KEYWORDS: air-water fluxes, ammonia, nitrous oxide, Guanabara Bay

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	O NITROGÊNIO NA ÁGUA E NO AR.....	14
1.2	FÓSFORO NA ÁGUA.....	17
1.3	FLUXOS AR-ÁGUA.....	19
1.4	AMÔNIA E ÓXIDO NITROSO NA BAÍA DE GUANABARA.....	22
2	OBJETIVOS	24
3	HIPÓTESE	25
4	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E NUTRIENTES NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE GUANABARA	26
4.1	MATERIAS E MÉTODOS.....	27
4.1.1	Coleta de amostras.....	27
4.1.2	Análises de NID, PID, NOD e POD.....	28
4.1.3	Análise dos dados.....	28
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.2.1	Temperatura, salinidade e pH nas águas superficiais da Baía de Guanabara.....	29
4.2.2	Nitrogênio e Fósforo inorgânicos nas águas superficiais da Baía de Guanabara.....	31
4.2.3	Nitrogênio e fósforo orgânicos dissolvidos nas águas superficiais da Baía de Guanabara.....	35
4.2.4	Razão N:P nas águas superficiais da Baía de Guanabara.....	37
4.2.5	Diferenças entre os setores da Baía de Guanabara.....	38
4.3	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	43
5	FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO NA INTERFACE AR-ÁGUA DE UM ESTUÁRIO EUTRÓFICO (BAÍA DE GUANABARA, RJ, BRASIL)	44
5.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
5.1.1	Coleta de amostras.....	46
5.1.2	Extração e análise de N ₂ O.....	47
5.1.3	Análises de nitrogênio inorgânico.....	48
5.1.4	Estimativas indiretas dos fluxos ar-água de N ₂ O.....	48
5.1.5	Estimativas diretas do fluxo ar-água de N ₂ O.....	50
5.1.6	Análise dos dados.....	51
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.2.1	Óxido nitroso e Nitrogênio inorgânico.....	51
5.2.2	Estimativas indiretas da troca ar-água de óxido nitroso.....	55
5.2.3	Medidas diretas da troca ar-água de óxido nitroso.....	60
5.2.4	Balço parcial de N-N ₂ O.....	63
5.2.5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	63
6	FLUXOS DE AMÔNIA NA INTERFACE AR-ÁGUA DE UM ESTUÁRIO EUTRÓFICO (BAÍA DE GUANABARA, RJ, BRASIL)	65
6.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
6.1.1	Coleta de amostras.....	67
6.1.2	Análise de Nitrogênio Amoniacal.....	67

6.1.3	Estimativas indiretas dos fluxos ar-água de NH ₃	67
6.1.4	Análise dos dados.....	69
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
6.2.1	Temperatura, salinidade, pH e nitrogênio amoniacal nas águas superficiais da Baía de Guanabara.....	70
6.2.2	Fluxos de NH ₃ na interface ar-água das águas superficiais da Baía de Guanabara.	71
6.2.3	Balço parcial de N-NH ₃	75
6.3	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	76
7	SÍNTESE.....	77
8	CONCLUSÕES.....	80
9	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
10	ANEXOS.....	90
10.1	PERÍODO, COORDENADAS, DIA, HORÁRIO E PARÂMETROS ATMOSFÉRICOS DAS CAMPANHAS REALIZADAS EM ABRIL E AGOSTO DE 2005	91
10.2	DADOS UTILIZADOS NO ITEM 3: NITOGÊNIO E FÓSFORO NAS ÁGUAS SUPERFCIAIS DA BAÍA DE GUANABARA.....	93
10.3	DADOS UTILIZADOS NO ITEM 4: FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO NA INTERFACE AR-ÁGUA DE UM ESTUÁRIO EUTRÓFICO (BAÍA DE GUANABARA, RJ, BRASIL)	95
10.4	DADOS UTILIZADOS NO ITEM 5: FLUXOS DE AMÔNIA NA INTERFACE AR-ÁGUA DE UM ESTUÁRIO EUTRÓFICO (BAÍA DE GUANABARA, RJ, BRASIL).....	99

Lista de Tabelas

Tabela 1	Estatística descritiva dos valores de temperatura (T), salinidade (S), pH e nitrogênio amoniacal analisados no período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005	29
Tabela 2	Estatística descritiva das concentrações de nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e fosfato analisados no período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005	31
Tabela 3	Variações e médias do nitrogênio e fósforo orgânicos dissolvidos analisados em abril e agosto de 2005.....	35
Tabela 4	Equações da velocidade de troca (k_w) para o cálculo do fluxo na interface ar-água utilizadas pelos modelos LM86, W92, C95 e RC01.	50
Tabela 5	Concentrações de óxido nitroso, nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	52
Tabela 6	Valores encontrados do coeficiente de troca (K_w) dos fluxos ar-água de óxido nitroso utilizando os modelos de LM86, W92, C95 e RC01 nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	55
Tabela 7	Fluxos de óxido nitroso na interface ar-água na Baía de Guanabara baseados em diferentes modelos para o cálculo de k_w	57
Tabela 8	Estatística descritiva dos valores de temperatura (T), salinidade (S), pH e nitrogênio amoniacal analisados no período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005	70
Tabela 9	Variações e médias da velocidade do vento (u), coeficiente de troca (K_a), concentração de equilíbrio (C_{eq}) e fluxos ar-água analisados durante o período chuvoso e seco de 2005.	72

Lista de Figuras

Figura 1	Representação esquemática das principais transformações da NH_3 e do N_2O no ambiente marinho e na atmosfera.	16
Figura 2	Representação esquemática do ciclo do P no ambiente aquático.	19
Figura 3	Esquema representando o modelo de troca ar-água de NH_3 e N_2O na água.	22
Figura 4	Mapa de localização e geografia da Baía de Guanabara. (RJ – Rio de Janeiro, SJ – São João de Meriti, BR – Belford Roxo, DC – Duque de Caxias, MG – Magé, GP – Guapimirim, IT – Itaboraí, SG – São Gonçalo, NT – Niterói, SDU – Aeroporto Santos D’umont, GIG – Aeroporto Tom Jobim, em branco os rios, em verde as Ilhas).....	23
Figura 5	Distribuição das estações coletadas durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005, na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, RJ.	27
Figura 6	Distribuição espacial dos valores de temperatura (T), salinidade (S) e pH nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.....	30
Figura 7	Distribuição espacial das concentrações de NH_x (a-b), NO_2^- (c,d) e NO_3^- (e,f) nas águas superficiais da Baía de Guanabara, durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.....	33
Figura 8	Distribuição espacial das concentrações de PO_4^{3-} nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	34
Figura 9	Distribuição espacial das concentrações de NOD (nitrogênio orgânico dissolvido) e POD (fósforo orgânico dissolvido) nas águas superficiais da Baía de Guanabara, durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	36
Figura 10	Distribuição da razão N:P inorgânicos nas águas superficiais da Baía de Guanabara, durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	38
Figura 11	Caracterização da Baía de Guanabara de acordo com diferentes graus de degradação ambiental (adaptado de Mayr, <i>et al.</i> , 1989).	39
Figura 12	Análise de agrupamento (Bray Curtis, Média ponderada) de 45 estações e 9 parâmetros físicos e químicos analisados em abril e agosto de 2005.	40
Figura 13	Análise de Correspondência de 45 estações e 9 parâmetros físicos e químicos analisados em abril e agosto de 2005.....	42
Figura 14	Distribuição das estações coletadas durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005, na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, RJ. Em cinza pontos de medidas diretas dos fluxos ar-água.	47
Figura 15	Distribuição de Óxido Nitroso nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	52
Figura 16	Distribuição do percentual de saturação do óxido Nitroso nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	53

Figura 17	Valores do coeficiente de troca dos fluxos ar-água de óxido nitroso de acordo com o aumento da velocidade do vento utilizando os modelos de LM86, W92, C95 e RC01.	56
Figura 18	Estimativas indiretas dos fluxos ar-água de óxido nitroso utilizando os modelos de LM89, W92, C95 e RC01 nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	57
Figura 19	Distribuição espacial das estimativas do fluxo de óxido nitroso ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) na interface ar-água através dos modelos LM86 (a,b), W92 (c,d) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	59
Figura 20	Distribuição espacial das estimativas do fluxo de óxido nitroso ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) na interface ar-água através dos modelos C95 (a,b) e RC01 (c,d) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	60
Figura 21	Variação das concentrações do N_2O em função do tempo durante as medidas realizadas com câmara estática em 3 estações da Baía de Guanabara. ...	61
Figura 22	Comparação entre as medidas diretas e indiretas dos fluxos de óxido nitroso ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	62
Figura 23	Distribuição espacial dos valores da Concentração de equilíbrio ($C_{\text{eq}} - \mu\text{g m}^{-3}$) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.	72
Figura 24	Fluxos ar-água de NH_3 ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) estimados nas águas superficiais da Baía de Guanabara sobre a influencia de ventos marinhos (a;b) e continentais (c;d) durante o período chuvoso e seco de 2005.	74

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) e o nitrogênio (N) são componentes essenciais para a vida e estão intimamente relacionados ao ciclo biogeoquímico do carbono (C) (Mackenzie, 2002). Ambos possuem grande importância como elemento limitante para a produção primária em muitos ecossistemas e seu ciclo vem sendo alterado por inúmeras atividades humanas (Macêdo, 2002; Vitousek, *et al.*, 1997).

Desde a era pré-industrial a fixação de N duplicou e o lançamento de P de sistemas costeiros aumentou em cerca de 4 vezes Mackenzie, 2002. O aumento da descarga de N e P em formas biodisponíveis para águas costeiras e atmosfera favorece a produção nova e, conseqüentemente, o aumento da fixação de CO₂ e da nitrificação/desnitrificação (Mackenzie, 2002). Este incremento esteve principalmente relacionado ao aumento do uso de fertilizantes e do consumo de combustíveis fósseis a partir de 1950, além do aumento da população em regiões costeiras, aumentando o despejo de esgotos (IPCC, 2008; Mackenzie, 2002). Estas modificações revelaram uma alteração no acúmulo de N de 12 para 84 Tg ano⁻¹ e de P de 4 para 33 Tg ano⁻¹ na forma de húmus, fitoplâncton etc. (Mackenzie, 2002). O aumento de N e P ocorre principalmente em rios, águas subterrâneas, estuários e baías, sendo os valores totais correlacionados com fontes antropogênicas (Vitousek, *et al.*, 1997).

1.1 O NITROGÊNIO NA ÁGUA E NO AR

O nitrogênio (N) é um componente essencial para a vida, sendo um dos elementos limitantes para a produção fotossintética em ambientes marinhos (Kaplan, 1983). A distribuição dos compostos nitrogenados dissolvidos na água do mar é controlada por reações de oxidação (remineralização, amonificação e nitrificação) e redução (desnitrificação e fixação de nitrogênio) mediadas por

bactérias e pelo fitoplâncton (Libes, 1992; Paerl, 1993; Valiela, 1984). Estas transformações biológicas produzem gases que são trocados com a atmosfera devido ao desequilíbrio entre as concentrações do ar e do mar. Os dois principais gases de N envolvidos neste processo são a amônia (NH_3) e o óxido nitroso (N_2O). Nos oceanos, a NH_3 e o N_2O representam 0,03% e 0,009% do total de N presente nesse compartimento, respectivamente, enquanto na atmosfera representam menos de 0,0001% do nitrogênio total (Libes, 1992).

Dissolvidos na água do mar, além dos gases de N (N_2 -nitrogênio molecular, N_2O e NH_3), encontram-se também as formas inorgânicas nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e amônio (NH_4^+), caracterizados como nitrogênio inorgânico dissolvido (NID). Além desses, existe também um número grande de substâncias que constituem o nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), formado pela uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), substâncias húmicas, aminoácidos, ácidos nucleicos, vitaminas etc. (Valiela, 1984).

Na atmosfera são encontrados, além do N_2 , vários compostos de N, principalmente os óxidos, tais como, N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico), NO_2 (dióxido de nitrogênio), NO_3 (trióxido de nitrogênio), N_2O_5 (pentóxido de dinitrogênio), HNO_3 (ácido nítrico) etc., mas também sob a forma de partículas em suspensão e dissolvidos na água da chuva (NH_4^+ e NO_3^-) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Holland, 1978). O óxido de N mais abundante é o N_2O , produzido principalmente por processos biológicos e em menor escala por queima de biomassa, catalisadores de veículos e oxidação da NH_3 na atmosfera (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). A NH_3 , apesar de estar em quantidades menores, é a principal base gasosa presente no ar, e sua origem vem basicamente da decomposição da matéria orgânica nos sistemas terrestres e aquáticos, e no que tange às atividades humanas, da decomposição de resíduos da criação de animais e agrícolas, dos fertilizantes, de algumas atividades industriais, dos catalisadores de veículos, entre outros (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Quinn, *et al.*, 1996).

A Figura 1 exemplifica os principais processos de transformação da NH_3 e do N_2O nos oceanos e na atmosfera. Nos oceanos as principais transformações do N são: 1) assimilação pelo plâncton, 2) fixação de N, 3) remineralização, 4) amonificação, 5) assimilação redutora de nitrato, 6) desnitrificação e 7) nitrificação. Na atmosfera as transformações são: 8) reações fotoquímicas e 9) de equilíbrio químico.

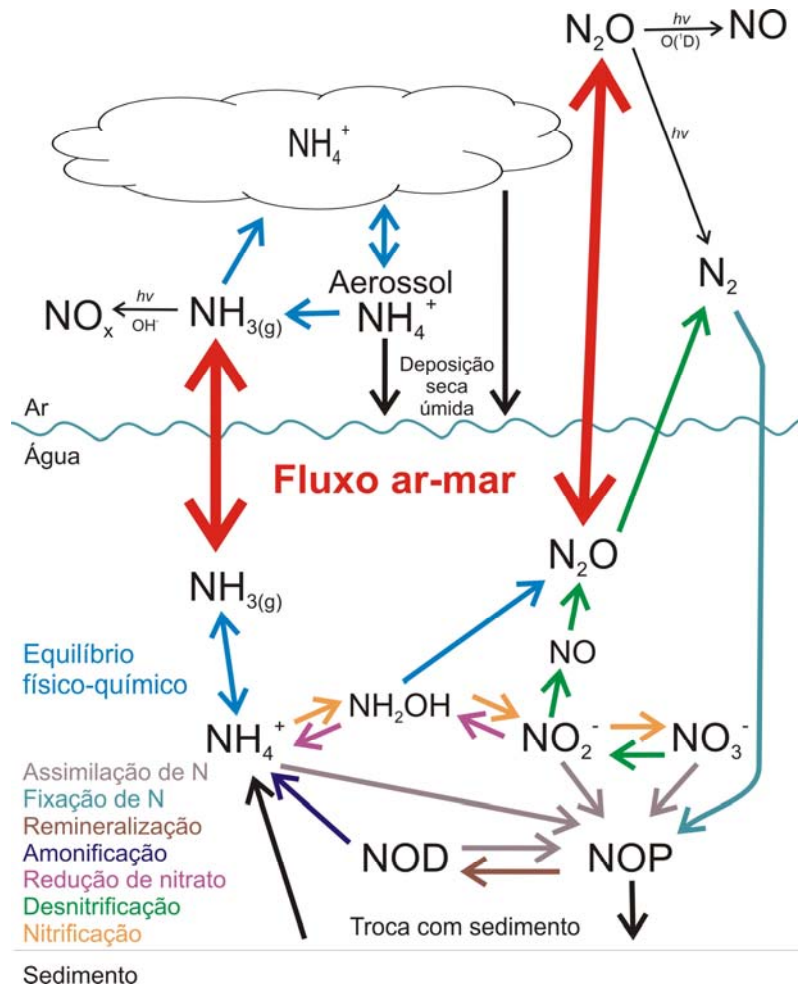


Figura 1 Representação esquemática das principais transformações da NH_3 e do N_2O no ambiente marinho e na atmosfera.

A **assimilação de N** pelo plâncton ocorre preferencialmente com as formas inorgânicas (NID), contudo pequenas quantidades de nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) também são incorporadas. A **fixação de N** constitui a transformação do N_2 a NH_3 , que posteriormente é transformado em nitrogênio orgânico, acontece através da mediação de microorganismos livres na coluna d'água ou simbióticos (Horne, 1969; Paerl, 1993; Valiela, 1984). A **remineralização** representa a transformação do nitrogênio orgânico particulado (NOP) em NOD. A **amonificação** é a degradação do NOD por microorganismos que utilizam proteínas, ácidos nucleicos, etc. como fonte de energia e N, liberando NH_3 como produto final (Libes, 1992; Paerl, 1993). A **assimilação redutora de nitrato** (redução de nitrato) ocorre quando microorganismos assimilam NO_3^- ou NO_2^- como fonte de N, reduzindo-os a NH_3 utilizada para formação de N orgânico (Paerl, 1993). A **desnitrificação** é o processo biológico que reduz NO_3^- a N_2 , ocorrendo como produtos intermediários NO_2^- , NO e N_2O . A **nitrificação** é a oxidação biológica de NH_x (nitrogênio

amoniaco) a NO_2^- e NO_3^- (Davidson and Schimel, 1995). Durante o processo de consumo de NH_x ocorre a formação de hidroxilamina (NH_2OH), que é muito instável em meio aquoso e se decompõe rapidamente em N_2 , N_2O ou NH_4^+ sendo a formação de N_2O maior em ambientes com baixa concentração de oxigênio (Goreau, *et al.*, 1980).

Durante os processos de desnitrificação e nitrificação o N_2O é ocasionalmente acumulado na água (Hattori, 1983). Segundo Kaplan, 1983), em estuários onde a nitrificação é um importante processo biológico, cerca de 0,1 a 0,3 % do NO_2^- formado é lançado como N_2O existindo a possibilidade de estimar a taxa de nitrificação através do fluxo ar-água deste gás.

No ar o N_2O , por ser inerte na troposfera, possui um longo tempo de residência (110-150 anos) alcançando a estratosfera onde através de reações fotoquímicas se torna a maior fonte de NO_x (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Holland, 1978). A NH_3 possui um tempo de residência na atmosfera de 1 a 2 semanas, reagindo com ácidos presentes no ar como HNO_3 e H_2SO_4 (Felix and Cardoso, 2004). A reação da NH_3 se dá preferencialmente com o H_2SO_4 presente em partículas de aerossol na atmosfera (Quinn, *et al.*, 1996), contudo também ocorre a reação com radical OH resultando na formação do radical livre aminogênio (NH_2), que possui um tempo de vida de 2-30 s (Felix and Cardoso, 2004; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). No ar o NH_2 reage com O_2 , NO , NO_2 e O_3 podendo ter como produtos finais N_2 , N_2O , NH_2O , NH_2O_2 , HNO e NO (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). A reação da NH_3 com o OH é, entretanto, muito lenta, o tempo de residência (τ) da NH_3 no ar com base na reação exclusivamente com o OH é de 73 dias para $[\text{OH}] = 10^6 \text{ moléculas cm}^{-3}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

1.2 FÓSFORO NA ÁGUA

O fósforo (P), assim como o nitrogênio (N), é um componente essencial para a vida e limitante para a produção primária em ecossistemas aquáticos. Diferente do N, o P é utilizado diretamente no transporte de energia dentro da célula, enquanto o N é utilizado como componente estrutural (Parsons, 1977). Na água, o P encontra-se distribuído sob as formas de fósforo inorgânico dissolvido (PID), fósforo orgânico dissolvido (POD), fósforo inorgânico particulado (PIP) e fósforo orgânico particulado (POP). A forma preferencial assimilada pelo fitoplâncton é o

PID, basicamente constituída pelo íon ortofosfato (PO_4^{3-} ou HPO_4^{2-}), contudo também pode ocorrer a utilização de POD (Parsons, 1977). Algumas espécies de fitoplâncton podem utilizar polifosfato como fonte de P na presença de excesso de NO_3^- (Parsons, 1977).

O ciclo do P no ambiente aquático está exemplificado na Figura 2. As principais fontes de P para o ambiente aquático são o intemperismo de rochas, a lixiviação dos solos, a excreta de animais, deposição úmida, depósitos de guano, esgotos domésticos, e efluentes industriais e agrícolas (Esteves, 1998). Dentre as fontes antrópicas, em geral, os esgotos domésticos são a maior fonte de P para o ambiente, onde ácidos polifosfóricos são utilizados como tensoativos de produtos de limpeza (Koroleff, 1983). Também merecem destaque os efluentes agrícolas e pecuários, inclusive os de cultivos de camarão, ostras, etc.

Na água do mar, o P está principalmente sobre a forma de íons fosfato, sendo cerca de 20% na forma PO_4^{3-} e o restante como HPO_4^{2-} , e sua concentração em ambientes é de cerca de $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Koroleff, 1983). Estes íons podem ser absorvidos pelos produtores primários ou sedimentarem ao se ligar com cálcio, magnésio, alumínio e ferro em reações controladas pelo pH (Koroleff, 1983; Libes, 1992).

Uma vez dentro da célula dos produtores primários, o P é transferido para níveis tróficos superiores e pode, a qualquer tempo, ser liberado novamente a coluna d'água pela morte de plantas ou animais e pela excreção de animais. Nesta etapa o P pode estar sob diversas formas orgânicas como fosfolipídios, fosfonucleotídeos ou derivados (Koroleff, 1983; Libes, 1992).

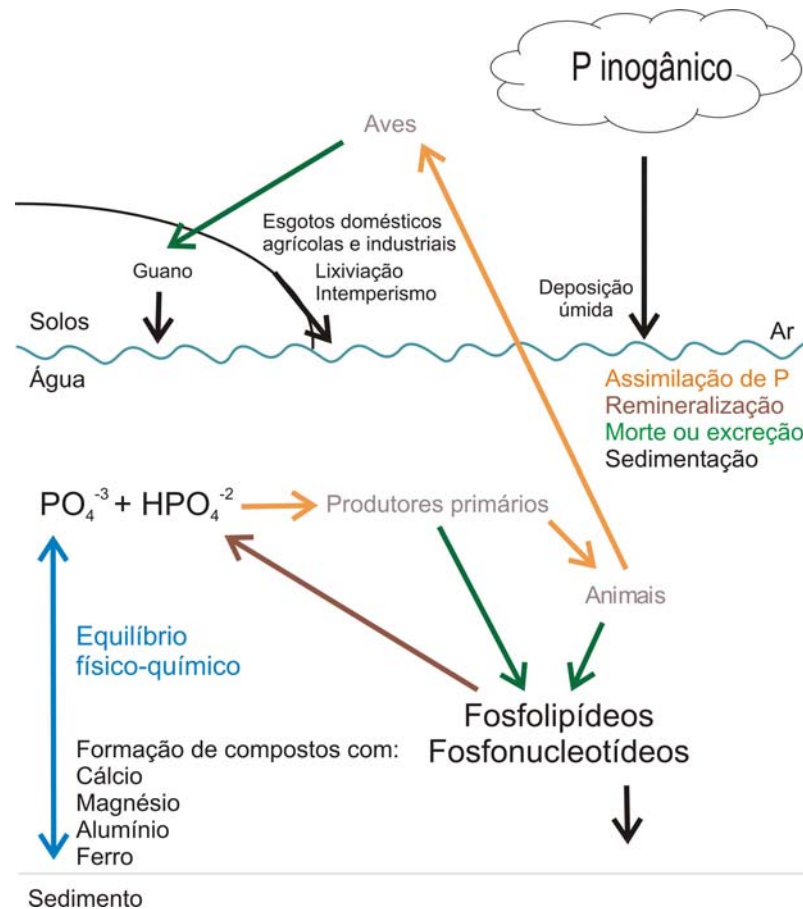


Figura 2 Representação esquemática do ciclo do P no ambiente aquático.

Concentrações elevadas de P podem contribuir, da mesma forma que o N, para a proliferação de algas e acelerar o processo de eutrofização de sistemas aquáticos costeiros (Linvingston, 2001). As concentrações do íon ortofosfato em ambientes aquáticos de até $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) previnem a floração de algas, contudo ambientes com concentrações menores que $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) podem ser considerados deficientes em P (Philips, 1980 apud Macêdo, 2002).

1.3 FLUXOS AR-ÁGUA

O fluxo de gases ar-água acontece devido ao desequilíbrio das concentrações dos gases entre água e atmosfera. Este pode ser ocasionado por processos biológicos e químicos de produção e consumo ou por mudanças nos parâmetros físico-químicos do mar (temperatura, salinidade, pressão) que afetam a solubilidade (Libes, 1992; Macintyre, et al., 1995; Scranton, 1983).

Existem várias formas de avaliar o fluxo de gases na interface ar-água, tanto através de medidas diretas como indiretas. Os principais métodos de medidas diretas incluem a utilização de câmaras flutuantes, cálculos de balanço de gás dissolvido, técnicas micrometeorológicas e utilização de radioisótopos naturais ou artificiais (Broecker and Peng, 1984; *Duce, et al., 1991*; Liss and Merlivat, 1986). Dentre as estimativas indiretas estão diversos tipos de modelagens, das quais as principais são: modelo de filme estagnado (*film model*) descrito inicialmente por Whitman em 1923; modelo de superfície renovada (*surface renewal model*) baseado nas descrições de Higbie em 1935 e Danckwerts em 1951, e modelo de camada limite (*boundary-layer model*) proposto por Deacon em 1977 (Liss and Merlivat, 1986).

As técnicas de medidas diretas são de difícil aplicação ou possuem grandes desvantagens, tornando as medidas indiretas muito utilizadas (Broecker and Peng, 1984; *Duce, et al., 1991*; Liss and Merlivat, 1986; *Macintyre, et al., 1995*). Liss and Slater, 1974) descreveram um modelo no qual a troca do gás é realizada em duas camadas adjacentes a interface ar-água (*two-layer model*). Ambos os fluidos (ar e mar) são considerados bem misturados e a resistência ao transporte de ambas as fases acontece em uma pequena camada, na qual a troca é realizada por difusão molecular. O fluxo é governado pela velocidade de troca e segue a seguinte equação:

$$F = k \Delta C \quad \text{equação 1}$$

onde F é o fluxo ar-água, k a velocidade de troca (D/z), ΔC a diferença entre as concentrações no mar e ar na camada de espessura z e D o coeficiente de difusão molecular do gás.

A velocidade de troca está vinculada à solubilidade do gás e a velocidade do vento, e é o inverso da resistência de transferência do gás na fase aquosa e/ou atmosférica. A resistência de transferência pode ser dividida em dois componentes:

$$1/k = 1/Hk_a + 1/\alpha k_w \quad \text{equação 2}$$

onde $1/k$ é a resistência de transferência do gás (R_t), $1/Hk_a$ a resistência de transferência do gás no ar (r_a), H a constante dimensional da lei de Henry, $1/\alpha k_w$ a resistência do gás na água (r_w), α o coeficiente de solubilidade de Ostwald, k_w a velocidade de troca na água e k_a a velocidade de troca no ar.

Assim, a equação 2 pode ser escrita simplificadamente da seguinte forma:

$$F = k_a [C_{eq,w} - C_a] = k_w [C_w - C_{eq,a}] \quad \text{equação 3}$$

onde F é o fluxo do gás na interface ar-água, k_a a velocidade de troca no ar, k_w a velocidade de troca na água, C_a a concentração do gás no ar, C_w concentração do gás na água, $C_{eq,a}$ é concentração na água em equilíbrio com o ar e $C_{eq,w}$ a concentração no ar em equilíbrio com a água.

A resistência do gás na fase ar (r_a) pode ser dividida em dois termos: a resistência turbulenta, dependente da velocidade do vento e de fricção, e a resistência por difusão, que é dependente da difusividade do gás no ar e da velocidade de fricção (*Duce, et al., 1991*). A resistência do gás na fase água (r_w) é proporcional à velocidade de fricção (dependente da velocidade do vento) e similarmente proporcional à razão ν/D , chamada de número de Schmidt, em que ν representa a viscosidade cinemática e D o coeficiente de difusão molecular (*Liss and Merlivat, 1986*). De acordo com experimentos realizados em túneis de vento, r_w é proporcional ao número de Schmidt elevado a $2/3$ para baixas velocidades de vento e $1/2$ para altas velocidades (*Broecker and Peng, 1984; Liss and Merlivat, 1986*).

A solubilidade do gás determinará a predominância de r_a em relação r_w , ou vice-versa. Desta forma, um dos dois termos poderá ser negligenciado no cálculo da velocidade de troca (*Liss and Merlivat, 1986*). Gases solúveis em água (ex: NH_3 , SO_2) possuem $r_a \gg r_w$, enquanto gases levemente solúveis (ex: N_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4) possuem $r_a \ll r_w$ (Figura 3) (*Duce, et al., 1991; Liss and Merlivat, 1986; Macintyre, et al., 1995*).

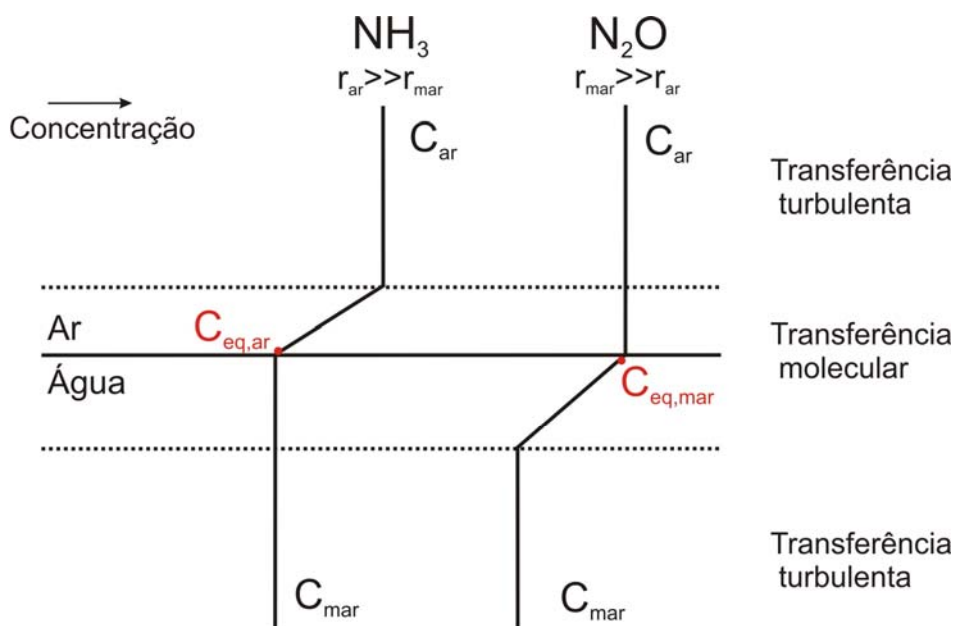


Figura 3 Esquema representando o modelo de troca ar-água de NH_3 e N_2O na água.

1.4 AMÔNIA E ÓXIDO NITROSO NA BAÍA DE GUANABARA

A Baía de Guanabara (Figura 4) possui cerca de 380 km² de área superficial, incluindo ilhas, ilhotas e pedras, 131 km de perímetro, 1,87 x 10⁹ m³ de volume d'água médio, cerca de 4.000 km² de bacia de drenagem e 100 ± 60 m³ s⁻¹ de vazão hídrica (Coelho, 2007; Kjerfve, *et al.*, 1997). Sua bacia de drenagem abrange 16 municípios, englobando praticamente toda a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) (Coelho, 2007). Dos 11 milhões de habitantes residentes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, cerca de 8,2 milhões geram esgotos domésticos que são lançados diretamente na baía com ou sem tratamento (Coelho, 2007).

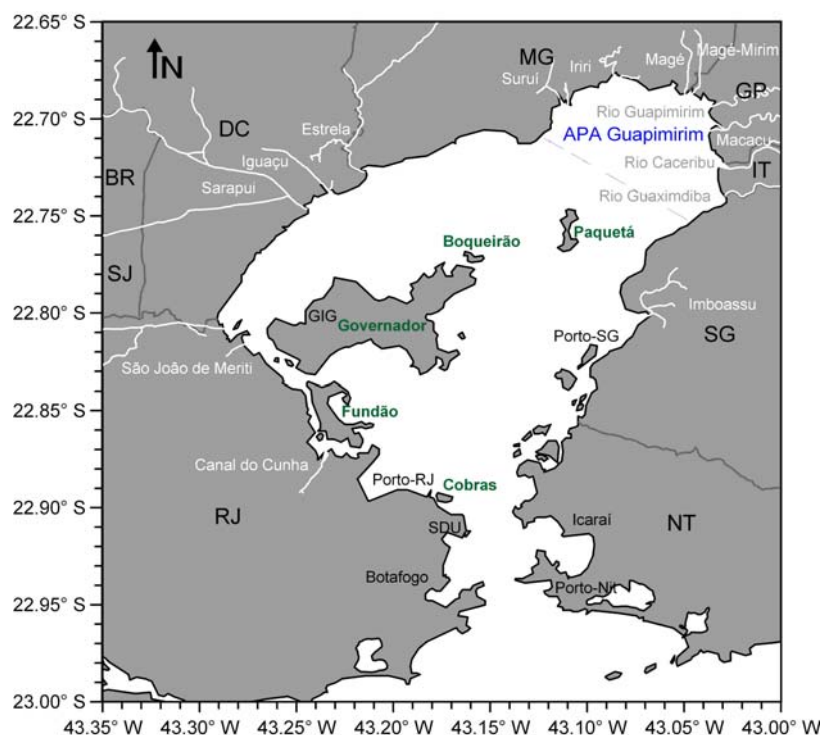


Figura 4 Mapa de localização e geografia da Baía de Guanabara. (RJ – Rio de Janeiro, SJ – São João de Meriti, BR – Belford Roxo, DC – Duque de Caxias, MG – Magé, GP – Guapimirim, IT – Itaboraí, SG – São Gonçalo, NT – Niterói, SDU – Aeroporto Santos D’umont, GIG – Aeroporto Tom Jobim, em branco os rios, em verde as Ilhas)

Devido a grande carga de esgotos lançada nas águas da Baía de Guanabara, que é de aproximadamente $1,73 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ (Coelho, 2007), esta pode ser uma importante fonte de gases de N para a atmosfera. Um indicativo disso foram as altas concentrações de NH_3 encontradas no ar da cidade do Rio de Janeiro e Baixada Fluminense, cuja média foi $13 \mu\text{g m}^{-3}$ (Maia, 2003) e altas concentrações de NH_4^+ nas águas de chuva da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (de Mello, 2003), sendo 85% destes fluxos considerados de origem antropogênica (de Mello, 2001). Estimativa preliminar das emissões de NH_3 das águas da Baía de Guanabara para a atmosfera mostrou uma contribuição diária de $3,5\text{-}3,7 \text{ t N dia}^{-1}$ (Guimarães and de Mello, 2006; Guimarães and De Mello, 2008). Os fluxos mais elevados foram observados no trecho oeste da baía, nas proximidades da Ilha do Governador, em locais onde as concentrações de NH_4^+ na água mostraram valores de até $150 \mu\text{mol L}^{-1}$.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal estimar a carga de Nitrogênio exportada das águas da baía de Guanabara para a atmosfera da Região Metropolitana do Rio de Janeiro sob a forma de amônio e óxido nitroso nos dois períodos anuais, seco e chuvoso.

Buscando um melhor entendimento dos processos que envolvem a exportação destes gases o trabalho foi subdividido em 3 abordagens distintas e interligadas:

1. A distribuição espacial de N e P inorgânicos e orgânicos dissolvidos nas águas superficiais nos períodos chuvoso e seco de 2005, que teve como objetivo a caracterização atual da Baía de Guanabara em termos de nutrientes;
2. A comparação de diferentes métodos indiretos e diretos de estimativa dos fluxos ar-água de N_2O , bem como a variação espacial e sazonal dos fluxos do N_2O , que teve como objetivo principal quantificar a transferência de N_2O das águas da baía para a atmosfera;
3. A troca da NH_3 na interface ar-água, bem como a variação espacial e sazonal dos fluxos da NH_3 , que teve como objetivo principal quantificar a transferência de NH_3 das águas da baía de Guanabara para a atmosfera.

3 HIPÓTESE

A grande heterogeneidade encontrada nas concentrações de nutrientes nas águas superficiais da Baía de Guanabara promove heterogeneidade espacial nos fluxos de NH_3 e N_2O e permite inferir na existência de diferentes setores de emissão e deposição dos gases de N estudados.

4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E NUTRIENTES NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE GUANABARA

Na Baía de Guanabara, o grande despejo de esgotos domésticos acarreta em uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal (NH_x) que, além de ser exportado para a atmosfera sob a forma de amônia (NH_3), sofre transformações biológicas tendo como produtos inorgânicos o nitrito (NO_2^-), o nitrato (NO_3^-) e o óxido nitroso (N_2O) (Guimarães, 2005; Guimarães and de Mello, 2006). Esta elevada descarga de esgotos também eleva as concentrações de P, principalmente próximo à desembocadura de rios e canais (Kjerfve, *et al.*, 1997; Valentin, *et al.*, 1999).

As primeiras evidências de deterioração da qualidade das águas da Baía de Guanabara remontam as décadas de 20 a 40, a partir dos primeiros grandes aterros realizados na cidade do Rio de Janeiro. Contudo os primeiros estudos de monitoramento são relatados somente na década de 50 (Amador, 1997; Coelho, 2007). A partir desta data foram realizados vários projetos com a finalidade de monitoramento da qualidade das águas da Baía, além do monitoramento realizado pelo órgão estadual FEEMA.

Na década de 90, foram realizados diversos trabalhos que compilavam as séries históricas de nutrientes da Baía de Guanabara, sendo a grande maioria referentes aos dados de monitoramento da FEEMA em 13 pontos distribuídos espacialmente na Baía. Os principais trabalhos considerando as séries históricas são os de Mayr, *et al.* (1989); Lavrado, *et al.* (1991); Paranhos and Mayr (1993); Kjerfve, *et al.* (1997), contudo na mesma década também foram realizados os trabalhos de JICA (1994) e Valentin, *et al.* (1999). Nos últimos anos foram publicados os trabalhos de Soares (2005); Guimarães and de Mello (2006); Júnior, *et al.* (2006) e Guimarães and de Mello (2008).

Todos estes trabalhos revelam uma Baía de Guanabara bastante eutrofizada e em constante declínio na qualidade das águas. Por outro lado revelam setores da Baía com diferentes qualidades de água, além de uma importante capacidade de recuperação das águas.

Neste capítulo foram analisadas particularidades da distribuição espacial de N e P inorgânicos e orgânicos dissolvidos nas águas superficiais, nos períodos chuvoso e seco de 2005, buscando a avaliação das características hidrológicas da Baía de Guanabara.

4.1 MATERIAS E MÉTODOS

4.1.1 Coleta de amostras

Foram realizadas amostragens superficiais (0,5 a 1,0 m) no período 4 a 8 de abril de 2005 (representando o período chuvoso) e 10 de agosto e entre 29 de agosto e 2 de setembro de 2005 (representando o período seco) em aproximadamente 45 estações nas águas da Baía de Guanabara durante a maré enchente (Figura 5). A temperatura, salinidade e pH foram medidos diretamente na água através dos equipamentos Landylab LF1/LF 613T e WTW pH330/SET-1. As amostras de água foram coletadas com garrafa de Van Dorn de 5 L para em seguida serem retiradas alíquotas para a análise do NID (NH_x , NO_2^- , NO_3^-), PID (PO_4^{3-}), NOD e POD.

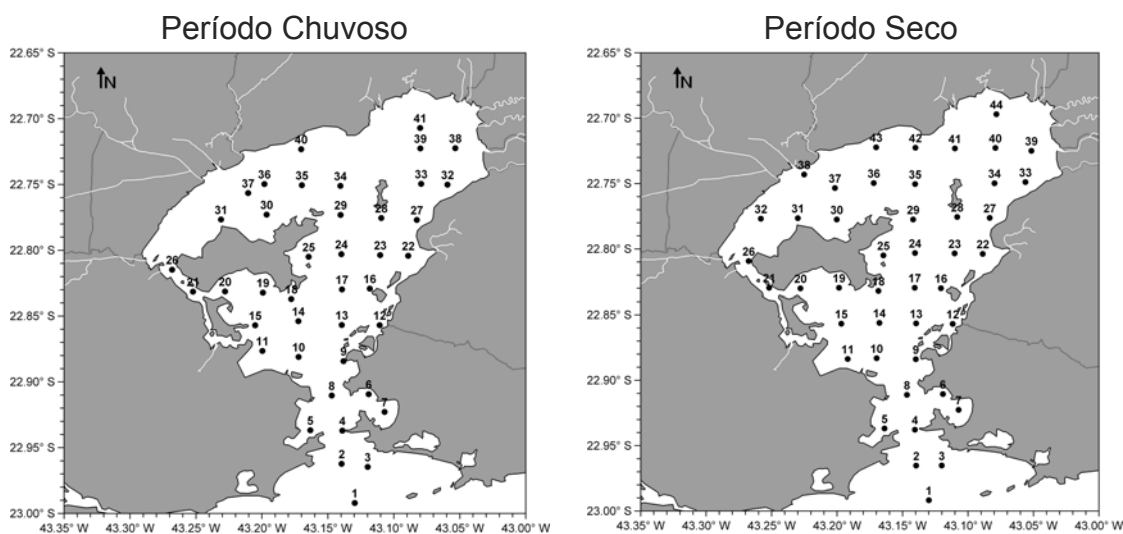


Figura 5 Distribuição das estações coletadas durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005, na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, RJ.

4.1.2 Análises de NID, PID, NOD e POD

Para a quantificação do NH_x , ainda a bordo, foram transferidas para frascos de vidro âmbar de 60 mL (com tampa rosqueada) 3 alíquotas de 5 mL de amostra de água e as quais foram imediatamente adicionados os reagentes para determinação de NH_x pelo método do azul de indofenol (FAO, 1975). No mesmo dia da coleta, em laboratório, foram realizadas as medidas de absorvância de padrões e amostras em comprimento de onda de 630 nm.

Para os demais parâmetros químicos as amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno e mantidas refrigeradas até a chegada no laboratório. No laboratório, alíquotas das amostras de água do mar foram filtradas, no mesmo dia da coleta, através de membranas de fibra de vidro de aproximadamente 0,7 μm de diâmetro de poro (Sartorius®). Após filtragem, uma parcela do volume filtrado de cada amostra foi destinada à determinação (no mesmo dia) de NO_2^- e uma outra foi imediatamente estocada em *freezer* (a aproximadamente $-22\text{ }^\circ\text{C}$) para posterior determinação de NO_3^- e PO_4^{3-} . O NO_2^- foi analisado através do método espectrofotométrico baseado na reação de Greiss com absorvância medida a 525 nm, enquanto o NO_3^- foi determinado através da sua redução a NO_2^- em coluna redutora de cádmio (Grasshoff, et al., 1983). O PO_4^{3-} foi analisado pelo método colorimétrico com absorvância medida a 880 nm (Grasshoff, et al., 1983). O nitrogênio e fósforo orgânicos (NOD e POD) dissolvidos foram avaliados por oxidação com persulfato de sódio e analisados como nitrito e ortofosfato, respectivamente (Grasshoff, et al., 1983).

As medidas de absorvância de amostras e padrões foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi modelo U-1100. Os limites de detecção foram de $1,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$ para NH_x , de $0,1\ \mu\text{mol L}^{-1}$ para NO_2^- e NO_3^- e $0,5\ \mu\text{mol L}^{-1}$ para PO_4^{3-} .

4.1.3 Análise dos dados

Foram realizados testes estatísticos buscando identificar variações entre os períodos amostrados (Kruskal-Wallis – Statistica 6.0®), avaliada a correlação entre os parâmetros (Spearman – Statistica 6.0®), identificando o principal processo biológico envolvido na transformação do N inorgânico. A contribuição de cada uma

das formas de N para cada região da Baía foi realizada através da Análise de Agrupamento, utilizando a similaridade de Bray Curtis e medida de distância de média ponderada, e da Análise Fatorial de Correspondência (PRIMER 5.0[®], Statistica 6.0[®]).

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Temperatura, salinidade e pH nas águas superficiais da Baía de Guanabara.

No período chuvoso a maior vazão das águas continentais influenciaram nos parâmetros físico-químicos, aumentando a temperatura e pH médios e diminuindo a salinidade média nas águas superficiais (Tabela 8). Ambos os três parâmetros foram significativamente diferentes entre os períodos amostrados ($p < 0,001$). Enquanto a temperatura e pH foram maiores durante o período chuvoso, característicos de águas continentais, a salinidade foi maior no período seco, característica de águas marinhas.

Tabela 1 Estatística descritiva dos valores de temperatura (T), salinidade (S), pH e nitrogênio amoniacal analisados no período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005

Período		T (°C)	S (ups)	pH
Chuvoso	Min	25,1	25,6	8,3
	Max	31,7	31,7	9,1
	Med	29,2	28,7	8,7
	Média	28,8	28,4	8,7
	Desvio	1,6	1,8	0,2
	n	41	40	41
Seco	Min	23,4	26,0	7,9
	Max	28,2	37,5	8,8
	Med	25,6	33,5	8,4
	Média	25,8	33,1	8,4
	Desvio	1,3	2,4	0,3
	n	44	44	44

Legenda: Min – mínimo, Max – máximo, Med – mediana, n – número de amostras.

A oposição entre a influência oceânica e continental sobre os parâmetros analisados foram visualizados através da distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos (Figura 6a-f). Foram observadas maiores temperaturas no interior da Baía Guanabara, principalmente no período chuvoso, refletindo a influência das águas doces (Figura 6a-b).

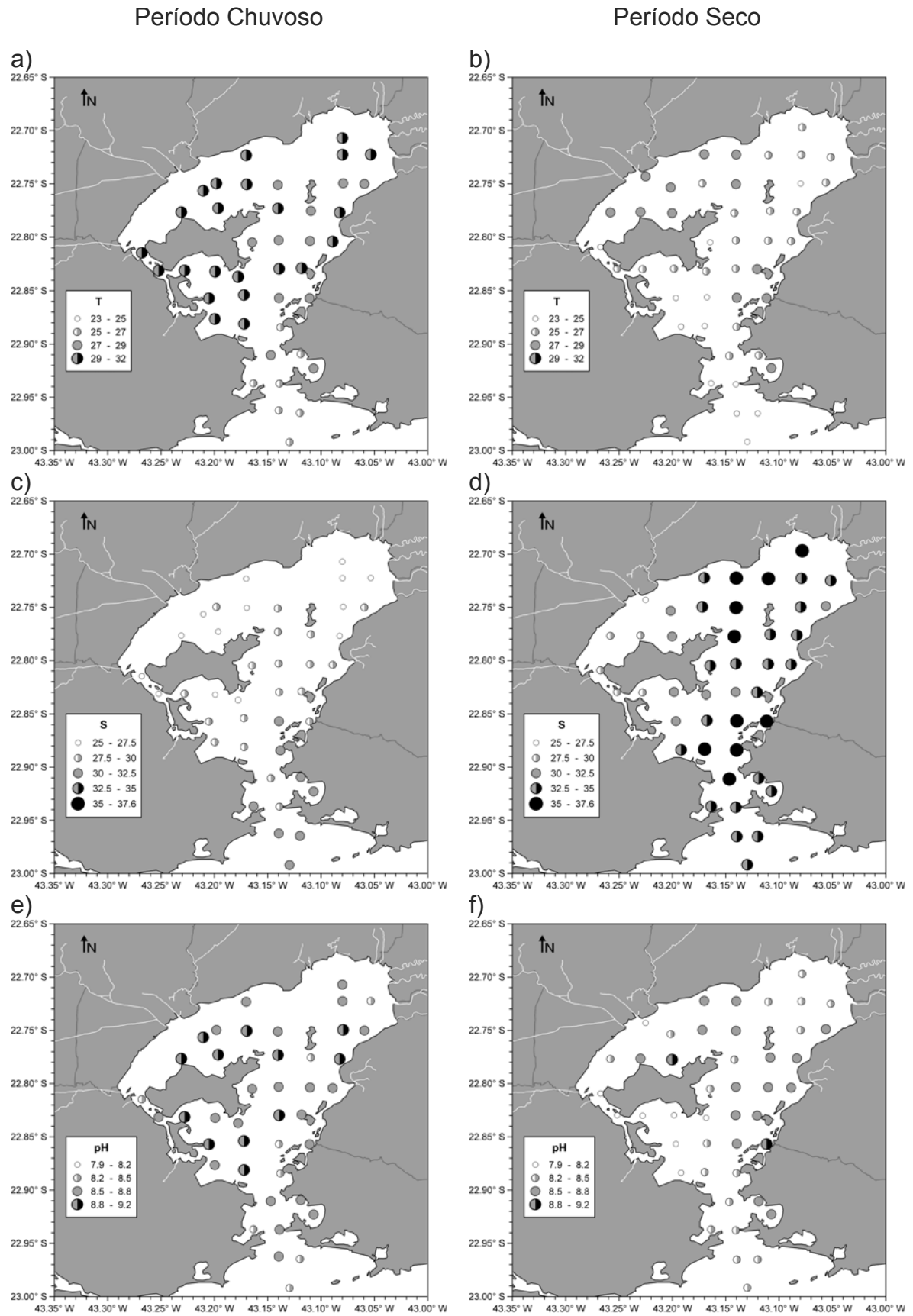


Figura 6 Distribuição espacial dos valores de temperatura (T), salinidade (S) e pH nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

As maiores salinidades foram encontradas na entrada da Baía durante o período chuvoso, contudo, durante o período seco os maiores valores foram encontrados no canal central e em alguns pontos no interior, refletindo a maior influência oceânica neste período (Figura 6c-d). Os maiores valores de pH foram encontrados nas águas de menor salinidade em ambos os períodos analisados (Figura 6e-f).

4.2.2 Nitrogênio e Fósforo inorgânicos nas águas superficiais da Baía de Guanabara

A maior influência de águas continentais no período chuvoso parece ter ocasionado diluição das concentrações de N nas águas superficiais, uma vez que todas as formas mostraram menores valores ($p < 0,002$) durante o período chuvoso (Tabela 2), excetuando o NH_x que não mostrou diferença significativa ($p = 0,503$). O P inorgânico mostrou padrão inverso (Tabela 2), apresentando menores concentrações no período seco ($p = 0,094$), podendo indicar a origem terrestre deste composto da mesma forma que o sugerido por Valentin, *et al.*, 1999).

Tabela 2 Estatística descritiva das concentrações de nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e fosfato analisados no período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005

Período		NO_2^- $\mu\text{mol L}^{-1}$	NO_3^- $\mu\text{mol L}^{-1}$	NH_x $\mu\text{mol L}^{-1}$	PO_4^{3-} $\mu\text{mol L}^{-1}$
chuvoso	Min	0,1	0,1	1,8	0,3
	Max	2,0	3,0	151,5	21,7
	Med	0,3	0,5	4,1	1,8
	Média	0,5	0,6	18,5	3,5
	Desvio	0,4	0,5	34,7	4,4
	N	41	40	41	41
seco	Min	0,1	2,0	0,5	0,2
	Max	5,6	5,6	145,2	11,5
	Med	0,7	3,4	4,7	1,3
	Média	1,1	3,5	25,4	2,7
	Desvio	1,1	0,8	40,4	2,9
	N	44	44	44	42

Legenda: Min – mínimo, Max – máximo, Med – mediana, n – número de amostras.

A distribuição das formas de NID variou significativamente em função do período do ano. Por exemplo, no período chuvoso cerca de 84% do NID era NH_x , enquanto no período seco, apenas 53% se apresentou sob esta forma. A segunda espécie de NID encontrada em maior abundância foi o NO_3^- , representando 40% do NID no período seco e apenas 10% no período chuvoso. Fica claro a influência oceânica sobre a concentração do íon NO_3^- , bem como a influência continental sobre o NH_x . Esta influência também foi verificada por Kjerfve, *et al.*, 1997) para o período de 1980 e 1993.

As menores concentrações das três espécies de N inorgânico, em ambos os períodos amostrados, estiveram no canal central, próximo a Ilha de Paquetá (Figura 7). Este padrão parece estar relacionado à menor influência de águas continentais nesta região, devido a maior renovação de águas. Kjerfve *et al.* (1997) e Valentin *et al.* (1999) encontraram maiores concentrações de nutrientes nas áreas com maior influência de águas de baixa salinidade, influenciando principalmente as concentrações de NH_x .

Os maiores valores de NH_x (Figura 7a e b) foram observados próximos as margens leste e oeste do interior da baía. Exceções ao padrão descrito podem ser atribuídas a situações relativas ao momento da coleta e não a diferenças entre os períodos de amostragem. No período das chuvas, concentrações elevadas foram verificadas ao sul ($>30 \mu\text{mol L}^{-1}$ - #11, #18-20), norte ($>60 \mu\text{mol L}^{-1}$, #31) e oeste ($>120 \mu\text{mol L}^{-1}$, #26) da Ilha do Governador, enquanto no período seco, além das maiores concentrações na mesma região no entorno da Ilha do Governador ($>60 \mu\text{mol L}^{-1}$), foram verificados valores bastante elevados ($>120 \mu\text{mol L}^{-1}$, #32, #38) na APA de Guapimirim, próximo a desembocadura dos rios Guaxindiba e Macacu.

As concentrações de NO_2^- nas águas superficiais da Baía de Guanabara (Figura 7c e d) foram claramente diferentes entre os períodos chuvoso e seco. No período das chuvas o NO_2^- não ultrapassou $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, encontrado na região ao sul da Ilha do Governador. Durante o período seco, as concentrações na margem oeste foram mais elevadas que os maiores valores observados durante o período chuvoso.

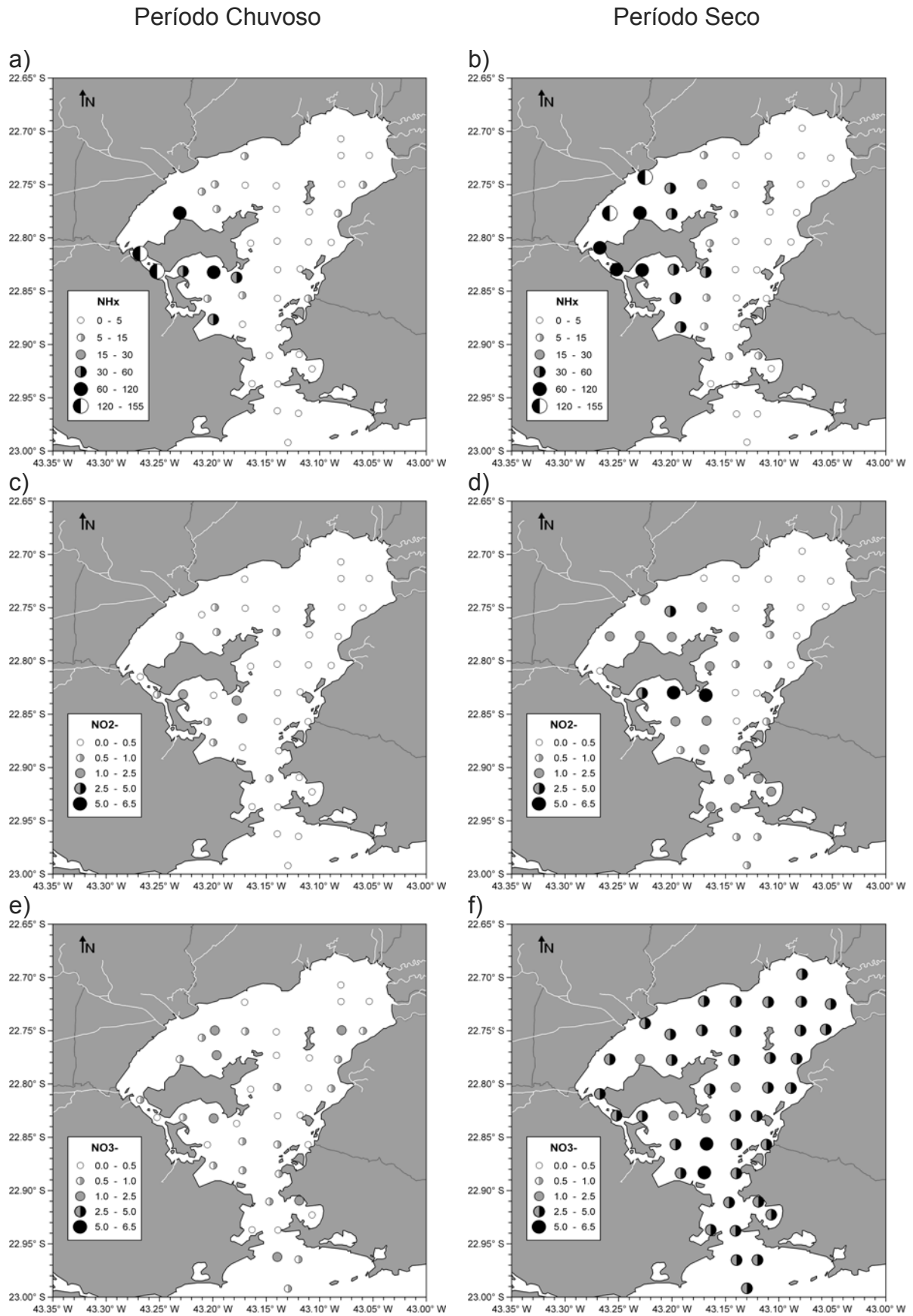


Figura 7 Distribuição espacial das concentrações de NH_x (a-b), NO_2^- (c,d) e NO_3^- (e,f) nas águas superficiais da Baía de Guanabara, durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

As diferenças entre o período chuvoso e seco estiveram mais evidentes na avaliação da distribuição espacial do NO_3^- (Figura 7e e f). Durante o período chuvoso as concentrações foram mais elevadas ($>0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) nas margens leste e oeste e em alguns pontos na entrada da Baía, não ultrapassando $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NO_3^- . No período seco, a distribuição das concentrações foi mais homogênea, apesar dos valores serem maiores que os observados no período chuvoso ($> 2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). Concentrações muito altas foram encontradas próximas a Ilha das Cobras ($> 5 \mu\text{mol L}^{-1}$, # 10 e 14).

O PO_4^{3-} apresentou um padrão de distribuição semelhante ao NH_x (Figura 8a e b). No período chuvoso, concentrações elevadas ($>6 \mu\text{mol L}^{-1}$) foram encontradas ao sul e ao norte da Ilha do Governador (#17A-20 e #30) (Figura 8a). Durante o período seco concentrações altas ($> 6 \mu\text{mol L}^{-1}$) foram observadas ao sul da Ilha do Governador (#19-21 e 26) e na região da APA de Guapimirim (#39 e #44).

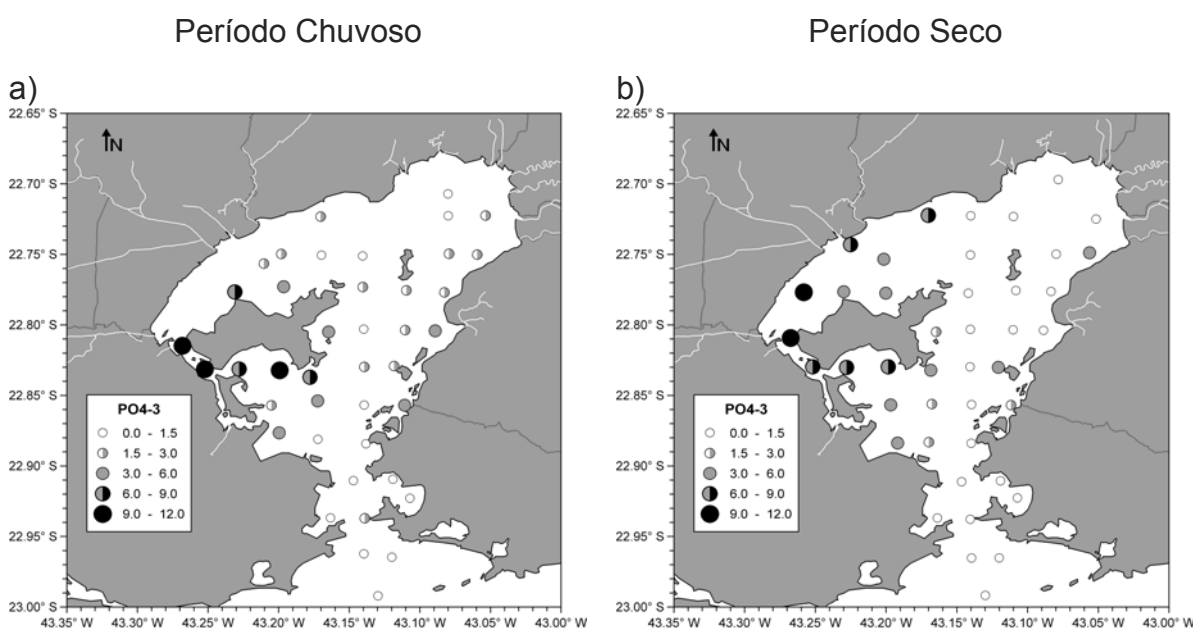


Figura 8 Distribuição espacial das concentrações de PO_4^{3-} nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

O NH_x mostrou forte correlação com NO_2^- ($\rho = 0,61$, $p < 0,05$) e PO_4^{3-} ($\rho = 0,76$, $p < 0,05$). A primeira relação pode indicar a ocorrência de nitrificação nas águas superficiais da Baía. Fatores como concentração de NH_4^+ , temperatura, oxigênio, luz e pressão podem afetar o processo (Butler, et al., 1989; Seitzinger and Kroeze, 1998). A segunda relação evidencia a ocorrência de uma fonte em

comum para o NH_x e o PO_4^{3-} , da mesma forma que verificado por Valentin et al (1999) e Kjerfve et al (1997).

4.2.3 Nitrogênio e fósforo orgânicos dissolvidos nas águas superficiais da Baía de Guanabara

As formas orgânicas de nitrogênio dissolvido (Tabela 3) não apresentaram variação entre os períodos chuvoso e seco ($p = 0,895$). Da mesma forma que o fósforo inorgânico, o orgânico (Tabela 3) apresentou valores menores no período seco, mas sem diferença significativa ($p = 0,391$).

Tabela 3 Variações e médias do nitrogênio e fósforo orgânicos dissolvidos analisados em abril e agosto de 2005.

Período		NOD $\mu\text{mol L}^{-1}$	POD $\mu\text{mol L}^{-1}$
Chuvoso	Min	3,8	0,5
	Max	94,7	18,8
	Méd	44,0	4,5
	Média	46,1	5,2
	Desvio	18,1	4,0
	N	41	41
Seco	Min	25,2	0,3
	Max	145,6	12,9
	Méd	42,2	3,3
	Média	50,7	4,4
	Desvio	24,4	3,3
	N	44	41

Legenda: Min – mínimo, Max – máximo, Med – mediana, n – número de amostras.

No período chuvoso as maiores concentrações de N ($>50 \mu\text{mol L}^{-1}$) e P ($>10 \mu\text{mol L}^{-1}$) orgânicos foram encontradas na região oeste da Baía (Figura 9a e c). Algumas exceções de valores elevados de N foram observadas na foz do rio Guaxindiba na APA de Guapimirim ($95 \mu\text{mol L}^{-1}$, #33) e ao sul da Ilha de Paquetá ($55 \mu\text{mol L}^{-1}$, #27 e $61 \mu\text{mol L}^{-1}$, #28). O P orgânico neste período também esteve em concentrações elevadas ao sul da Ilha de Paquetá ($11 \mu\text{mol L}^{-1}$, #28) e na altura do município de São Gonçalo ($11 \mu\text{mol L}^{-1}$, #9, e $12 \mu\text{mol L}^{-1}$, #13).

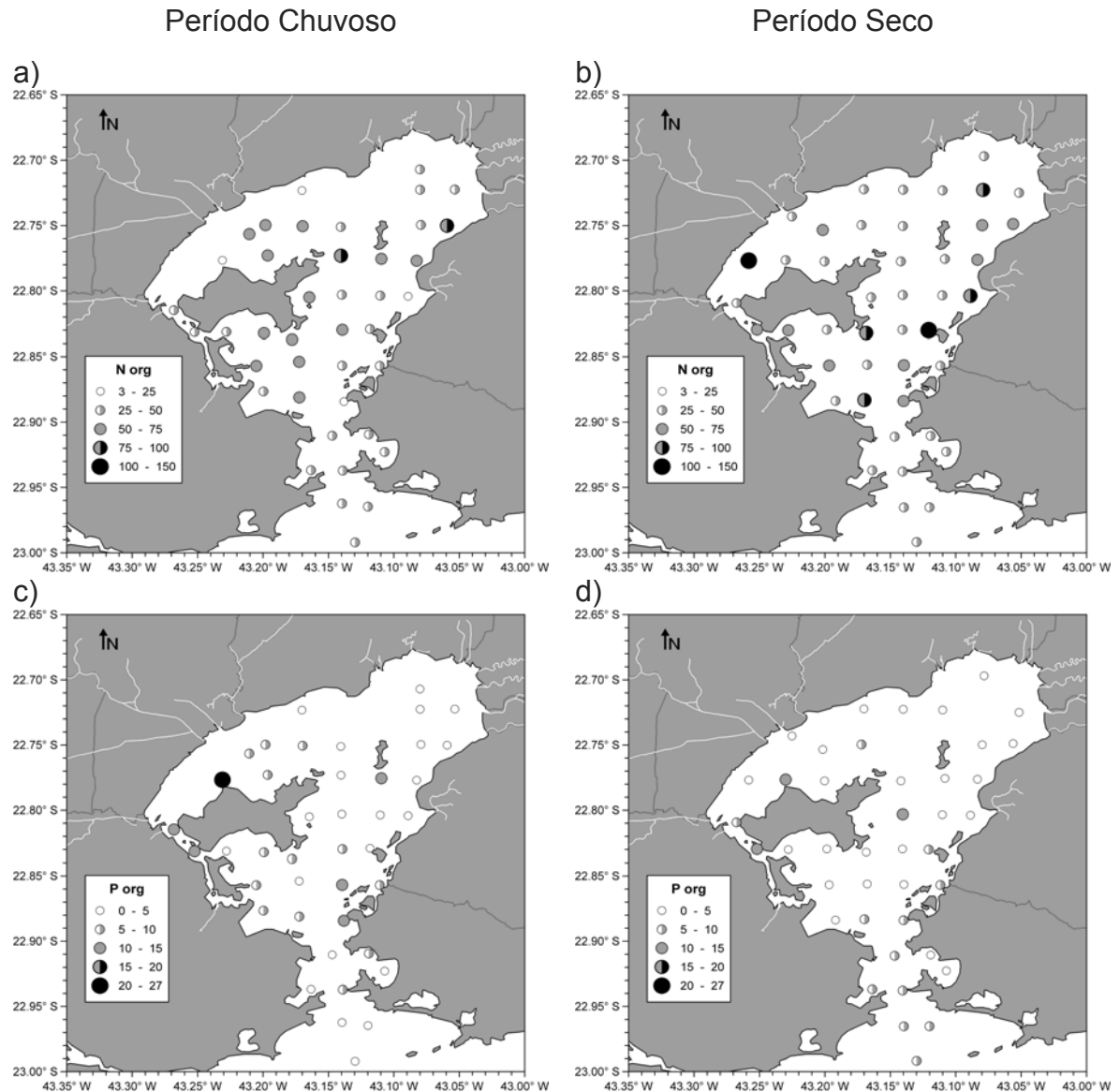


Figura 9 Distribuição espacial das concentrações de NOD (nitrogênio orgânico dissolvido) e POD (fósforo orgânico dissolvido) nas águas superficiais da Baía de Guanabara, durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

No período seco, as concentrações mais elevadas de N ($>50 \mu\text{mol L}^{-1}$) e P ($>10 \mu\text{mol L}^{-1}$) orgânicos estiveram próximas às margens da baía (Figura 9b e d). Valores maiores que $75 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N orgânico foram encontrados ao sul da Ilha do Governador ($87 \mu\text{mol L}^{-1}$, #18), próximo a Ilha das Cobras ($89 \mu\text{mol L}^{-1}$, #10), e na desembocadura dos rios Imboassu ($94 \mu\text{mol L}^{-1}$, #22) e Guaxindiba ($109 \mu\text{mol L}^{-1}$, #33). O P orgânico no período seco não ultrapassou $15 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo os valores mais altos encontrados a oeste ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$, #26), ao norte ($13 \mu\text{mol L}^{-1}$, #31) e a leste ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$, #24) da Ilha do Governador.

4.2.4 Razão N:P nas águas superficiais da Baía de Guanabara

Durante os dois períodos avaliados em 2005, a razão média N:P inorgânicos variou de 1:1 a 32:1, com média de $8:1 \pm 7:1$ e mediana 7:1. A razão C:N:P estabelecida por Redfield em 1963 para o plâncton foi de 106:16:1 (C:N:P). Os valores encontrados na Baía de Guanabara revelaram desde áreas e períodos com excesso de N em relação ao P no que diz respeito à razão Redfield até áreas e períodos onde o N torna-se elemento limitante (Figura 10). No período chuvoso, os resultados revelam uma predominância da razão N:P na faixa de 1:1 a 8:1, enquanto que no período seco, predomina a razão na faixa de 1:1 a 8:1 na metade oriental da baía e na faixa de 8:1 a 16:1 na metade ocidental da baía.

A visualização espacial das razões encontradas mostrou claramente uma Baía de Guanabara com excesso de P durante o período chuvoso, onde as razões mais próximas ao valor proposto por Redfield foram encontradas no canal entre a Ilha do Governador e o continente (#21, #26) e ao norte da Ilha do Governador (#31). Durante o período seco as razões encontradas foram mais elevadas e revelaram regiões com excesso de N na foz do rio Macacu na APA de Guapimirim (#39), no canal central (#8, #17, #23, #29) e nas enseadas de Botafogo (#5) e de Icaraí (#6, #7). As razões observadas sugerem uma maior contribuição de origem continental de P durante o período chuvoso. No período seco esta contribuição não é observada, tornando as águas da Baía de Guanabara mais deficientes neste nutriente em relação ao N.

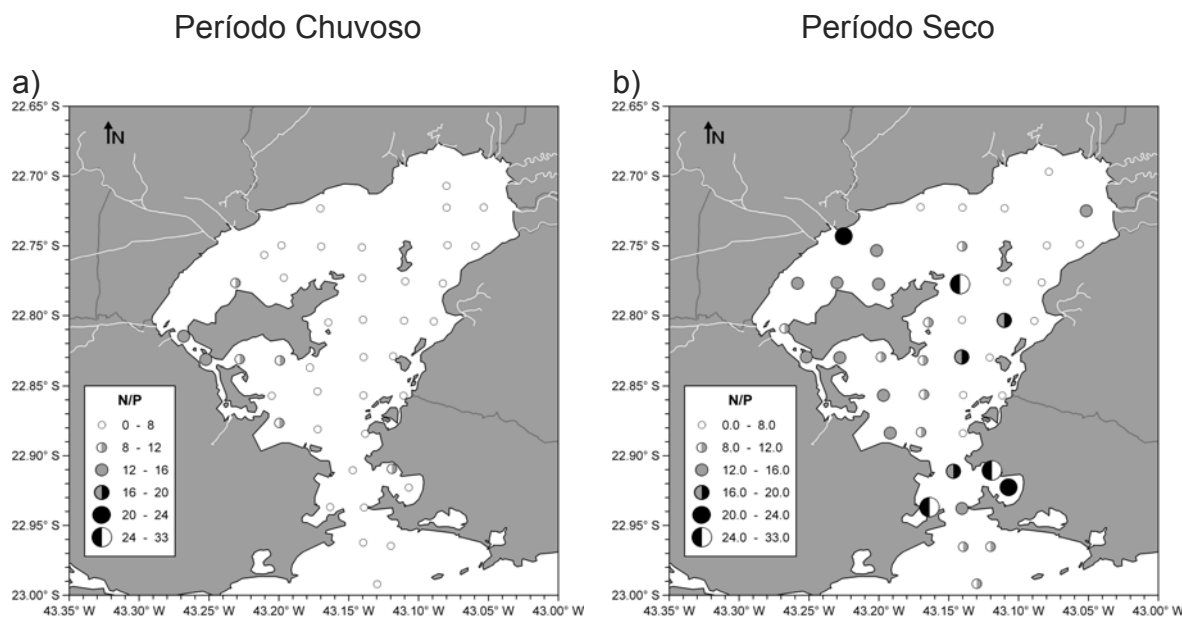


Figura 10 Distribuição da razão N:P inorgânicos nas águas superficiais da Baía de Guanabara, durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

Da mesma forma que o observado no período seco de 2005, uma avaliação nas enseadas de Jurujuba e Icaraí revelaram um excesso de N em relação ao P durante o mesmo período do ano (N:P = 30:1) e uma deficiência no período chuvoso (N:P = 12:1) (Júnior, *et al.*, 2006). Neste estudo foi sugerido uma contribuição alóctone de N durante o período seco. Em águas costeiras impactadas as razões N:P possuem grandes variações, reflexos dos impactos sofridos e do metabolismo aquático (Day Jr. *et al.*, 1989; Parsons *et al.*, 1984). Outras medidas da razão N:P do fitoplâncton da Baía de Guanabara revelaram razões entre 11:1 e 17:1 (JICA, 1994)

4.2.5 Diferenças entre os setores da Baía de Guanabara.

Os trabalhos de Mayr *et al.* (1989) e JICA (1994) definiram setores com diferentes graus de impacto antrópico e níveis de qualidade de água na Baía de Guanabara. Ambos os setores são semelhantes e definidos a partir de características hidrológicas. Os setores definidos por Mayr *et al.* (1989) estão exemplificados na Figura 11, a saber:

1. setor com melhores condições ambientais localizado no canal central, onde ocorre uma troca mais efetiva de água com o mar;
2. setor próximo a entrada da baía, sujeito a forte poluição orgânica das cidades do Rio de Janeiro e Niterói;

3. setor com avançado nível de deteriorização ambiental sob a influência de esgotos domésticos, esgotos industriais, poluição por óleo, além da presença de vários estaleiros;
4. setor nordeste, influenciado pela drenagem dos rios menos deteriorados devido a presença da Área de Preservação Ambiental de Guapimirim;
5. localizado no noroeste da baía, setor com mais avançado grau de deterioração ambiental, sujeita a vários tipos de poluição e com reduzida circulação.

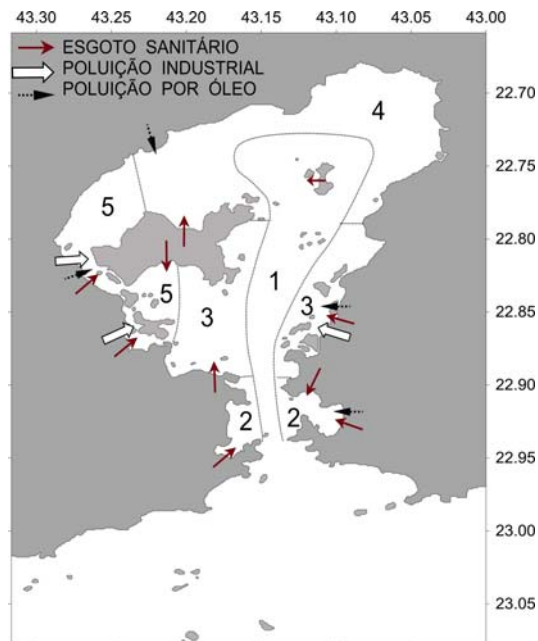


Figura 11 Caracterização da Baía de Guanabara de acordo com diferentes graus de degradação ambiental (adaptado de Mayr, *et al.*, 1989).

No período chuvoso e seco de 2005, a variação dos parâmetros físico-químicos e das concentrações de N e P nas águas superficiais da Baía de Guanabara também revelaram algumas regiões com diferentes características (Figura 12).

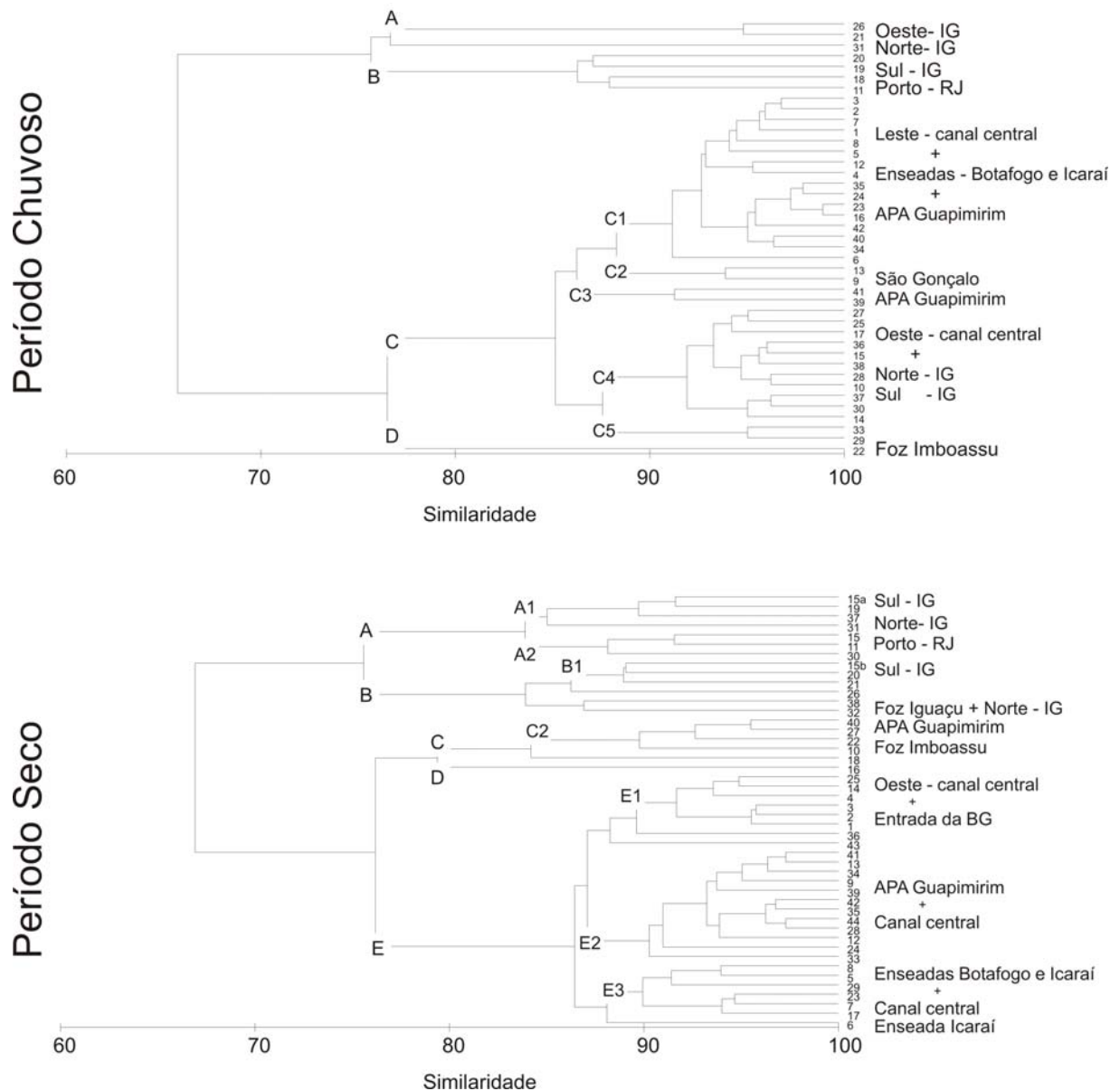


Figura 12 Análise de agrupamento (Bray Curtis, Média ponderada) de 45 estações e 9 parâmetros físicos e químicos analisados em abril e agosto de 2005.

A análise de agrupamento (similaridade de Bray Curtis, distância da média ponderada) destacou em ambos os períodos a região ao redor da Ilha do Governador com similaridade inferior a 80% (grupos A e B) das demais regiões da Baía. Durante o período chuvoso, foi observado a diferença entre a região norte/oeste e sul da Ilha do Governador. Esta mesma região esteve mais homogênea durante o período seco, revelando regiões com similaridade entre 80 e 90% (grupos A1, A2 e B1).

As demais regiões apresentaram pequenas características diferenciadas entre os períodos amostrados. Durante o período chuvoso foi clara a diferenciação entre a área do canal central e APA de Guapimirim, onde a similaridade foi superior a 80%. Destacam-se a entrada da Baía de Guanabara (grupo C1), o lado oeste do canal central (grupo C4). Durante o período seco os grupos não estiveram claramente definidos, contudo se destacaram a entrada da Baía de Guanabara (grupo E1) e a região do canal central e APA de Guapimirim (grupo E2).

A avaliação dos setores foi mais claramente visualizada através da análise de correspondência (Figura 13). Em ambos os períodos amostrados, foi observada a oposição entre as regiões do Canal Central (da entrada até a Ilha de Paquetá), com águas salinas e maiores concentrações de NO_3^- e NOD e POD, e da Ilha do Governador, com contribuição de águas de origem continental e elevada concentração de NH_x e PO_4^{3-} . Esta oposição explicou 81% da variação durante o período chuvoso e 72% da variação do período seco. Nota-se características semelhantes às encontradas ao redor da Ilha do Governador próximo ao porto do Rio de Janeiro, em ambos os períodos, e próximo a foz do rio Iguaçu, durante o período seco.

O segundo eixo, explicou apenas 9% da variação no período chuvoso e 16% no período seco. Durante o período chuvoso, a oposição mais marcante foi entre a região com maior concentração de POD, próximo a São Gonçalo e no norte da Ilha do Governador, e a região com maior concentração de NOD, próximo a Ilha do Boqueirão e na foz do rio Guaxindiba. Durante o período seco, a oposição esteve entre o NOD, presente em maiores concentrações ao sul da Ilha do Governador e próximo a São Gonçalo, e entre as maiores concentrações de NO_3^- e maiores razões N:P, encontrados na entrada da Baía de Guanabara, próximo a Ilha do Boqueirão e na enseada de Icaraí.

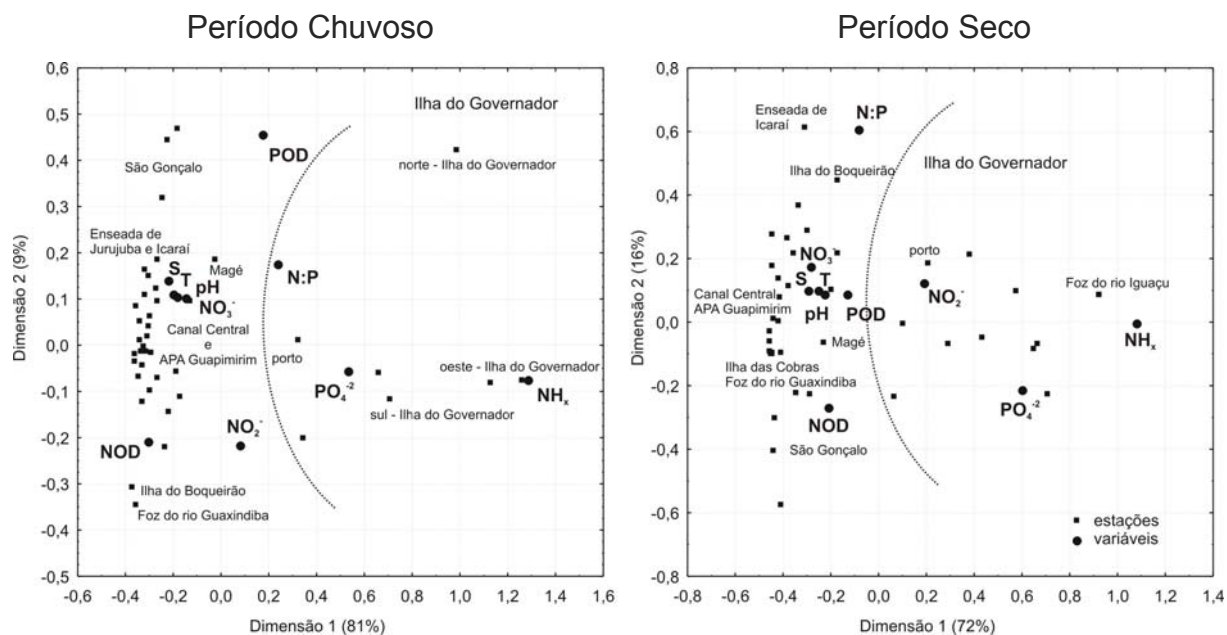


Figura 13 Análise de Correspondência de 45 estações e 9 parâmetros físicos e químicos analisados em abril e agosto de 2005.

A partir dos resultados encontrados pode-se definir a origem continental do NH_4^+ e PO_4^{3-} , relacionadas ao setor oeste da Baía de Guanabara, bem como a origem marinha do NO_3^- , encontrado em maior quantidade no canal central, principalmente no período seco. Outra possível origem do NO_3^- é através da nitrificação do nitrogênio amoniacal oriundo do lançamento de esgotos domésticos. O regime de chuvas influencia fortemente nas concentrações encontradas nas águas, evidenciando uma maior variação no período chuvoso. Estas características poderiam ser melhor corroboradas com estudos de metabolismo planctônico e avaliação da influência da maré nas águas da Baía de Guanabara.

Essas análises corroboraram em parte com a setorização proposta por Mayr *et al.* (1989) para as águas da Baía de Guanabara. Com os dados amostrados em 2005 foi observado um avanço do setor 5 (oeste da Baía de Guanabara) e uma melhora do setor 4 (APA de Guapimirim). Também não foram encontradas características particulares nas enseadas de Botafogo e Icaraí, que foram muito semelhantes ao observado na estrada da Baía de Guanabara. Isto pode ser reflexo da amostragem durante a maré enchente, ou a evolução dos programas de despoluição implementados na Baía. Para uma definição seria interessante a avaliação durante a maré vazante em nos setores oeste, APA de Guapimirim e entrada da Baía de Guanabara.

4.3 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As avaliações dos parâmetros físico-químicos e nutrientes nas águas superficiais da Baía de Guanabara revelaram a heterogeneidade das condições hidrológicas e diferentes estados tróficos. A identificação do setor ao redor da Ilha do Governador com valores elevados de N e P, bem como a evidente influência de águas de origem continental, evidenciaram a principal fonte de poluição: os esgotos domésticos. A avaliação deixa claro o contraste entre esta região impactada e a entrada da Baía.

Merece maior atenção a dinâmica interior que envolve a região da APA de Guapimirim e o canal central. Durante o período chuvoso, esta região apresentou características semelhantes a entrada, contudo durante o período seco o canal central próximo a Ilha de Paquetá e APA de Guapimirim apresentaram características diferenciadas.

A evolução dos parâmetros tendo como base a setorização realizada na década de 90, revelaram um avanço do setor 5 (oeste da Baía de Guanabara) e uma melhora do setor 4 (APA de Guapimirim). Isto pode ser reflexo da amostragem durante a maré enchente ou reflexo dos programas de despoluição implementados na Baía. Para uma definição seria interessante a avaliação durante a maré vazante nos setores oeste, APA de Guapimirim e entrada da Baía de Guanabara e/ou um monitoramento avaliando a evolução dos parâmetros.

5 FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO NA INTERFACE AR-ÁGUA DE UM ESTUÁRIO EUTRÓFICO (BAÍA DE GUANABARA, RJ, BRASIL)

O óxido nitroso (N_2O) é o componente reativo do nitrogênio (N) mais abundante na atmosfera. Na troposfera o N_2O tem um longo tempo de residência (~125 anos) e contribui com 7,2% para o efeito estufa (IPCC, 2007). Devido ao seu longo tempo de residência, o N_2O alcança a estratosfera e torna-se a principal fonte de óxido nítrico [$N_2O + O(1D) \rightarrow 2NO$], o qual é responsável por parte de depleção do ozônio [$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$] (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Entre o período pré-industrial e 2005, o N_2O aumentou de 270 para 319 ppb apresentando uma taxa de crescimento constante de aproximadamente 0,2 a 0,3 % por ano desde 1980 (Vitousek, *et al.*, 1997; IPCC, 2007). Em outras palavras, seu acúmulo na atmosfera é de cerca de 4 Tg N por ano, dos quais mais de um terço originam-se de fontes antrópicas, destacando-se nesse caso as atividades agropecuárias (Vitousek, *et al.*, 1997; IPCC, 2007). Outras fontes antrópicas de N_2O incluem queima de combustíveis fósseis, processos industriais, tratamento de esgotos, depósitos de lixo urbano e queima de biomassa (Vitousek, *et al.*, 1997; Olivier, *et al.*, 1998). As fontes naturais são mais relevantes e dependem predominantemente dos processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação em solos de florestas e em águas oceânicas. Contudo, a atividade humana pode interferir nos processos naturais, como por exemplo provocando a eutrofização de sistemas aquáticos (Seitzinger and Kroeze, 1998). Estima-se que a contribuição de fontes naturais somem 50-60% do N_2O produzido para a atmosfera, dos quais 20 a 30% são de emissões marinhas através de nitrificação e desnitrificação (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Oudot, *et al.*, 2002; Patra, *et al.*, 1999; Wilde and Helder, 1997).

Seitzinger E Kroeze (1998) estimaram que em 1990 as emissões mundiais de N_2O originárias de rios, estuários e plataformas continentais foi da ordem de 1,9

(0,9-9,0) Tg N ano⁻¹, dos quais cerca de 90% foram atribuídos às atividades antrópicas, destacando-se o uso de fertilizantes, e também o aporte atmosférico e a descarga de esgotos. A contribuição destes sistemas representa aproximadamente 25% da emissão global de N₂O atribuída às atividades antrópicas (IPCC, 2007). Seitzinger e Kroeze (1998) prevêem para 2050 um incremento de quase 160%, isto é, uma emissão global de aproximadamente 4,9 (1,3-13,0) Tg N ano⁻¹. Os fatores de emissão utilizados por Seitzinger e Kroeze (1998), tanto para nitrificação quanto desnitrificação, foram de 0,3% de N₂O produzido para cargas de N inferiores a 10 Tg N ano⁻¹ e 3% para cargas de N superiores a 10 Tg N ano⁻¹. Ressalta-se que a incerteza associada a estas estimativas é de aproximadamente 1 ordem de grandeza. Além disso, destaca-se o fato de que a grande maioria dos estudos relacionados às estimativas de emissões de N₂O se deram em sistemas aquáticos expressivamente influenciados por atividades humanas no Hemisfério Norte.

Segundo Wilde & Helder (1997), a maior parte é produzida em águas profundas e é acumulado. Desta forma, a ressurgência e mistura vertical resultariam na supersaturação de águas superficiais (*Bange, et al., 1996; Butler, et al., 1989*). Contudo, a importância de áreas costeiras contaminadas com grande quantidade de N tem sido subestimada (*LaMontagne, et al., 2003*).

A Baía de Guanabara é um sistema costeiro fortemente eutrofizado, com uma área superficial de 380 km² e de importância econômica relevante não só para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) quanto para o país. A RMRJ tem 11 milhões de habitantes, dos quais 8,2 milhões contribuem com a descarga de esgoto doméstico (tratado ou não tratado) na Baía de Guanabara (*Kjerfve, et al., 1997*). A elevada carga de matéria orgânica lançada na Baía de Guanabara (~1.728.000 m³ dia⁻¹) (*Coelho, 2007*) transforma este ecossistema numa fonte importante de gases de N para a atmosfera (*Guimarães, 2005; Guimarães and de Mello, 2006; Guimarães and De Mello, 2008*).

Existem diferentes métodos para se estimar o fluxo de N₂O na interface ar-água, sendo o mais comumente usado em sistemas oceânicos o modelo de duas camadas proposto por Liss and Merlivat (1986). O modelo proposto por Wanninkhof (1992) é também aplicado para a troca de N₂O em áreas oceânicas. Entretanto, ambos consideram que o fluxo é zero para a condição de ausência absoluta de vento. Por outro lado, outros modelos consideram a turbulência provocada pelo movimento das marés em estuários como um controle adicional (além dos ventos)

no processo de troca dos gases entre a água e a atmosfera (Clark, *et al.*, 1995; Raymond and Cole, 2001). Neste cenário, uma avaliação do modelo mais adequado para estimar os fluxos ar-água do N_2O em ambiente estuarino, e sua comparação com medidas diretas, se faz necessário.

Neste capítulo buscou-se a comparação de diferentes métodos indiretos e diretos de estimativa dos fluxos ar-água de N_2O , procurando identificar as melhores avaliações, bem como a variação espacial e sazonal dos fluxos ar-água de N_2O .

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1 Coleta de amostras

Para a estimativa dos fluxos e taxas de emissão de N_2O da baía de Guanabara coletou-se amostras de águas superficiais (0,2 a 1,0 m).de aproximadamente 45 estações, nos períodos de 4 a 8 de abril de 2005, em 10 de agosto e de 29 de agosto a 2 de setembro de 2005. A intenção na escolha desses períodos foi realizar campanhas que representassem o período chuvoso e o período seco. As amostras foram sempre coletadas durante a maré enchente. Buscando a comparação dos resultados obtidos através de medidas indiretas, realizou-se medições utilizando a técnica da câmara estática (com flutuadores) em 3 das 45 estações monitoradas. As estações utilizadas para este fim foram duas ao sul e uma ao norte da Ilha do Governador, indicadas na Figura 14. A escolha dessas estações levou em consideração a proteção da ação dos ventos no local, uma vez que para aplicação de tal técnica a ocorrência de ondulações é prejudicial.

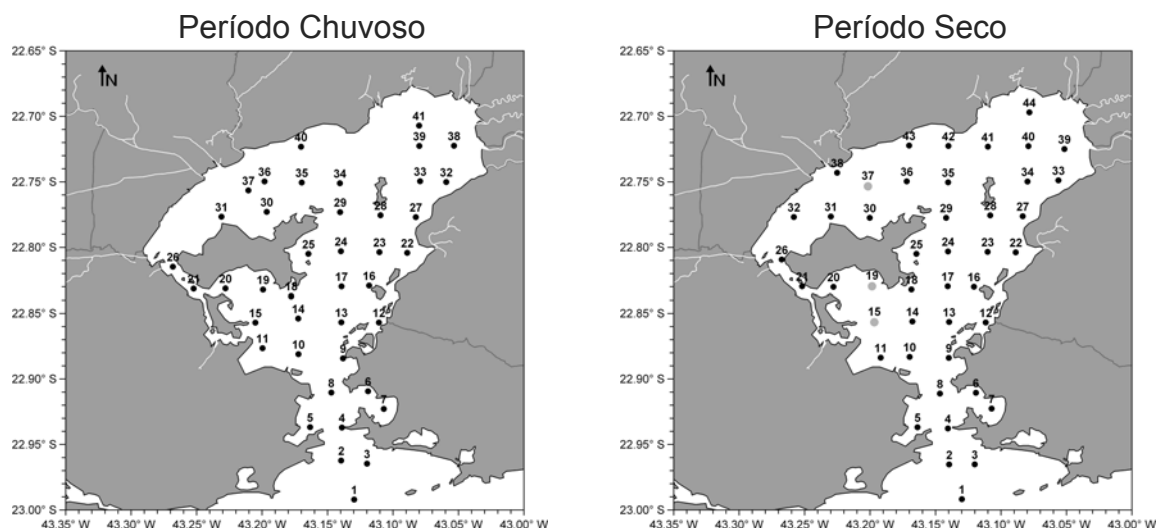


Figura 14 Distribuição das estações coletadas durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005, na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, RJ. Em cinza pontos de medidas diretas dos fluxos ar-água.

A velocidade do vento foi medida no barco através de um anemômetro de campo portátil. A temperatura, salinidade e pH foram medidos diretamente na água através de equipamentos potáteis, Landylab LF1/LF 613T e WTW pH330/SET-1. As amostras de água foram coletadas com garrafa de Van Dorn de 5 L para em seguida serem retiradas alíquotas para a análise do N inorgânico dissolvido (NH_x , NO_2^- , NO_3^-) e óxido nitroso (N_2O).

5.1.2 Extração e análise de N_2O

A concentração de N_2O na água foi quantificada após extração (efetuada imediatamente após a coleta) através da técnica de equilíbrio em *headspace* em alíquotas retiradas por meio de seringas de 60 mL diretamente da garrafa de Van Dorn. Os detalhes do procedimento adotado para extração de N_2O das amostras de água encontram-se descritos em Guimarães e de Mello (2008). Em cada estação, além das amostras de água, foram recolhidas amostras de ar (~ 2 m acima da superfície do mar) para determinação da concentração de N_2O . Para isso, utilizou-se seringas de 60mL equipadas com torneiras de 3 vias. Todas as amostras foram analisadas antes de decorridos 12 horas da coleta e extração.

As seringas contendo os *headspace* das extrações e as amostras de ar foram levadas para o laboratório e analisadas por cromatografia a gás (CG)

(Shimadzu modelo GC-17A) por meio de detector de captura de elétrons de Ni^{63} operado a 340°C . O gás de arraste utilizado, numa vazão de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, é uma mistura de argônio com 5% de metano (White Martins, gases especiais) e a coluna cromatográfica, construída em tubo de aço inoxidável (comprimento = 3,2 m; diâmetro interno = 1/8”), é empacotada com Porapak Q (80-100 mesh) e operada a 60°C .

Para obtenção da concentração de N_2O extraído das amostras de água adotou-se a seguinte equação:

$$C_w = [K_0 \times c_{hs(f)}] + [(P/RT) \times (c_{hs(f)} - c_{hs(i)})] \quad \text{equação 4}$$

onde $c_{hs(f)}$ e $c_{hs(i)}$ são concentrações de N_2O (ppb) finais e iniciais do headspace, respectivamente [$c_{hs(i)}$ representa a concentração de N_2O no ar do ambiente, portanto, $c_{hs(i)} = c_{air}$], K_0 é o coeficiente de solubilidade de N_2O (Weiss and Price, 1980) para temperatura e salinidade da água in situ e 1 atm (equação 7), P é a pressão atmosférica (assume-se 1 atm), R é a constante universal dos gases ($0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T (K) é a temperatura da água in situ.

5.1.3 Análises de nitrogênio inorgânico.

O procedimento adotado para análise do N inorgânico (NH_x , NO_2^- e NO_3^-) está descrito no item 4.1.2.

5.1.4 Estimativas indiretas dos fluxos ar-água de N_2O .

O fluxo do N_2O na interface ar-água é calculado pela seguinte equação:

$$F = k_w (c_w - c_{eq,a}) \quad \text{equação 5}$$

onde F é o fluxo do gás na interface ar-água, k_w é a velocidade de troca do gás na fase água, c_w é a concentração de N_2O na água e $c_{eq,a}$ é a concentração que a água teria em equilíbrio com a concentração do gás no ar. Valores positivos de F

denotam transferência da água para o ar enquanto valores negativos de F denotam transferência do ar para água.

A concentração do gás N_2O na superfície da água do mar em equilíbrio com a concentração no ar ($c_{eq,air}$, em $mol L^{-1}$) foi calculado com base na equação 6:

$$c_{eq,a} = K_0 \times c_a \quad \text{equação 6}$$

onde K_0 representa o coeficiente de solubilidade ($mol L^{-1} atm^{-1}$) de N_2O e c_a é a concentração de N_2O no ar (ppb). O coeficiente de solubilidade é calculado de acordo com Weiss e Price (1980):

$$\ln K_0 = A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100)^2 + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2] \quad \text{equação 7}$$

onde T é a temperatura (K), S é a salinidade (ups), $A_1 = -165,8806$, $A_2 = 222,8743$, $A_3 = 92,0792$, $A_4 = -1,48425$, $B_1 = -0,056235$, $B_2 = 0,031619$ and $B_3 = -0,0048472$.

A velocidade de troca (k_w) pode ser calculada baseada em diferentes relações entre a velocidade do vento (u) e o número de Schimidt (Guimarães Guimarães and De Mello, 2008). Aplicou-se quatro modelos de fluxos para calcular k_w : LM86 (Liss and Merlivat, 1986), W92 (Wanninkhof, 1992), C95 (Clark, *et al.*, 1995) e RC01 (Raymond and Cole, 2001).

Os modelos LM86 e W92 consideram a troca do gás nula quando não há vento ($u = 0$). Contudo, em sistemas aquáticos sujeitos a turbulência provocada pela ação das marés, o vento não é o único fator de controle da troca dos gases entre a água e a atmosfera. Os modelos C95 e RC01 levam em consideração a troca de gás resultante de turbulência introduzida pelas marés em estuários. As equações adotadas para o cálculo de K_w utilizada em cada um dos quatro modelos encontram-se listadas na Tabela 4.

Tabela 4 Equações da velocidade de troca (k_w) para o cálculo do fluxo na interface ar-água utilizadas pelos modelos LM86, W92, C95 e RC01.

Modelo	Equação de K_w ($cm\ h^{-1}$)	Referência
	$0,17u_{10}(Sc/600)^{-2/3}$	$p/ u_{10} \leq 3.6\ m\ s^{-1}$
LM86	$(2,85u_{10} - 9,65)(Sc/600)^{-1/2}$	$p/ 3,6 < u_{10} \leq 13\ m\ s^{-1}$
	$(5,9\ u_{10} - 49,3)(Sc/600)^{-1/2}$	$p/ u_{10} > 13\ m\ s^{-1}$
W92	$0,31\ u^2 (Sc/600)^{-0.5}$	Wanninkhof (1992)
C95	$2,0 + 0,24u_{10}^2 (Sc/600)^{-0.5}$	Clark (1995)
RC01	$1,91^{(0,35u_{10})} (Sc/600)^{-0.5}$	Raymond and Cole (2001)

u_{10} é a velocidade do vento a 10 metros de altura ($m\ s^{-1}$) e Sc é o número Schmidt calculado a partir de $Sc_{(N_2O)} = 2301,1 - 151,1T + 4,7364T^2 - 0,059431T^3$ (Wanninkhof, 1992).

A velocidade do vento adotada para o cálculo dos fluxos foi a medida *in situ* através de equipamentos portáteis e corrigida para a altura de 10 m do nível do mar utilizando a equação descrita por Crusius and Wanninkhof, 2003).

5.1.5 Estimativas diretas do fluxo ar-água de N_2O .

A medição direta do fluxo de N_2O foi feita usando câmaras, constituídas de cilindros de PVC com 29 cm de diâmetro e 15 cm de altura, as quais foram fixadas placas de isopor para flutuação. As medições foram efetuadas em 3 estações em diferentes áreas da baía, durante a campanha realizada em agosto de 2005 (Figura 14).

Nesta técnica, 4 amostras do *headspace* da câmara foram coletadas em intervalos de 5 minutos e analisados por cromatografia gasosa (item 5.1.2) antes do decurso de 12 horas da hora da coleta. O fluxo é calculado com base na seguinte equação:

$$F = [(dC/dt)_{t=0}]h \quad \text{equação 8}$$

onde F é o fluxo na interface ar-água, dC/dt é a variação da concentração em função do tempo no interior da câmara e h é a altura entre a superfície da água e o topo da câmara. A expressão $[dC/dt]_{t=0}$ é a inclinação da curva de variação das concentrações de N_2O em função do tempo em $t = 0$ (de Mello and GOREAU, 1998).

5.1.6 Análise dos dados.

Foram realizados testes estatísticos buscando identificar variações entre os períodos amostrados (Kruskal-Wallis – Statistica 6.0[®]), avaliada a correlação entre os parâmetros (Spearman – Statistica 6.0[®]), identificando os principais parâmetros que influenciam os fluxos ar-água

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Óxido nitroso e Nitrogênio inorgânico.

As concentrações de N₂O nas águas de superfície variaram entre 7,4 a 10,6 nmol L⁻¹ no período chuvoso e entre 5,8 a 33,9 nmol L⁻¹ no período seco (Tabela 5). A média durante o período chuvoso (8,9 ± 0,7 nmol L⁻¹) foi mais próxima a mediana (7,8 nmol L⁻¹), reflexo da maior homogeneidade das concentrações durante este período (Figura 15a). As maiores concentrações (> 10 nmol L⁻¹) foram encontradas na região da APA de Guapimirim, enquanto na enseada de Jurujuba foi verificada concentração de 7,4 nmol L⁻¹. Durante o período seco a média foi de 9,1 ± 4,7 nmol L⁻¹ e a mediana 7,5 nmol L⁻¹. Nesse caso, a média parece ser influenciada por alguns poucos pontos na Baía de Guanabara (Figura 15b). No período seco, a distribuição superficial revelou elevadas concentrações (> 10 nmol L⁻¹) ao sul da Ilha do Governador e valores baixos (< 7,5 nmol L⁻¹) nas enseadas de Jurujuba e Icaraí, ao longo do canal Central próximo a Ilha de Paquetá e ao norte da Ilha do Governador, próximo a Magé e Duque de Caxias. Em abril de 2004, Guimarães & de Mello (2008) encontraram concentração de N₂O média de 8,2 ± 2,2 nmol L⁻¹ e mediana de 7,5 nmol L⁻¹, entretanto com um comportamento em termos de variação espacial mais semelhante ao que se observou em agosto de 2005. As altas concentrações de N₂O têm relação com a maior descarga de esgotos domésticos no trecho oeste da baía e, em decorrência disso, maior atividade microbiológica. Em abril de 2005, as concentrações foram bem homogêneas espacialmente.

Tabela 5 Concentrações de óxido nitroso, nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

Período		N_2O (nmol L^{-1})	NO_2^- ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NO_3^- ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NH_x ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Chuvoso	Variação	7,4 – 10,6	0,1 – 2,2	0,1 – 1,8	1,8 – 151,5
	Mediana	7,8	0,3	0,5	4,1
	Média \pm desvio padrão	$8,9 \pm 0,7$	$0,5 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,5$	$18,5 \pm 34,7$
Seco	Variação	5,8 – 33,9	0,1 – 5,2	2,0 – 5,4	0,1 – 145,2
	Mediana	7,5	0,8	3,4	4,8
	Média \pm desvio padrão	$9,1 \pm 4,7$	$1,2 \pm 1,2$	$3,6 \pm 0,9$	$26,5 \pm 40,9$

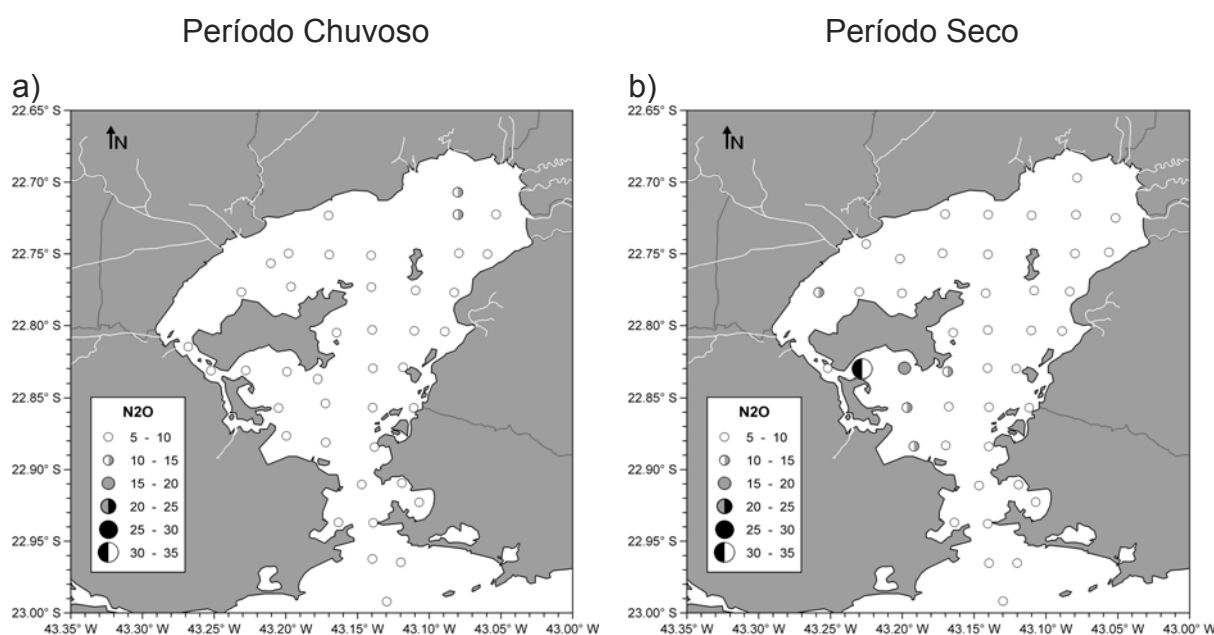


Figura 15 Distribuição de Óxido Nitroso nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

Estas concentrações, quando comparadas a concentração de equilíbrio com os valores observados na atmosfera (324 ± 9 ppb), revelaram condições de supersaturação em 97% das amostras coletadas, representando 83% a 523% de supersaturação (Figura 16). Condição de subsaturação foi encontrada apenas no período seco na região marginal do canal central próximo ao rio Imboassu e na direção norte da ponta do boqueirão na Ilha do Governador (Figura 16b). Da mesma forma as maiores condições de supersaturação (>200%) foram observadas durante o mesmo período (agosto de 2005) ao sul da Ilha do Governador (Figura 16b). Durante o período chuvoso a amplitude de variação foi menor (112% a 165%). As menores supersaturações (<120%) foram encontradas na entrada da Baía, enquanto as maiores (> 150%) foram observadas na área da APA de Guapimirim e ao redor da Ilha de Paquetá (Figura 16a).

O percentual de saturação verificado em 2005 foi superior ao observado em abril de 2004 (-14% a 147%) por Guimarães & de Mello (2008). Da mesma forma que em 2004, as maiores concentrações de N_2O nas águas superficiais da baía estiveram relacionadas à alta carga de esgoto doméstico recebida, principalmente no setor oeste. Condições de supersaturação de N_2O superiores às encontradas na Baía de Guanabara foram relatadas na Baía de Tóquio (16-1530%) por Hashimoto, *et al.*, 1999). Estas altas saturações foram atribuídas a grande descarga de efluentes de esgoto doméstico após tratamento aeróbico, onde amostras de água coletadas no estágio final de uma única estação de tratamento apresentaram uma concentração média de N_2O de 5400 nmol L^{-1} , resultando numa descarga diária de N_2O para a baía de 170 kg N. No litoral do Rio de Janeiro, no sistema lagunar Maricá-Guarapina (RJ) as concentrações de N_2O na água variaram entre $4,5 \text{ nmol L}^{-1}$ e $18,0 \text{ nmol L}^{-1}$, com percentuais de saturação 76% e a máxima foi 281% (Couto, 2008). Os menores valores encontraram-se nas faixas verificadas por Morell, *et al.*, 2001) em águas superficiais do Oceano Atlântico ao norte e sul de Porto Rico, onde as concentrações de N_2O variaram de $6,1$ a $8,3 \text{ nmol L}^{-1}$ (4-44%). Já em águas superficiais do Atlântico equatorial entre a América do Sul e a África, Oudot, *et al.*, 2002) encontraram saturação média de 8%, com valores mais elevados nas margens continentais com valores de até 20%.

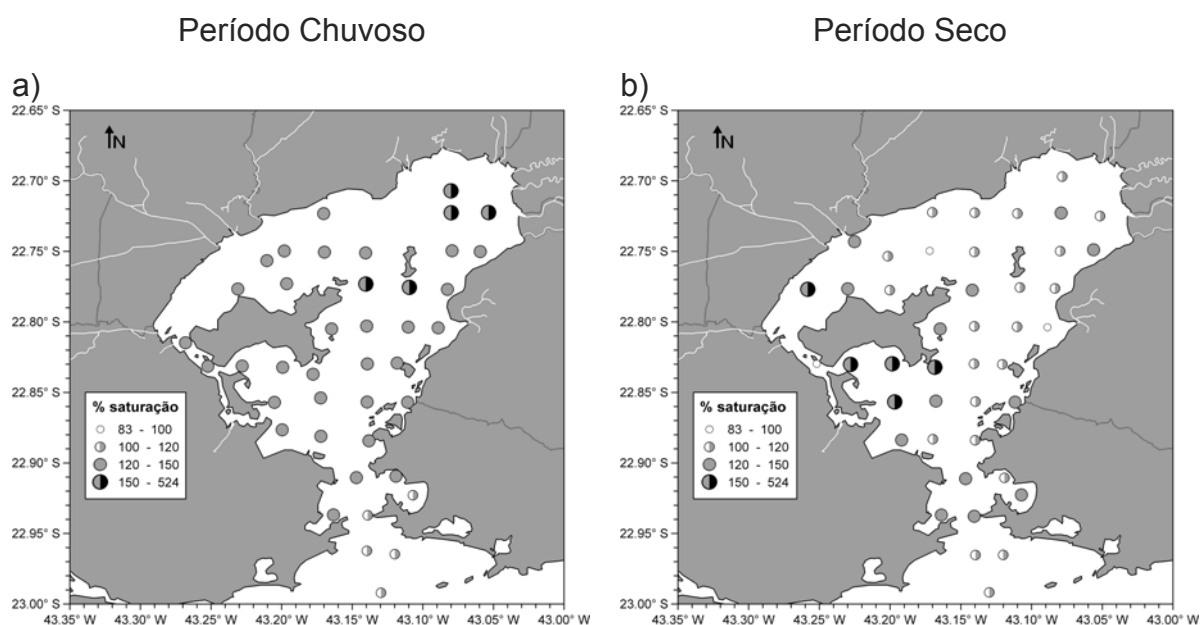


Figura 16 Distribuição do percentual de saturação do óxido Nitroso nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

As concentrações de todas as formas de N avaliadas foram inferiores durante o período chuvoso (Tabela 6), mostrando a influência da pluviosidade nas águas superficiais da baía de Guanabara, e refletindo diretamente nas concentrações de N_2O . O N_2O tem como principal fonte os processos de nitrificação e desnitrificação, e sua relação com as concentrações de N inorgânico na baía de Guanabara revelaram correlações com NO_2^- e NH_x somente no período seco ($p > 0,519$, $p < 0,001$). Durante o período chuvoso não foi encontrada correlação, neste período as concentrações de N_2O foram muito homogêneas, distintamente do que foi observado em abril de 2004 (Guimarães and De Mello, 2008) e agosto de 2005.

A correlação entre as concentrações de N_2O e as concentrações de NO_2^- nas águas superficiais da Baía de Guanabara também foi verificada por Guimarães & de Mello (2008), sugerindo que a produção de N_2O neste ambiente possa estar associada predominantemente ao processo de nitrificação, do qual o N_2O surge como subproduto na etapa de oxidação do NH_4^+ a NO_2^- .

Este processo de produção de N_2O é dominante na coluna d'água e impõe significativa demanda de O_2 (Barnes and OWENS, 1998). Durante a nitrificação, o N_2O é produzido em baixas concentrações de oxigênio e alto pH (*LaMontagne, et al., 2003*), sendo observada em níveis de até 10% de saturação de O_2 (Rönner, 1983). De acordo com dados compilados por Kjerfve *et al.* (1997), as águas superficiais da Baía de Guanabara são, em geral, supersaturadas em O_2 dissolvido (concentração média $\sim 8,5 \text{ mg L}^{-1}$; $\Delta O_2 \sim 25\%$), condições favoráveis ao processo de nitrificação. Em estuários, a nitrificação geralmente é encontrada na zona de turbidez máxima, devido à associação de bactérias a partículas (Owens, 1986).

Experimentos laboratoriais, com culturas de bactérias nitrificadoras do gênero *Nitrosomonas*, mostram que a razão N_2O/NO_2^- , como resultado da oxidação do NH_4^+ , tende a aumentar com a redução da concentração de O_2 no meio (Goreau, *et al.*, 1980). A razão N_2O/NO_2^- média verificada nas águas superficiais da Baía de Guanabara foi de 0,02, valor intermediário a faixa encontrada por Goreau *et al.* (1980). Goreau *et al.* (1980) observaram um aumento de 0,003 a 0,1 na razão N_2O/NO_2^- (mol de N/mol de N) quando a concentração de O_2 foi reduzida de 7 para $0,18 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar da dinâmica dos vários processos biogeoquímicos responsáveis pelas transformações das espécies nitrogenadas nas águas superficiais da Baía de Guanabara, a razão N_2O/NO_2^- média corrobora a hipótese

de que a nitrificação seja o principal processo formador do N_2O nas águas superficiais da baía.

5.2.2 Estimativas indiretas da troca ar-água de óxido nitroso.

As estimativas indiretas da troca ar-água de N_2O apresentaram diferentes valores com a utilização dos modelos de LM6 (Liss and Merlivat, 1986); W92 (Wanninkhof, 1992); C95 (Clark, *et al.*, 1995) e RC01 (Raymond and Cole, 2001). Todos os modelos baseiam-se na equação 2, e utilizam diferentes formas para o cálculo da velocidade de troca (K_w) (Tabela 6).

Os menores valores de K_w (Tabela 6) foram observados com a utilização do modelo proposto por LM86 (média = $1,7 \pm 3,8 \text{ cm h}^{-1}$; mediana = $0,5 \text{ cm h}^{-1}$), que definiu uma relação trilinear com o aumento da velocidade do vento (Figura 17). O modelo utilizado por W92 apresentou valores próximos aos do LM86 para as menores velocidades de vento, incluindo velocidade nula. Contudo, conforme o aumento da velocidade do vento, os valores de K_w se tornam maiores que os calculados pelo LM86. Os modelos propostos por C95 e RC01, se diferenciam por não mostrar coeficiente de velocidade de troca nulo na ausência absoluta de vento ($u = 0$). O modelo de C95 apresentou valores próximos ao modelo utilizado por W92 para velocidades de vento maiores que $3,6 \text{ m.s}^{-1}$, enquanto no modelo de RC01 os valores de K_w foram os maiores apresentados (média = $6,8 \pm 5,2 \text{ cm s}^{-1}$; mediana = $5,2 \text{ cm s}^{-1}$).

Tabela 6 Valores encontrados do coeficiente de troca (K_w) dos fluxos ar-água de óxido nitroso utilizando os modelos de LM86, W92, C95 e RC01 nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

Modelo	LM86	W92	C95	RC01
cm h^{-1}				
Período chuvoso (abril de 2005)				
Minimo	0,10	0,09	2,12	2,37
Maximo	14,02	21,28	18,53	34,30
Mediana	0,54	2,65	4,26	5,59
Media	1,82	3,87	5,12	7,08
Desvpad	3,02	4,40	3,39	5,90
Período seco (agosto de 2005)				
Minimo	0,00	0,00	2,16	2,06
Maximo	10,37	15,29	13,84	22,30
Mediana	0,49	2,37	3,92	5,14
Media	1,64	3,51	4,84	6,55
Desvpad	2,56	3,70	2,84	4,45

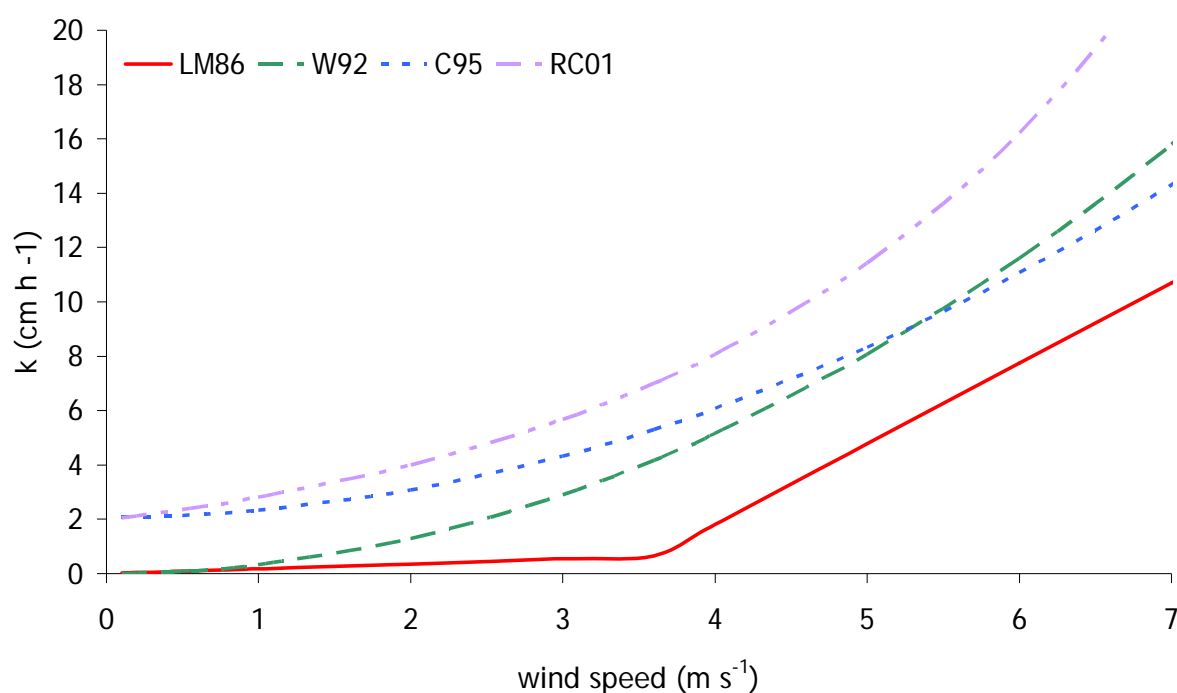


Figura 17 Valores do coeficiente de troca dos fluxos ar-água de óxido nitroso de acordo com o aumento da velocidade do vento utilizando os modelos de LM86, W92, C95 e RC01.

Os fluxos de N_2O na interface ar-água estimados variaram de $-0,20$ a $14,35 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ utilizando LM86, de $-1,14$ a $21,29 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ utilizando W92, de $-1,59$ a $31,02 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ utilizando C95 e de $-2,08$ a $40,66 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ utilizando RC01 (Tabela 7). Os fluxos mais altos foram observados no modelo RC01, com valores aproximadamente 10 vezes maiores do que os fluxos calculados pelo LM86, 4 vezes maiores aos obtidos por W92, e 2 vezes maior do que os de C95 (Figura 18). Em ambos os períodos avaliados, os fluxos apresentaram relações semelhantes entre os modelos utilizados. Durante o período chuvoso não foram verificados fluxos negativos, que indicam transferência do ar para a água, bem como os fluxos máximos observados foram de menor valor que os estimados no período seco. Este padrão segue a tendência do percentual de saturação e das concentrações de N_2O (ver 5.2.1). Os valores de subsaturação de N_2O sugerem possivelmente consumo do gás na água, que só pode ser atribuído ao processo de desnitrificação, capaz de converter N_2O em N_2 .

Tabela 7 Fluxos de óxido nitroso na interface ar-água na Baía de Guanabara baseados em diferentes modelos para o cálculo de k_w

Modelo	LM86	W92	C95	RC01
$\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$				
Período chuvoso (abril)				
Mínimo	0,08	0,07	1,09	1,43
Maximo	7,79	11,83	10,30	19,06
Mediana	0,33	1,54	2,64	3,46
Media	1,03	2,20	3,16	4,33
Desvio padrão	1,73	2,49	1,85	3,26
Período seco (agosto)				
Mínimo	-0,20	-1,14	-1,59	-2,08
Maximo	14,35	21,29	31,02	40,66
Mediana	0,16	0,69	1,27	1,66
Media	1,09	2,57	3,54	4,76
Desvio padrão	2,40	4,72	5,95	8,07

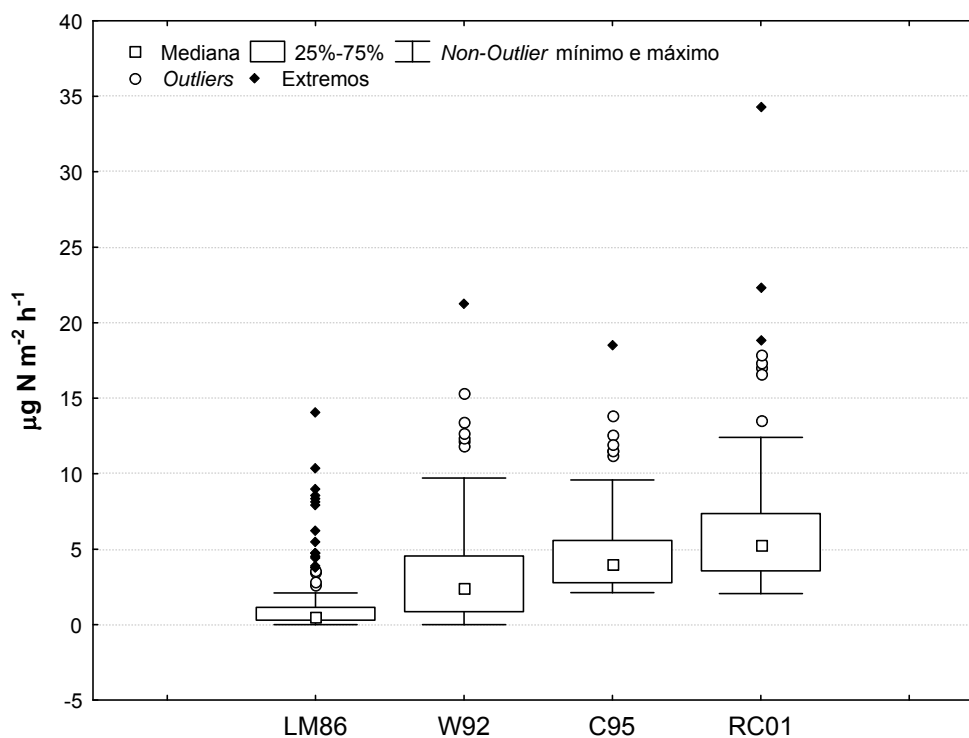


Figura 18 Estimativas indiretas dos fluxos ar-água de óxido nitroso utilizando os modelos de LM89, W92, C95 e RC01 nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

As estimativas realizadas utilizando LM86 apresentaram muitos pontos considerados *outliers* em ambos os períodos de amostragem (Figura 18), isto parece estar relacionado a características do modelo e não aos valores de N_2O encontrados.

A relação velocidade do vento e fluxos ar-água encontrada em cada um dos modelos influenciou fortemente as estimativas, sendo de fundamental importância as relações estabelecidas no cálculo de K_w . Os demais modelos mostraram correlações muito significativas ($\rho > 0,93$; $p < 0,05$), apresentando regiões comuns com valores elevados. Especialmente, em cada período foram identificados valores altos (*outliers*) em regiões distintas (Figura 20 e Figura 20): durante o período chuvoso se destacou a região próxima a Ilha das Cobras (# 9 e 10) e durante o período seco a área ao sul da Ilha do Governador (# 18-20). Algumas situações pontuais como ao norte da Ilha do Governador (# 30) durante o período chuvoso e a oeste da Ilha do Governador (#25) durante o período seco também apresentaram valores elevados com a utilização de alguns modelos. A estimativa para a estação 23 no período seco foi nula para os modelos LM86 e W92, reflexo da ausência de ventos (Figura 20).

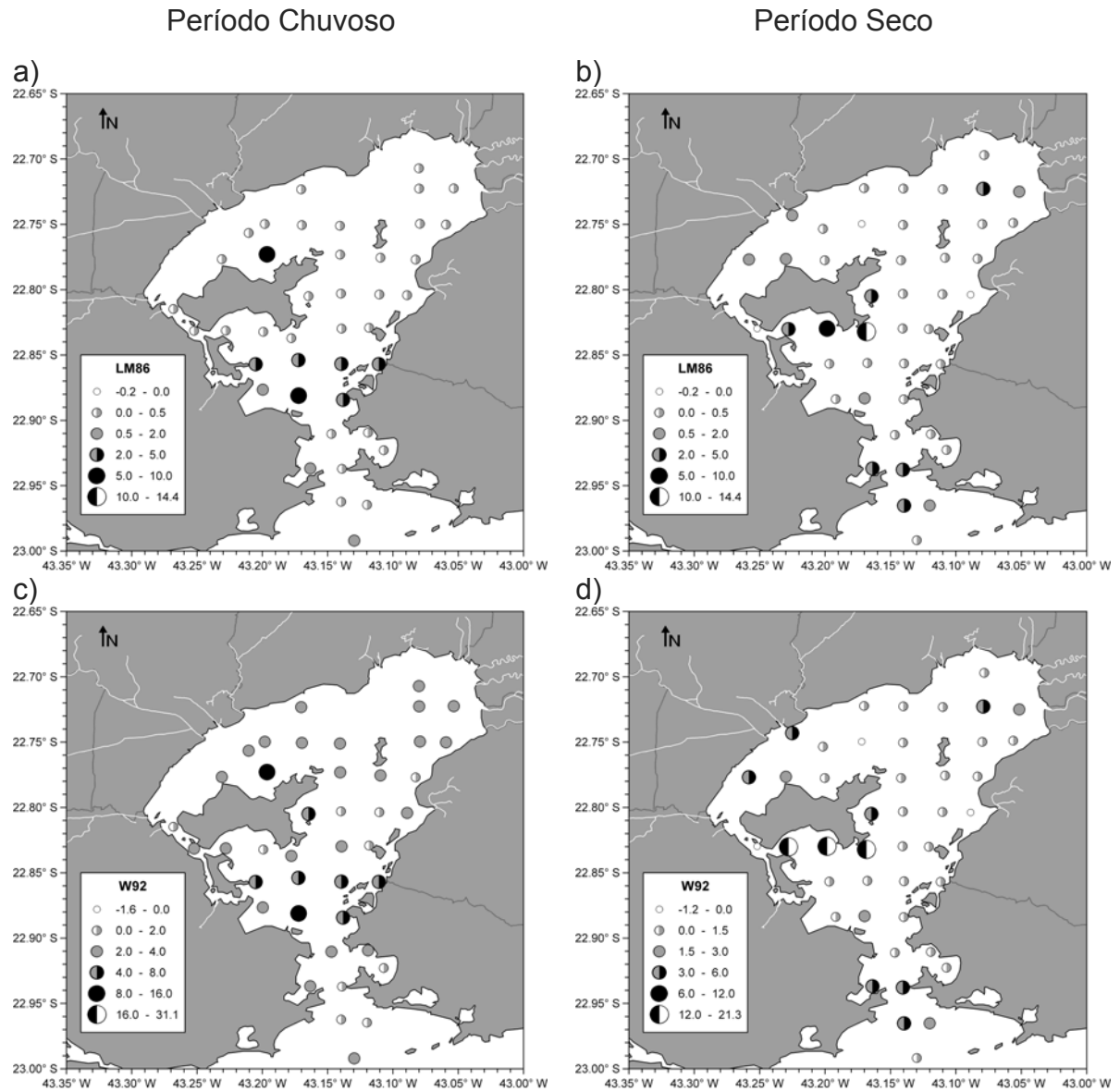


Figura 19 Distribuição espacial das estimativas do fluxo de óxido nitroso ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) na interface ar-água através dos modelos LM86 (a,b), W92 (c,d) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

Estes resultados mostram a importância da velocidade da troca nas estimativas dos fluxos ar-água. Os modelos aplicados mais frequentemente (i.e. LM86 e W92) indicam valores de fluxo iguais a zero quando a velocidade do vento é nula. Ao contrário, os modelos C95 e RC01 levam em consideração o efeito da turbulência causado pelas marés além da influência da velocidade do vento (Figura 20).

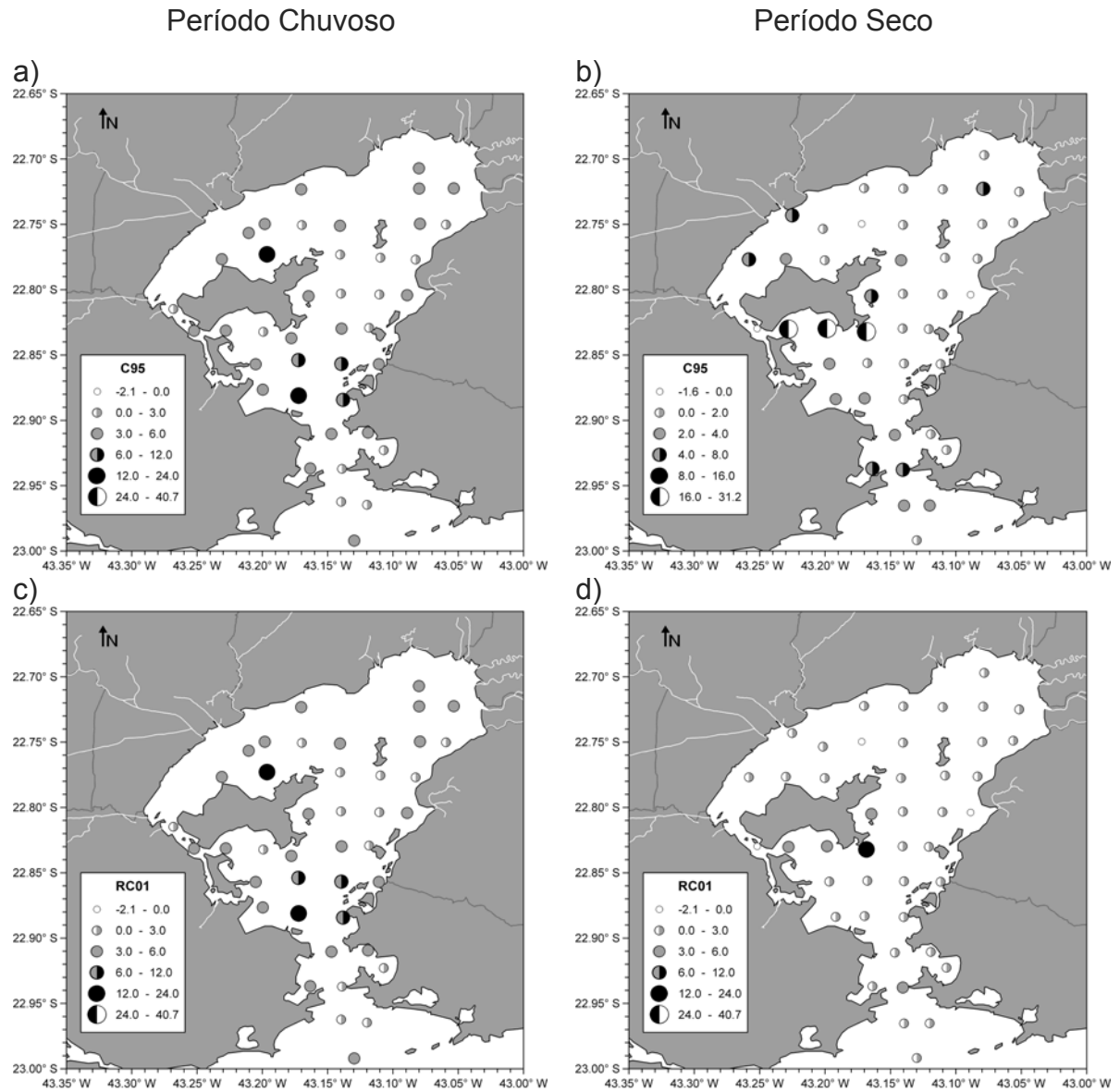


Figura 20 Distribuição espacial das estimativas do fluxo de óxido nitroso ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) na interface ar-água através dos modelos C95 (a,b) e RC01 (c,d) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

5.2.3 Medidas diretas da troca ar-água de óxido nitroso.

Para a realização de medidas diretas é necessário mar calmo e sem ondas, que permita a visualização da variação da concentração com o tempo sem interferências com o meio externo. Estas condições só foram encontradas em três regiões da Baía de Guanabara, duas ao sul e uma ao norte da Ilha do Governador.

A Figura 21 apresenta os resultados da variação da concentração de N_2O em função do tempo obtidos das 3 medidas realizadas por meio da câmara estática flutuante. A partir dos valores dC/dt das curvas obtidas das regressões lineares e a altura entre a superfície da água e o topo da câmara obteve-se os fluxos. Os resultados das 3 medidas realizadas com a câmara flutuante foram de $20 \mu g N m^{-2} h^{-1}$ na estação sul B, próximo a Ilha das Cobras (#15), de $67 \mu g N m^{-2} h^{-1}$ na estação sul A, próxima a praia do Catalão (#20), ambas sul da Ilha do Governador, e de $34 \mu g N m^{-2} h^{-1}$ na estação norte, ao norte da Ilha do Governador (#38). Os fluxos de N_2O medidos diretamente por meio da câmara foram mais altos do que os calculados pelo modelo de RC01 para esses pontos, lembrando que dos 4 modelos, o RC01 é o que mostra resultados de fluxo mais elevados.

Estes valores mostraram tendências bastante confiáveis, evidenciando uma progressão linear ao longo do tempo (Figura 21).

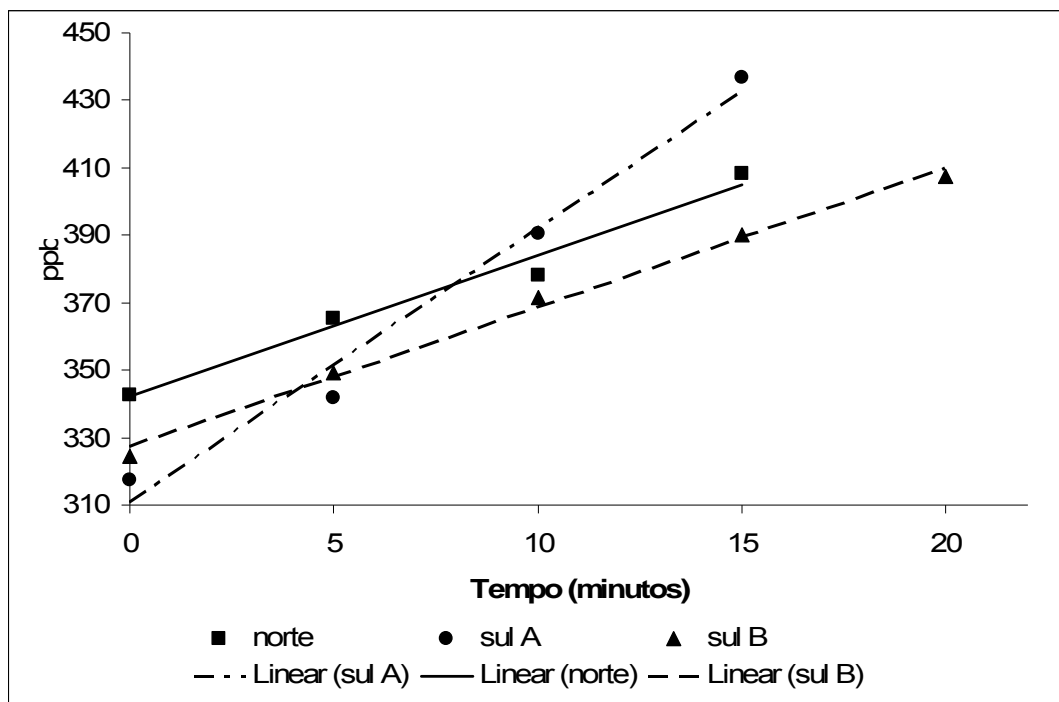


Figura 21 Variação das concentrações do N_2O em função do tempo durante as medidas realizadas com câmara estática em 3 estações da Baía de Guanabara.

As medidas realizadas por meio da câmara ao sul da Ilha do Governador mostraram valores de 1,4 a 64 vezes superiores que aos calculados pelos modelos (Figura 22). Os fluxos estimados usando o modelo de LM86 foram 17 vezes inferior

à medida realizada na praia do Catalão, 14 vezes inferior à medida próxima a Ilha das Cobras, e 64 vezes inferior à medida realizada ao norte da Ilha do Governador. Esta proporção se manteve entre os modelos, onde as maiores diferenças foram visualizadas na região ao norte da Ilha do Governador. Quando comparados ao modelo de RC01, os fluxos medidos diretamente foram 2 vezes inferior à medida realizada na praia do Catalão, 1 vezes inferior à medida próxima a Ilha das Cobras, e 6 vezes inferior à medida realizada ao norte da Ilha do Governador.

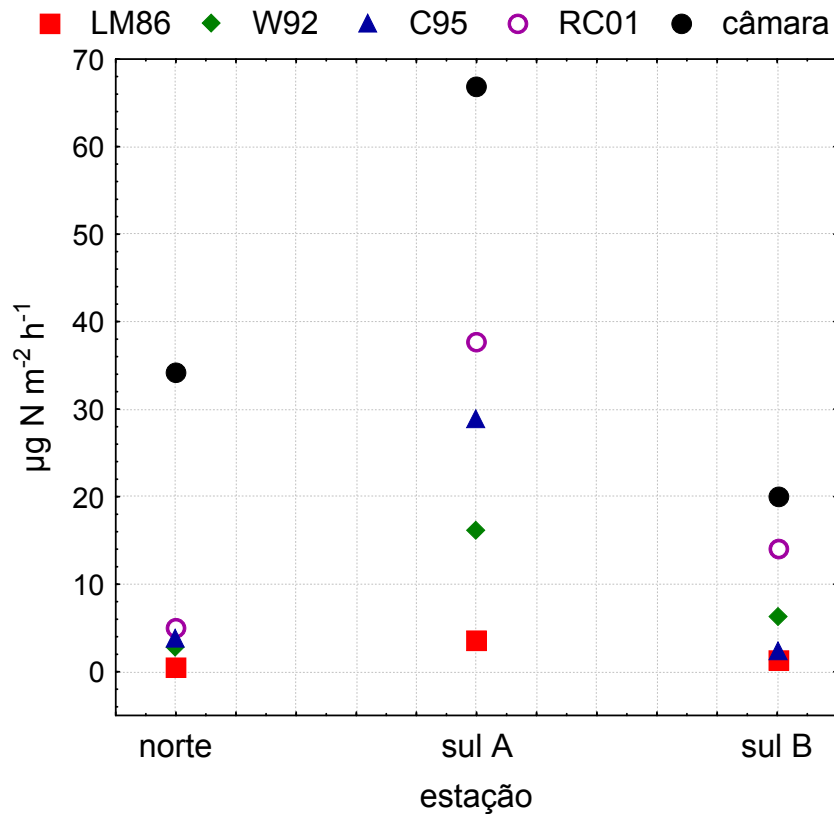


Figura 22 Comparação entre as medidas diretas e indiretas dos fluxos de óxido nítrico ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

No sistema lagunar Maricá-Guarapina, no litoral do Rio de Janeiro, as médias de fluxos de N_2O diretamente medidos variaram entre $-6,6$ e $24 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Barcellos, 2008), fluxos menores que os encontrados na Baía de Guanabara. Neste sistema, a comparação dos valores com os modelos de LM86, W92, C95 e RC01 mostraram tendência semelhante à observada nesta avaliação, sugerindo que o melhor modelo para o cálculo do K_w é o de RC01 e que ainda assim é possível as estimativas baseadas neste modelo subestimem o fluxo real.

5.2.4 Balanço parcial de N-N₂O.

A partir das considerações realizadas no item 4.2.5 onde foram definidos dois setores contrastantes na Baía de Guanabara, um ao redor da Ilha do Governador e outro na entrada da Baía, foram calculados os fluxos médios para cada um dos setores a partir dos valores estimados através do modelo RC01.

No período chuvoso, a entrada da Baía de Guanabara emitiu em média $4,3 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, e a diferença entre os dois extremos foi semelhante. Na entrada o fluxo médio foi de $2,5 \pm 0,9 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto próximo a Ilha do Governador foi estimado um fluxo de $3,4 \pm 1,0 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. No período seco, o fluxo médio foi de $4,8 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, contudo os fluxos observados na entrada da Baía e próximo a Ilha do governador foram um ordem de grandeza diferentes. Na entrada o fluxo médio foi de $4,9 \pm 2,5 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto próximo a Ilha do Governador foi estimado um fluxo de $20,5 \pm 21,5 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Considerando a área de espelho d'água da baía de 380 km^2 , estima-se uma taxa de emissão na entrada da Baía de Guanabara, região menos impactada, de 23 kg N dia^{-1} no período chuvoso e de 45 kg N dia^{-1} no período seco. Refletindo um pior cenário e extrapolando os fluxos encontrados a área mais impactada da Baía de Guanabara, seriam exportados para a atmosfera cerca de 31 kg N dia^{-1} no período chuvoso e de $187 \text{ kg N dia}^{-1}$ no período seco.

Estas estimativas representam aproximadamente 0,03% do total de N lançado nas águas da Baía de Guanabara diariamente, de acordo com o relatório realizado pelo JICA (1994), que estimou uma descarga de N total lançada na Baía de Guanabara através dos rios da ordem de 130-140 t N dia⁻¹.

5.2.5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A comparação de diferentes modelos para a estimativa indireta dos fluxos ar-água revelaram a importância da relação velocidade do vento e fluxos, sendo de fundamental importância as relações estabelecidas no cálculo de K_w . Os modelos comumente utilizados em regiões oceânicas, LM86 e W92, levam em consideração apenas o fluxo impulsionado pela velocidade do vento, desconsiderando as trocas por difusão molecular e turbulência na água. Por este motivo, para regiões costeiras

e estuarinas, os modelos de C95 e RC01 são os mais apropriados, pois levam em consideração a turbulência causada pelas correntes de maré.

A comparação com medidas diretas, realizadas através de câmaras estáticas, revelou valores ainda superiores aos estimados pelos modelos. Contudo a utilização de câmaras flutuantes não pode ser realizada em todas as regiões da Baía e em qualquer ocasião, pois requerem tempo bom, águas calmas e pouco vento. O modelo que mais se aproximou aos valores encontrados com as medidas diretas foi o de RC01, que se torna o recomendado para regiões com turbulência nas águas, como observado na Baía de Guanabara.

A emissão de N_2O das águas da Baía para a atmosfera é constante, sendo maior durante o período seco na região oeste próximo a Ilha do Governador. Contudo, esta emissão representa menos de 1% de todo o N lançado nas águas da Baía de Guanabara.

6 FLUXOS DE AMÔNIA NA INTERFACE AR-ÁGUA DE UM ESTUÁRIO EUTRÓFICO (BAÍA DE GUANABARA, RJ, BRASIL)

A química do nitrogênio no ambiente marinho é controlada por reações redox mediadas pelo fitoplâncton e por bactérias. Dentre os processos biológicos envolvidos estão: a assimilação pelo fitoplâncton, reações de oxidação (remineralização, amonificação e nitrificação) e reações de redução (desnitrificação e fixação de nitrogênio) (Libes, 1992). As reações redox produzem gases que são exportados para a atmosfera devido ao desequilíbrio entre as concentrações do ar e da água (Duce, *et al.*, 1991). Um dos principais gases de nitrogênio envolvidos neste processo é a amônia (NH_3).

O NH_3 é a base dominante na atmosfera, possui grande importância como neutralizadora dos ácidos presentes no ar, reagindo com os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3) presentes em partículas de aerossol na atmosfera e dando origem a partículas finas de sais de amônio [NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3] (Quinn, *et al.*, 1996). A deposição de sais de amônio pode contribuir para a acidificação de ambientes terrestres, eutrofização de ecossistemas aquáticos, em especial para ambientes de água doce, e aumento da produção e emissão de óxido nitroso (N_2O) (Lee, *et al.*, 1998; Matson, *et al.*, 1999). Atualmente, somente cerca de 20% das emissões globais de NH_3 provém de fontes naturais (e.g., solos e oceanos), o restante (~80%) tem como origem as atividades agrícolas e pecuárias, a queima de biomassa, a queima de combustíveis fósseis, a excreta humana e os catalisadores de veículos (Felix and Cardoso, 2004; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Kupra and Legge, 2000; Lee, *et al.*, 1998).

Estudos realizados em grandes centros urbanos e industriais no Brasil mostram que, em unidade molar, o aporte atmosférico (via deposição úmida) de NH_4^+ é tão alto quanto ou, na maioria das vezes, superior ao de NO_3^- , com concentrações girando em torno de $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ nas áreas distantes de fontes de

poluição e próximo a $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$ em áreas urbanas, de pastagens ou influenciadas por emissões industriais (de Mello, 2001; Felix and Cardoso, 2004; Fornaro, *et al.*, 2000; Rocha, *et al.*, 2003; Lara, *et al.*, 2001; Migliavacca, *et al.*, 2004). Estudos preliminares da concentração de NH_3 na atmosfera da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), apontaram valores elevados em torno de $13 \mu\text{g.m}^{-3}$ (18 ppb) (Maia, 2003). Na RMRJ, a deposição úmida de NH_4^+ ($5,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) é cerca de 2 vezes maior que a de NO_3^- ($2,3 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) (de Mello, 2001).

Na água, o nitrogênio amoniacal (NH_x) é encontrado nas formas ionizada, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, e dissolvida, $\text{NH}_3(\text{aq})$, e suas proporções dependem da temperatura, salinidade e principalmente pH (Quinn, *et al.*, 1987). Em águas costeiras e oceânicas não poluídas as concentrações de NH_x podem variar em torno de $1 \mu\text{M}$, sendo $5 \mu\text{M}$ um valor comum em estuários (Baumgarten, *et al.*, 1996). Na águas da Baía de Guanabara, as concentrações de NH_x atingem níveis bastante superiores ($\sim 150 \mu\text{M}$) àqueles verificados nas regiões oceânicas e estuarinas (Contador, 2000; FEEMA, 2000; JICA, 1994; Kjerfve, *et al.*, 1997; Lavrado, *et al.*, 1991; Mayr, *et al.*, 1989; Paranhos, *et al.*, 1993; Paranhos, *et al.*, 1998; Quiroga, 1999; Santos, 2001; Valentin, *et al.*, 1999; Guimarães and de Mello, 2006).

A Baía de Guanabara possui cerca de 380 km^2 de área superficial, incluindo ilhas, ilhotas e pedras, 131 km de perímetro, $1,87 \times 10^9 \text{ m}^3$ de volume d'água médio, cerca de 4.000 km^2 de bacia de drenagem e $100 \pm 60 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de vazão hídrica, (Coelho, 2007; Kjerfve, *et al.*, 1997). Sua bacia de drenagem abrange 16 municípios, englobando quase toda a RMRJ (Coelho, 2007). Dos 11 milhões de habitantes residentes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, cerca de 8,2 milhões geram esgotos domésticos que são lançados diretamente na baía com ou sem tratamento (Coelho, 2007).

Na Baía de Guanabara as concentrações de nitrogênio inorgânico são bastante elevadas (Guimarães and de Mello, 2006), levando a acreditar que esta é uma importante fonte de NH_3 para a atmosfera. O conhecimento das fontes, naturais ou antrópicas, bem como de suas grandezas, é necessário para um melhor entendimento do ciclo do N e avaliação dos impactos causados pelas atividades humanas aos ambientes naturais. Neste capítulo buscou-se verificar a variação espacial e sazonal dos fluxos ar-água de NH_3 .

6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1.1 Coleta de amostras.

Foram realizadas medidas no período chuvoso (4-8/04/2005; 41 estações) e seca (29/08-02/09/2005 e 10/08/2005; 46 estações), durante a maré enchente (Figura 5). A velocidade do vento foi medida no barco através de um anemômetro de campo portátil. A temperatura, salinidade e pH foram medidos diretamente na água através dos equipamentos Landylab LF1/LF 613T e WTW pH330/SET-1. As amostras de água foram coletadas com garrafa de Van Dorn de 5 L para em seguida serem retiradas alíquotas para a análise do nitrogênio amoniacal (NH_x).

6.1.2 Análise de Nitrogênio Amoniacal.

Para a quantificação do nitrogênio amoniacal (NH_x), ainda a bordo, 3 alíquotas de 5 mL de amostra de água foram transferidas para frascos de vidro âmbar de 60 mL (com tampa rosqueada) e imediatamente reagidas de acordo com o método do azul de indofenol (FAO, 1975). No mesmo dia da coleta, em laboratório, foram realizadas as medidas de absorbância de padrões e amostras em comprimento de onda de 630 nm num espectrofotômetro Hitachi modelo U-1100. O limite de detecção das análises de NH_x foi de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a reprodutibilidade dos resultados para análises realizadas em triplicata encontra-se entre $\pm 10 \%$.

6.1.3 Estimativas indiretas dos fluxos ar-água de NH_3 .

Os fluxos ar-água foram baseados na seguinte equação:

$$F = k_a (c_{eq,w} - c_a) \quad \text{equação 10}$$

onde F é o fluxo de gás ar-água. K_a é a velocidade de troca do gás na fase ar, c_a é a concentração do ar e $c_{eq,w}$ é a concentração que o ar teria em equilíbrio com a concentração de gás na água. O valor de F possui sinal positivo sempre que a

transferência se der do mar para a atmosfera (i.e., o mar atua como uma fonte de NH_3 para a atmosfera) e negativo sempre que a transferência se der da atmosfera para o mar (i.e., a atmosfera atua como uma fonte de NH_3 para o mar).

No caso da amônia (NH_3), da mesma forma que o dióxido de enxofre (SO_2) e o vapor d'água, a velocidade de transferência do gás na interface ar-água é controlada predominantemente pela resistência ao transporte em fase gasosa (r_a). Neste caso, a velocidade de transferência em fase gasosa (k_a), expressa em m s^{-1} , é a recíproca da resistência e pode ser calculada a partir da equação seguinte, adotada para gases solúveis em água (Duce, *et al.*, 1991):

$$k_a = 1/r_a = u/[770+45(M)^{1/3}] \quad \text{equação 11}$$

onde u representa a velocidade do vento (m s^{-1}) e M é a massa molecular do gás.

Para se calcular c_{eq} utiliza-se a seguinte expressão (Asman, *et al.*, 1994):

$$c_{\text{eq}} = M [\text{NH}_x]_w / \{RTH [1/\gamma_{\text{NH}_3} + 10^{\text{pH}} / (\gamma_{\text{NH}_4} K_{\text{NH}_4})]\} \quad \text{equação 12}$$

onde M é a massa molecular da amônia ($17,03 \text{ g mol}^{-1}$), $[\text{NH}_x]_w$ é a concentração de NH_x na água do mar ($\mu\text{mol L}^{-1}$), R é a constante dos gases perfeitos ($8,2075 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura (K), H_{NH_3} é a constante da Lei de Henry ($\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$), pH representa o pH medido da água do mar, γ_{NH_3} é o coeficiente de atividade da amônia hidratada ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na água do mar, γ_{NH_4} é o coeficiente de atividade do NH_4^+ na água do mar e K_{NH_4} é a constante de dissociação do NH_4^+ (mol L^{-1}).

A constante da Lei de Henry para a NH_3 é calculada em função da temperatura (T) a partir da equação (Dasgupta and Dong, 1986):

$$H = 56 \exp[4092(1/T - 1/298,15)] \quad \text{equação 13}$$

O coeficiente de atividade da $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é obtido a partir da equação (Garrels and Christ, 1965):

$$\gamma_{\text{NH}_3} = 1 + 0,085 I \quad \text{equação 14}$$

onde I corresponde a força iônica da água do mar calculada a partir da salinidade (S), através da equação (Lyman and Fleming, 1940):

$$I = 0,00147 + 0,01988 S + 2,08357 \times 10^{-5} S^2 \quad \text{equação 15}$$

Para $I < 0,5$, o coeficiente de atividade de um íon i , e.g., γ_{NH_4} , pode ser calculado a partir da Equação de Davies (SEINFELD, 1986):

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left\{ \left[\frac{I^{1/2}}{(1 + I^{1/2})} \right] - 0,2I \right\} \quad \text{equação 16}$$

onde A é calculada a partir da equação polinomial $A = 0,4896844 - 0,0007477 T + 2,729 \times 10^{-6} T^2$ e z_i corresponde a carga do íon i . Neste caso, i representa o íon NH_4^+ e, sendo assim, $\gamma_i = \gamma_{\text{NH}_4}$.

A constante de dissociação do NH_4^+ , K_{NH_4} , varia com a temperatura e é calculada a partir da equação (Bates and Pinching, 1950):

$$K_{\text{NH}_4} = 5,67 \times 10^{-10} \exp[-6286(1/T - 1/298,15)] \quad \text{equação 17}$$

As concentrações atmosféricas (C_a) adotadas foram de 1 e 5 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$, para simulação de ventos de origem marinha e continental respectivamente.

6.1.4 Análise dos dados.

Foram realizados testes estatísticos buscando identificar variações entre os períodos amostrados (Kruskal-Wallis – Statistica 6.0[®]), avaliada a correlação entre os parâmetros (Spearman – Statistica 6.0[®]), identificando os principais parâmetros que influenciam os fluxos ar-água.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1 Temperatura, salinidade, pH e nitrogênio amoniacal nas águas superficiais da Baía de Guanabara.

No período chuvoso a maior vazão das águas continentais influenciaram nos parâmetros físico-químicos, aumentando a temperatura e pH médios e diminuindo a salinidade média nas águas superficiais (Tabela 8). Ambos os três parâmetros foram significativamente diferentes entre os períodos amostrados ($p < 0,001$). Enquanto a temperatura e pH foram maiores durante o período chuvoso, característicos de águas continentais, a salinidade foi maior no período seco, característica de águas marinhas.

As concentrações médias de NH_x nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante os períodos chuvoso e seco de 2005 oscilaram entre 1,8 e $151,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. A média aritmética ($22,1 \pm 37,7 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi cerca de 5 vezes superior a mediana ($4,2 \mu\text{mol L}^{-1}$), evidenciando a forte influência de um pequeno número de amostras cujas concentrações foram bem maiores em relação as demais. O aumento da vazão hídrica durante o período chuvoso refletiu no aumento das concentrações de nitrogênio amoniacal (NH_x), contudo não foi observada diferença significativa entre os períodos ($p = 0,727$).

Tabela 8 Estatística descritiva dos valores de temperatura (T), salinidade (S), pH e nitrogênio amoniacal analisados no período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005

Período		T °C	S Ups	pH	NH_x $\mu\text{mol L}^{-1}$
chuvoso	Min	25,1	25,6	8,3	1,8
	Max	31,7	31,7	9,1	151,5
	Med	29,2	28,7	8,7	4,1
	Média	28,8	28,4	8,7	18,5
	Desvio	1,6	1,8	0,2	34,7
	N	41	40	41	41
seco	Min	23,4	26,0	7,9	0,1
	Max	28,2	37,5	8,8	145,2
	Med	25,6	33,5	8,4	4,7
	Média	25,8	33,1	8,4	25,4
	Desvio	1,3	2,4	0,3	40,4
	N	44	44	44	44

Legenda: Min – mínimo, Max – máximo, Med – mediana, n – número de amostras.

A oposição entre a influência oceânica e continental sobre os parâmetros analisados foram visualizados através da distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos (ver.1.4). Foram observadas maiores temperaturas no interior da Baía Guanabara, principalmente no período chuvoso, refletindo a influência das águas doces. As maiores salinidades foram encontradas na entrada da Baía durante o período chuvoso, contudo, durante o período seco os maiores valores foram encontrados no canal central e em alguns pontos no interior, refletindo a maior influência oceânica neste período. Os maiores valores de pH foram encontrados nas águas de menor salinidade em ambos os períodos analisados.

Os valores de nitrogênio amoniacal (Figura 7a-b) foram mais elevados próximo as margens leste e oeste do interior da baía. No período das chuvas, as maiores concentrações foram verificadas ao redor da Ilha do Governador ($>30 \mu\text{mol L}^{-1}$), enquanto no período seco, além das maiores concentrações na mesma região ($>60 \mu\text{mol L}^{-1}$), foram verificados valores bastante elevados ($>120 \mu\text{mol L}^{-1}$) na APA de Guapimirim (item 4.2.1).

6.2.2 Fluxos de NH_3 na interface ar-água das águas superficiais da Baía de Guanabara.

O fluxo ar-água depende da velocidade do vento (u) e da concentração de NH_3 no ar em equilíbrio com a concentração de NH_x na água (C_{eq}). A C_{eq} está diretamente relacionada às concentrações de NH_x na água, contudo variações no pH (positivamente), temperatura (positivamente) e salinidade (negativamente) também exercem forte influencia (Guimarães and de Mello, 2006).

A concentração de equilíbrio encontrada em 2005 variou de 0,1 a $520,3 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$. A média aritmética foi de $45,5 \pm 91,7 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ e a mediana $10,3 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$. Tanto a média como a mediana revelaram valores muito maiores do que o comumente encontrados na atmosfera, que varia de $1 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ em áreas não poluídas a aproximadamente $5 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ em regiões poluídas (de Mello, 2001; Felix and Cardoso, 2004; Fornaro and Gutz, 2003; Fornaro, *et al.*, 2000; Lara, *et al.*, 2001; Migliavacca, *et al.*, 2004; Rocha, *et al.*, 2003). Durante o período chuvoso foram observados concentrações maiores ($p = 0,016$) que as observadas no período seco (Tabela 9). Ainda, o grande desvio padrão encontrado e os maiores valores da média em relação a mediana revelam a grande influência de poucos

valores bastante elevados. Isto é visualizado na avaliação ponto a ponto (Figura 23a-b), onde valores menores que $5 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ foram calculados apenas em 6 estações durante o período chuvoso e em 19 estações durante o período seco. Os valores bastante elevados foram calculados nas amostras no lado oeste da Baía de Guanabara, refletindo as elevadas concentrações de NH_x , maiores temperaturas e baixas salinidades, além de altos valores de pH que podem estar relacionados a produção primária.

Tabela 9 Variações e médias da velocidade do vento (u), coeficiente de troca (K_a), concentração de equilíbrio (C_{eq}) e fluxos ar-água analisados durante o período chuvoso e seco de 2005.

Período		u m s^{-1}	K_a 10^3 m s^{-1}	C_{eq} $\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	
					C_{ar} $1 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$	C_{ar} $5 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$
Chuvoso	Minimo	0,5	0,6	1,8	12,7	-52,2
	Maximo	8,2	9,2	520,3	5356,0	5314,8
	Mediana	2,8	3,1	12,4	78,2	45,2
	Média	3,0	3,4	65,7	592,1	552,4
	Desvio	1,8	2,0	121,0	1110,1	1106,5
Seco	Minimo	0,0	0,0	0,1	-7,4	-68,8
	Maximo	7,0	7,9	205,4	2219,2	2175,8
	Mediana	2,7	3,0	7,7	51,0	25,9
	Média	2,9	3,2	27,4	266,8	228,0
	Desvio	1,7	1,8	48,5	519,9	517,7

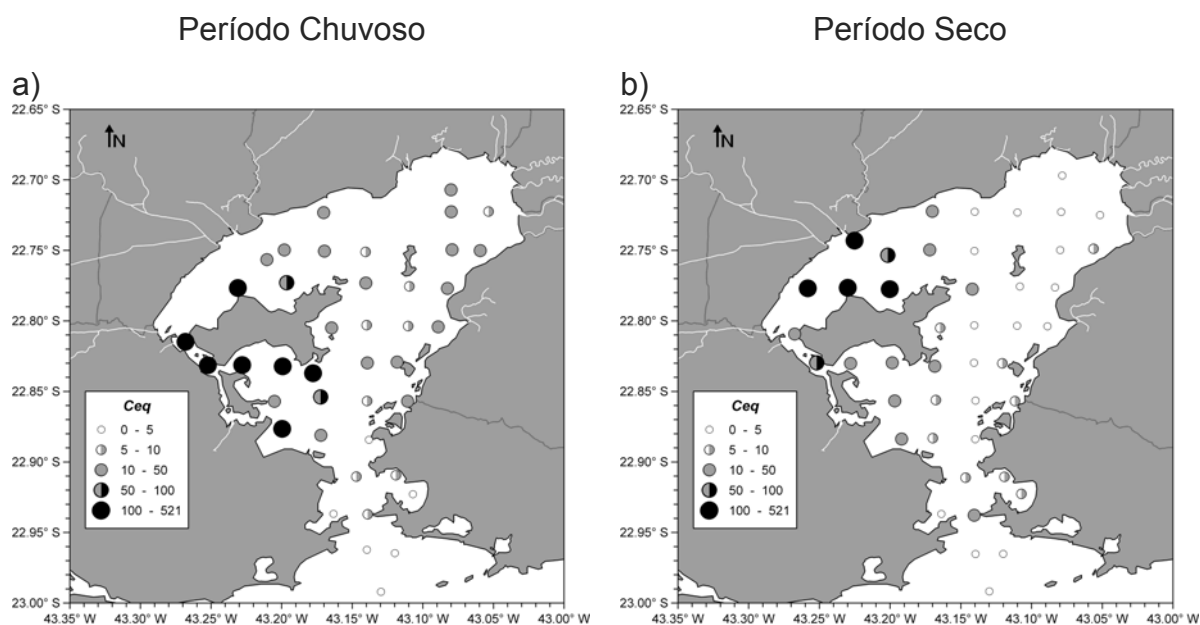


Figura 23 Distribuição espacial dos valores da Concentração de equilíbrio (C_{eq} - $\mu\text{g m}^{-3}$) nas águas superficiais da Baía de Guanabara durante o período chuvoso (abril) e seco (agosto) de 2005.

Todos os parâmetros analisados, em especial a C_{eq} , refletiram nos fluxos ar-água estimados (-68,8 a 5356 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Em média, a Baía de Guanabara exportou valores maiores ($p < 0,001$) no período chuvoso, de 552 a 592 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, que no período seco, de 228 a 267 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, podendo ser considerada uma fonte significativa de NH_3 para a atmosfera do RMRJ (Tabela 9).

As características espaciais da Baía de Guanabara se mantiveram independente do período amostrado. Os maiores fluxos calculados foram observados na região da Ilha do Governador (chuvosa $> 500 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, seca $> 250 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$), onde foram encontradas menores salinidades e elevada concentração de NH_x em ambos os períodos (Figura 24). Fluxos negativos, que indicam a transferência de NH_3 do ar para a água, ocorreram com maior intensidade e em mais pontos durante o período seco. Durante o período chuvoso, somente considerando a concentração de 5 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ na atmosfera, foram estimados fluxos negativos na região da entrada da Baía de Guanabara ($> -7,4 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Durante o período seco, foram observados fluxos negativos considerando ambas as concentrações atmosféricas pré-estabelecidas. Considerando C_{ar} de 1 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ foram estimados fluxos negativos em alguns pontos do canal central ($< -0,6 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$), enquanto para C_{ar} de 5 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ foram calculados fluxos negativos ao longo de todo o canal central e na região da APA de Guapimirim ($< -0,3 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$).

No período chuvoso, os fluxos ar-água foram fortemente influenciados pelas concentrações de NH_x ($\rho > 0,870$, $p < 0,05$) e pelo pH ($\rho > 0,623$, $p < 0,05$), ambos correlacionados positivamente com as estimativas dos fluxos. No período seco, as concentrações de NH_x foram determinantes para os fluxos de NH_3 , correlacionando-se positivamente ($\rho > 0,517$, $p < 0,05$). Os valores de pH, no período seco, correlacionaram-se negativamente, tanto com os fluxos de NH_3 ($\rho > -0,479$, $p < 0,05$) quanto com as concentrações de NH_x ($\rho = -0,595$, $p < 0,05$).

Os fluxos estimados durante o período chuvoso de 2005 foram semelhantes aos observados por Guimarães e de Mello (2006) durante o mesmo período de 2004 (média de 450 a 480 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Contudo, os autores estimaram fluxos ainda maiores para o período seco (393 a 660 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) baseados somente no aumento da velocidade do vento e sem considerar variações nas concentrações de NH_x e dos parâmetros físico-químicos. Apesar de Guimarães e de Mello (2006) terem concluído que os fluxos são influenciados principalmente pela velocidade do

vento, na Baía de Guanabara as concentrações de NH_x e os valores de pH exerceram grande influência na estimativa dos fluxos. Outro fator fundamental para a baixa estimativa para o período seco de 2005 foi a semelhança na velocidade de vento encontrada em ambos os períodos ($p = 0,869$).

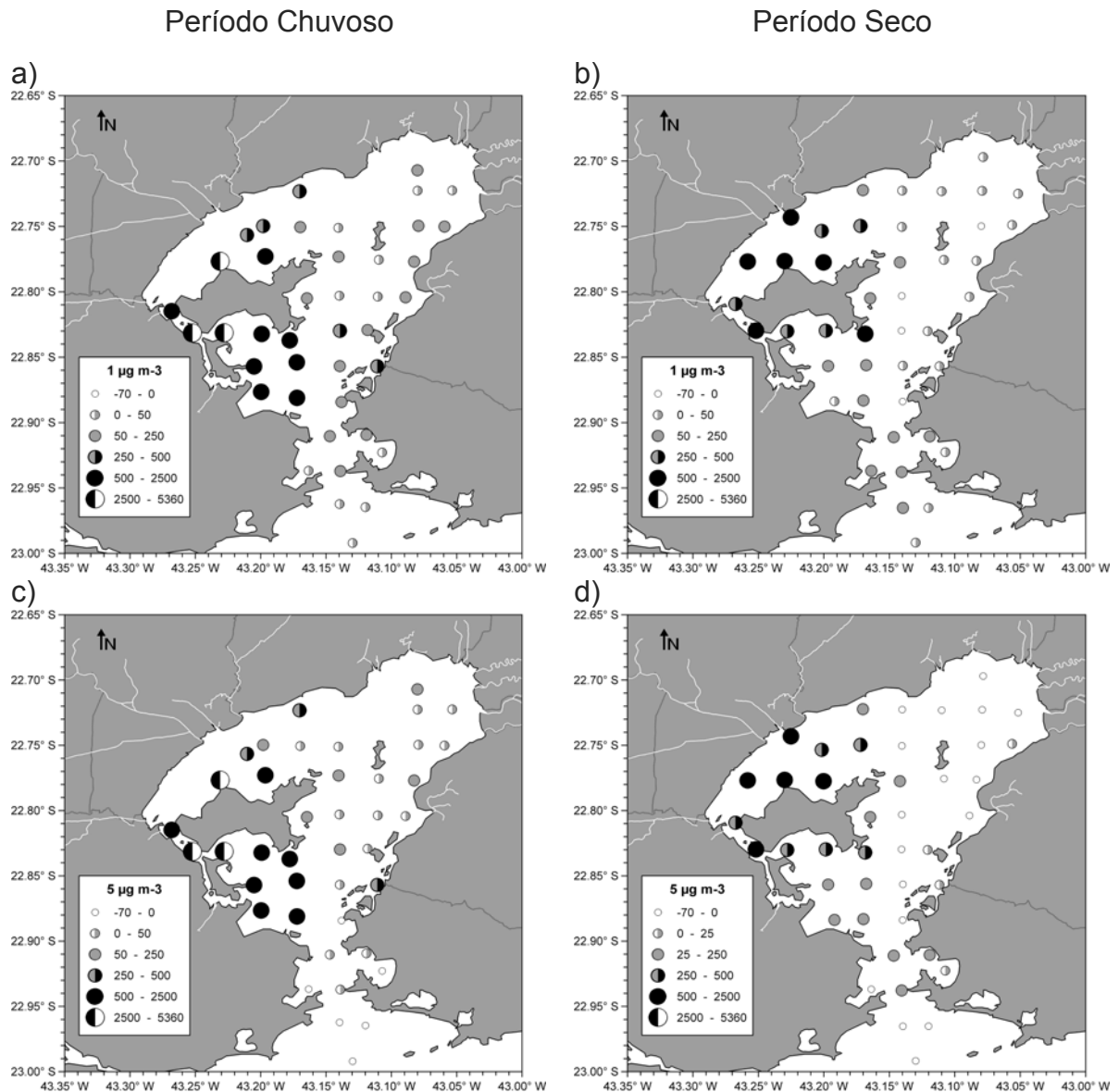


Figura 24 Fluxos ar-água de NH_3 ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) estimados nas águas superficiais da Baía de Guanabara sobre a influência de ventos marinhos (a;b) e continentais (c;d) durante o período chuvoso e seco de 2005.

6.2.3 Balanço parcial de N-NH₃.

Considerando os valores médios do fluxo de NH₃ na interface ar-água na Baía de Guanabara no período chuvoso de 450 e 480 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e no período seco de 450 e 480 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, e a área de espelho d'água da baía de 380 km², estima-se uma taxa de emissão de 5,0 a 5,4 t N dia⁻¹ no período chuvoso e de 2,1 a 2,4 t N dia⁻¹ no período seco.

Se forem consideradas as diferenças entre as regiões mais impactada, próximo a Ilha do governador, e com maior renovação de águas, entrada da Baía, os fluxos encontrados revelam emissões bastante diferenciadas. Próximo a Ilha do Governador os fluxos foram de 3157 a 3192 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período chuvoso, e de 412 a 457 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período seco. Para a região menos impactada os fluxos oscilaram entre -13,6 a 37,7 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período chuvoso, e 6,4 a 79,9 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período seco. Todas as estimativas consideraram concentrações atmosféricas de 1 a 5 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$. Este cenário revela a elevada emissão de amônia para a atmosfera no setor oeste da Baía de Guanabara.

De acordo com o relatório realizado pelo JICA (1994), a descarga de N total lançada na Baía de Guanabara através dos rios são da ordem de 130-140 t N dia⁻¹, fazendo com que a presente estimativa representasse de 2 a 4% do total de N lançado nas águas da Baía de Guanabara diariamente.

A taxa de deposição atmosférica de N inorgânico (NH₄⁺ + NO₃⁻) através da chuva (deposição úmida) é em torno de 0,8 t N dia⁻¹ - valor calculado com base na área de espelho d'água da baía (380 km²) e um fluxo atmosférico, via deposição úmida somente, de 7,3 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ (de Mello, 2003). Desta forma a concentração exportada pelas águas da Baía de Guanabara alimentam as concentrações encontradas na atmosfera.

6.3 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os fluxos de NH_3 da Baía de Guanabara para a atmosfera são bastante elevados e representam uma importante fonte deste composto na região adjacente às suas águas. A concentração de equilíbrio na atmosfera em relação à concentração na água encontrada em 2005 revelou valores muito maiores do que o comumente encontrado, que varia de $1 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ em áreas não poluídas a aproximadamente $5 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ em regiões poluídas. Isto foi claramente visualizado ao redor da Ilha do Governador, região que apresentou valores de até $520 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ durante o período chuvoso.

Os fluxos na interface ar-água lançam para a atmosfera adjacente a Baía de Guanabara cerca de 2 a 5 t N dia^{-1} , que representa até 4% do total de N lançado nas águas. Vale ressaltar que esta é uma estimativa média e que a Baía de Guanabara possui valores bastante heterogêneos de NH_x em suas águas. A entrada na Baía revelou valores baixos de fluxos, inclusive valores de transferência da atmosfera para as águas, entretanto a região ao redor da Ilha do Governador emite valores bem mais elevados, tornando as águas da Baía uma importante fonte deste composto na atmosfera da região Metropolitana do Rio de Janeiro.

7 SÍNTESE

A influência das águas de origem continental na heterogeneidade das concentrações de N e P na Baía de Guanabara é evidente em ambas as épocas amostradas. Foi encontrada uma influência no aumento das concentrações de P e uma diluição das concentrações de N durante o período chuvoso. As maiores concentrações foram normalmente encontradas no setor oeste, ao redor da Ilha do Governador. As concentrações de N e P orgânicos apresentaram valores elevados no setor oeste durante o período chuvoso e próximo às margens durante o período seco.

Uma predominância de valores da razão N:P iguais ou inferiores a 8:1 revelam uma contribuição importante de P de origem continental durante o período chuvoso. No período seco esta contribuição torna-se menos acentuada, com valores N:P se aproximando a 16:1 e até mesmo superiores a este, chegando até 32:1.

Os processos biológicos que envolvem o ciclo do N e P na Baía de Guanabara necessitam ser melhor avaliados e compreendidos. As características encontradas mostram a heterogeneidade das características hidrológicas da baía de Guanabara, revelando setores com diferentes capacidades de suporte a impactos antrópicos, como já encontrado por diversos trabalhos realizados na Baía de Guanabara (Mayr, *et al.*, 1989; Kjerfve, *et al.*, 1997; JICA, 1994).

Foram observados dois setores contrastantes na Baía de Guanabara: a entrada da Baía, com menores valores de NH_x e N_2O , e a região oeste da Baía, ao redor da Ilha do Governador, com valores elevados de nutrientes e conseqüentemente fluxos dos gases de N.

As concentrações de N_2O nas águas de superfície nos períodos chuvoso (7,4-10,6 nmol L^{-1}) e seco (5,8-33,9 nmol L^{-1}) refletiram o processo de diluição das

águas superficiais causada pela sazonalidade. A correlação entre as concentrações de N_2O e as concentrações de NO_2^- sugere que a produção de N_2O neste ambiente deva estar associada predominantemente ao processo de nitrificação, do qual o N_2O surge como subproduto na etapa de oxidação do NH_4^+ a NO_2^- . A razão N_2O/NO_2^- média verificada nas águas superficiais da Baía de Guanabara foi de 0,02, valor intermediário a faixa encontrada por Goreau *et al.* (1980) utilizando uma ampla faixa em termos de disponibilidade de O_2 , corroborando a hipótese de que a nitrificação seja o principal processo formador do N_2O nas águas superficiais da baía.

Os fluxos de N_2O mais altos foram observados utilizando o modelo RC01 (-2,1 a $41 \mu g N m^{-2} h^{-1}$), com valores aproximadamente 10 vezes maiores do que os fluxos calculados utilizando LM86 (-0,2 a $14 \mu g N m^{-2} h^{-1}$). Os maiores fluxos foram estimados durante o período seco, enquanto os fluxos negativos, que indicam a transferência de N_2O da atmosfera para a água, foram observados apenas no período chuvoso.

As 3 medidas realizadas com as câmaras flutuantes estiveram entre $20 \mu g N m^{-2} h^{-1}$ e $67 \mu g N m^{-2} h^{-1}$. Esses fluxos medidos diretamente foram mais altos do que os estimados usando o modelo de RC01, calculados usando medidas simultâneas a utilização das câmaras.

Considerando a área de espelho d'água da baía de $380 km^2$, estima-se uma taxa de emissão na entrada da Baía de Guanabara, região menos impactada, de $23 kg N dia^{-1}$ no período chuvoso e de $45 kg N dia^{-1}$ no período seco. Refletindo um pior cenário e extrapolando os fluxos encontrados a área mais impactada da Baía de Guanabara, seriam exportados para a atmosfera cerca de $31 kg N dia^{-1}$ no período chuvoso e de $187 kg N dia^{-1}$ no período seco.

Nossos resultados mostram as incertezas associadas com medições indiretas da troca de gás na interface ar-água em sistemas estuários, onde os fluxos N_2O podem ser mais altos do que os revelados por estudos anteriores.

Os fluxos de NH_3 na interface ar-água são determinados pela concentração de equilíbrio (C_{eq}) que mostrou ter a concentração de NH_x nas águas superficiais como principais fatores de controle. O pH foi o segundo parâmetro de maior influência, contudo a temperatura e salinidade superficiais também determinaram a variação da C_{eq} .

Foi observada claramente a oposição entre a influência oceânica e continental sobre os parâmetros analisados, com maiores temperaturas no interior da Baía Guanabara, principalmente no período chuvoso, refletindo a influência das águas doces, e maiores salinidades na entrada da Baía durante o período chuvoso. Durante o período seco os maiores valores de salinidade foram encontrados no canal central e em alguns pontos no interior, refletindo a maior influência oceânica neste período. O NH_x , bem como o pH esteve bem correlacionado com águas de menor salinidade e maior temperatura.

A concentração de equilíbrio encontrada em 2005 variou de 0,1 a 520,3 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ (média = $45,5 \pm 91,7 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ e mediana = $10,3 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$). Tanto a média como a mediana revelaram valores muito maiores do que o comumente encontrados na atmosfera (de $1 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ a $5 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$). Os fluxos médios calculados (chuvosa = 552 a 592 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, seca = 223 a 261 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) refletiram as condições hidrológicas encontradas em ambos os períodos avaliados em 2005 e corresponderam a uma taxa de emissão de aproximadamente 5 t N dia^{-1} no período chuvoso e 2 t N dia^{-1} no período seco. Considerando as diferenças entre as regiões mais impactada, próximo a Ilha do governador, e com maior renovação de águas, entrada da Baía, os fluxos encontrados revelam emissões bastante diferenciadas. Próximo a Ilha do Governador os fluxos foram de 3157 a 3192 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período chuvoso, e de 412 a 457 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período seco. Para a região menos impactada os fluxos oscilaram entre -13,6 a 37,7 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período chuvoso, e 6,4 a 79,9 $\mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, no período seco. Todas as estimativas consideraram concentrações atmosféricas de 1 a 5 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$. Este cenário revela a elevada emissão de amônia para a atmosfera no setor oeste da Baía de Guanabara.

8 CONCLUSÕES

A avaliação das concentrações de nitrogênio amoniacal (NH_x) e das concentrações de óxido nítrico (N_2O), bem como das concentrações de NID, PID e parâmetros físico-químicos, nas águas superficiais da Baía de Guanabara revelaram:

- I. A influência marcante de águas de origem continental durante o período chuvoso, refletindo em maiores temperaturas, menores salinidades, maiores valores de pH, menores concentrações de NO_3^- e NO_2^- , e maiores concentrações de PO_4^{3-} .
- II. As concentrações de NH_x representaram 84% do NID durante o período chuvoso e 53% durante o período seco, contudo não foram significativamente diferente entre os períodos avaliados.
- III. A avaliação dos parâmetros físico-químicos e nutrientes nas águas superficiais da Baía de Guanabara revelaram a heterogeneidade das condições hidrológicas e estado trófico.
- IV. A identificação do setor ao redor da Ilha do Governador com valores elevados de N e P, bem como a evidente influência de águas de origem continental, revelam a principal fonte de poluição: os esgotos domésticos. Fica claro o contraste entre esta região impactada e a entrada da Baía.
- V. A dinâmica que envolve a região da APA de Guapimirim e o canal central, precisa de melhores avaliações. Durante o período chuvoso, esta região apresentou características semelhantes a entrada, contudo durante o período seco o canal central próximo a Ilha de Paquetá e APA de Guapimirim apresentaram características diferenciadas.
- VI. O presente estudo revelou um avanço do setor 5 (oeste da Baía de Guanabara) e uma melhora do setor 4 (APA de Guapimirim) considerando a

setorização realizada na década de 90. Isto pode ser reflexo da amostragem durante a maré enchente, ou a evolução dos programas de despoluição implementados na Baía.

- VII. A exportação de N_2O das águas da Baía para a atmosfera predominou. No período chuvoso foi encontrado valores médios de $2,5 \pm 0,9 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, na entrada da Baía, enquanto próximo a Ilha do Governador foi estimado um fluxo de $3,4 \pm 1,0 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. No período seco, o fluxo médio foi de $4,8 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, contudo os fluxos observados na entrada da Baía e próximo a Ilha do governador foram um ordem de grandeza diferentes. Na entrada o fluxo médio foi de $4,9 \pm 2,5 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto próximo a Ilha do Governador foi estimado um fluxo de $20,5 \pm 21,5 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.
- VIII. A comparação de diferentes modelos para a estimativa indireta dos fluxos ar-água revelaram a importância da relação velocidade do vento e fluxos ar-água.
- IX. Os modelos comumente utilizados em regiões oceânicas, LM86 e W92, levam em consideração apenas o fluxo impulsionado pela velocidade do vento, desconsiderando as trocas por difusão molecular e turbulência na água. Por este motivo, para regiões costeiras e estuarinas, os modelos de C95 e RC01 são os mais apropriados, pois levam em consideração a turbulência causada pelas correntes de maré.
- X. A comparação com medidas diretas, realizadas através de câmaras estáticas, revelou valores ainda superiores aos estimados pelos modelos. Contudo a utilização de câmaras flutuantes não pode ser realizada em todas as regiões da Baía e em qualquer ocasião, pois requerem tempo bom, águas calmas e pouco vento.
- XI. O modelo que mais se aproximou aos valores encontrados com as medidas diretas foi o de RC01, que se torna o recomendado para regiões com turbulência nas águas, como observado na Baía de Guanabara.
- XII. A emissão de N_2O das águas da Baía para a atmosfera é constante, sendo maior durante o período seco na região oeste próximo a Ilha do Governador. Contudo, esta emissão representa menos de 1% de todo o N lançado nas águas da Baía de Guanabara.

- XIII. A exportação de NH_3 das águas da Baía para a atmosfera predominou, revelando valores contribuições médias de 2 a 5 t N dia⁻¹. Transferências da atmosfera para as águas da Baía foram encontrados nas enseadas de Jurujuba e Icaraí e em alguns pontos do canal central e APA de Guapimirim. Fluxos de transferência da atmosfera para as águas da Baía observados no período seco foram 1 ordem de grandeza maior que os observados no período chuvoso.
- XIV. A concentração de equilíbrio na atmosfera em relação a concentração na água encontrada em 2005 revelou valores muito maiores do que o comumente encontrado. Isto foi claramente visualizado ao redor da Ilha do Governador, região que apresentou valores bem elevados, alcançando valores de até 520 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ durante o período chuvoso.
- XV. Os fluxos na interface ar-água representam até 4% do total de N lançado nas águas da Baía de Guanabara. Vale ressaltar que esta é uma estimativa média e que a Baía de Guanabara possui valores bastante heterogêneos de NH_x em suas águas. A entrada na Baía revelou valores baixos de fluxos, inclusive valores de transferência da atmosfera para as águas, entretanto a região ao redor da Ilha do Governador emite valores bem mais elevados, tornando as águas da Baía uma importante fonte deste composto na atmosfera.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMADOR, E.D.S. *Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos: homem e natureza*. Rio de Janeiro: edição do autor. 1997. 539 p.

ASMAN, W.A.H.; HARRISON, R.M.; OTTLEY, C.J. Estimation of the Net Air-Sea flux of Ammonia Over the Southern Bight of the North Sea. *Atmospheric Environment*, v. 28, n. 22, p.3647-3654. 1994.

BANGE, H.W.; RAPSOMANIKIS, S.; ANDREAE, M.O. The Aegean Sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane. *Marine Chemistry*, v. 53, p.41-49. 1996.

BARNES, J.; OWENS, N.J.P. Denitrification and Nitrous Oxide Concentrations in the Humber Estuary, UK, and Adjacent Coastal Zones. *Marine Pollution Bulletin*, v. 37, n. 3-7, p.247-260. 1998.

BATES, R.G.; PINCHING, G.D. Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50°. *Am. Chem. J.*, v. 72, p.1393. 1950.

BAUMGARTEN, M.D.G.Z.; ROCHA, J.M.D.B.; NIENCHESKI, L.F.H. *Manual de Análises em Oceanografia Química*. Rio Grande: Editora Furg. 1996.

BROECKER, W.S.; PENG, T.-H. Gas exchange measurements in natural systems. In: BRUTSAERT, W.; JIRKA, G.H.(Ed.). *Gas transfer at water surfaces*: D. Reidel Publishing Company, 1984, 479-493 p.

BUTLER, J.H., ELKINS, J.W.; THOMPSON, T.M. Tropospheric and Dissolved N₂O of the west Pacific and East Indian Oceans during the El Niño Southern Oscillation Event of 1987. *Journal of Geophysical Research*, v. 94, n. D12, p.14,865-814,877. 1989.

CLARK, J.F., SCHLOSSER, P., SIMPSON, H.J., STUTE, M., WANNINKHOF, R.; HO, D.T. Relationship between Gas Transfer Velocities and Wind Speeds in the Tidal Hudson River Determined by the Dual Tracer Technique. In: JÄHNE, B.; MONAHAN, C.(Ed.). *Air-Water Gas Transfer*. AEON Verlag & Studio, 1995, 785-800 p.

COELHO, V. *Baía de Guanabara: uma história de agressão ambiental*. Rio de Janeiro: casa da palavra. 2007.

CONTADOR, L.S. *Bacterioplâncton na Baía de Guanabara (RJ): análises quantitativas por citometria em fluxo, microscopia de epifluorescência e cultivo* (Dissertação de mestrado). Instituto de Ciências Biológicas e Ambientais, Universidade Santa Úrsula. 2000. 74 p.

COUTO, V.B. *Fluxos de amônia e óxido nitroso na interface ar-água do sistema lagunar de Maricá-Guarapina* (Dissertação de mestrado). Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense. 2008. 76 p.

CRUSIUS, J.; WANNINKHOF, R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology Oceanographic*, v. 48, n. 3, p.1010-1017. 2003.

DASGUPTA, P.K.; DONG, S. Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia. *Atmos. Environ.*, v. 20, n. 3, p.565-570. 1986.

DAVIDSON, E.A.; SCHIMMEL, J.P. Trace gas exchange across the air-sea interface in freshwater and coastal marine environments. In: MATSON, P.A.; HARRIS, R.C.(Ed.). *Biogenic trace gases measuring emissions from soil and water*. Blackwell Science Ltd., 1995, 327-367 p.

DE MELLO, W.Z. Precipitation Chemistry in the Coast of Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, v. 114, p.235-242. 2001.

DE MELLO, W.Z. *Composição Química da Chuva no Litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9, 2003, Belém, PA. *Livro de Resumos Expandidos* Belém, 2003, p. 6-8

DE MELLO, W.Z.; GOREAU, T.J. Fluxos de óxido nitroso (N₂O) e dióxido de carbono (CO₂) em solos de remanescentes da Floresta Atlântica no sudeste do Brasil. *Geoquímica Brasiliensis*, v. 12, n. 1/2, p.17-27. 1998.

DUCE, R.A., LISS, P.S., MERRILL, J.T., ATLAS, E.L., BUAT-MENARD, P., HICKS, B.B., MILLER, J.M., PROSPERO, J.M., ARIMOTO, R., CURCH, T.M., ELLIS, W., GALLOWAY, J.N., HANSEN, L., JICKELLS, T.D., KNAP, A.H., REINHARDT, K.H., SCHNEIDER, B., WOLLAST, R.; ZHOU, M. The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 5, n. 3, p.193-259. 1991.

ESTEVEZ, F.D.A. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Editora Interciência / FINEP. 1998. p.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). [Relatório],1975.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE (FEEMA). *Qualidade das águas da Baía de Guanabara*. Rio de Janeiro: FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. 2000

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH₃) Atmosférica: Fontes, transformações, sorvedouros e métodos de análise. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p.123-130. 2004.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: theory, experiments and applications*. San Diego: Academic Press. 2000.

FORNARO, A.; GUTZ, I.G.R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2-contribution of formic and acetic acids. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 1, p.117-128. 2003.

FORNARO, A., SOUZA, S.R., VASCONCELLOS, P.C., BRUNI, H.S., MONTERO, L., CARVALHO, L.R.F.D., GUTZ, I.G.R., F., A.M.; GONÇALVES, F.L.T. In: Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 23. Poços de Caldas, 2000.

GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. San Francisco: Freeman, Cooper & Company. 1965. p.

GOREAU, T.J., KAPLAN, W.A., WOFSEY, S.C., MCELROY, M.B., VALOIS, F.W.; WATSON, S.W. Production of NO_2^- and N_2O by Nitrifying Bacteria at Reduced Concentrations of Oxygen. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 40, n. 3, p.526-532. 1980.

GRASSHOFF, K.M., EHRHARDT, K.; KREMLING, K. *Methods of Seawater Analysis*. Deerfeld Beach, Florida: Verlag Chemie. 1983.

GUIMARÃES, G.P. *Estimativa dos fluxos de amônia e óxido nitroso na interface ar-mar da Baía de Guanabara, RJ* (Dissertação de mestrado). Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. 2005. 116 p.

GUIMARÃES, G.P.; DE MELLO, W.Z. Estimativa do fluxo de amônia na interface mar-atmosfera na Baía de Guanabara - estudo preliminar. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p.54-60. 2006.

GUIMARÃES, G.P.; DE MELLO, W.Z. Fluxos de óxido nitroso na interface ar-mar na Baía de Guanabara. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p.1613-1620. 2008.

HASHIMOTO, S., GOJO, K., HIKOTA, S., SENDAI, N.; OTSUKI, A. Nitrous oxide emissions from coastal waters in Tokyo Bay. *Marine Environmental Research*, v. 47, p.213-223. 1999.

HATTORI, A. Denitrification and Dissimilatory Nitrate Reduction. In: CARPENTER, E.J.; CAPONE, D.G.(Ed.). *Nitrogen in the Marine Environment*. Academic Press, 1983.

HOLLAND, H.D. *The chemistry of the atmosphere and oceans*. USA: Wiley-Interciences. 1978.

HORNE, R.A. *Marine Chemistry*. USA: Wiley-Intercience. 1969.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). *Climate Change 2007: Synthesis Report*. 2007, 52 p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). *Climate change and water*. 2008, 214 p.

JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY KOKUSAI KOGYO CO. LTD. (JICA). *The Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem - Summary*. 1994, 39 p.

MARQUES JÚNIOR, A.N., CRAPEZ, M.A.C.; BARBOZA, C.D.N. Impact of the Icaraí Sewage Outfall in Guanabara Bay, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 49, n. 4, p.643-650. 2006.

KAPLAN, W.A. Nitrification. In: CARPENTER, E.J.; CAPONE, D.G.(Eds.). *Nitrogen in the Marine Environment*. Academic Press, 1983.

KJERFVE, B., RIBEIRO, C.H.A., DIAS, G.T.M., FILIPPO, A.M.; QUARESMA, V.D.S. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, v. 17, n. 13, p.1609-1643. 1997.

KOROLEFF, F. Determination of phosphorus. In: GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M.; KREMLING, K.(Eds.). *Methods of seawater analysis*: Verlage Chemie 1983.

KUPRA, S.V.; LEGGE, A.H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assesment from an ecological perspective. *Environmental Pollution*, v. 107, p.31-45. 2000.

LAMONTAGNE, M.G., DURAN, R.; VALIELA, I. Nitrous oxide sources and sinks in coastal aquifers and coupled estuarine receiving waters. *The Science of the Total Environment*, v. 309, p.139-149. 2003.

LARA, L.B.L.S., ARTAXO, P., MARTINELLI, L.A., VICTORIA, R.L., CAMARGO, P.B., KRUSHE, A., AYRES, G.P., FERRAZ, E.S.B.; BALLESTER, M.V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 29, p.4937-4945. 2001.

LAVRADO, H.P., MAYR, L.M., CARVALHO, V.; PARANHOS, R. *Evolution (1980-1990) of Ammonia and Dissolved Oxygen in Guanabara Bay, RJ, Brazil*. In: SYMPOSIUM ON COASTAL AND OCEAN MANAGEMENT - COASTAL ZONE'91, 7, 1991, Long Beach, California. Proceedings of SEVENTH SYMPOSIUM ON COASTAL AND OCEAN MANAGEMENT - COASTAL ZONE'91, Long Beach, California: American Society of Civil Engineers, 1991, p. 3234-3245

LEE, D.S., HALLIWELL, C., GARLAND, J.A., DOLLARD, G.J.; KINGDON, R.D. Exchange of Ammonia at the Sea Surface - A Preliminary Study. *Atmospheric Environment*, v. 32, n. 3, p.431-439. 1998.

LIBES, S.M. *An Introduction to Biogeochemistry*. JOHN WILEY AND SONS LTD. 1992.

LINVIGSTON, R.J. *Eutrophication process in coastal system: origin and succession of plankton blooms and effects on secondary production in gulf coast estuaries*. Boca Raton: CRC press. 2001.

LISS, P.S.; MERLIVAT, L. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. In: BUAT-MÉNARD, P.(Ed.). *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*: D. Reidel Publishing Company, 1986, 113-127 p.

LISS, P.S.; SLATER, P.G. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, v. 247, p.181-184. 1974.

LYMAN, J.; FLEMING, R.H. *J. Marine Res.*, v. 3, p.134. 1940.

MACÊDO, J.A.B.D. *Introdução a Química Ambiental (química & meio ambiente & sociedade)*. Juiz de Fora, MG: SBQ-MG. 2002.

MACINTYRE, S., WANNINKHOF, R.; CHANTON, J.P. Trace gas exchange across the air-sea interface in freshwater and coastal marine environments. In: MATSON, P.A.; HARRIS, R.C.(Eds.). *Biogenic trace gases measuring emissions from soil and water*. Blackwell Science Ltd., 1995, 52-97 p.

MATSON, P.A.; MCDOWELL, W.H.; TOWNSEND, A.R.; VITOUSEK, P.M. The globalization of N deposition: ecosystem consequences in tropical environments. *Biogeochemistry*, v. 46, n. 1-3, p.67-83. 1999.

MAYR, L.M.; TENENBAUM, D.R.; VILLAC, M.C.; PARANHOS, R.; NOGUEIRA, C.R., BONECKER, S.L.C.; BONECKER, A.C.T. *Hydrobiological Characterization of Guanabara Bay*. In: Symposium on Coastal and Ocean Management - Coastal Zone'89, 7, Long Beach, California. Proceedings of Seventh Symposium on Coastal and Ocean Management - Coastal Zone'89, Long Beach, California: American Society of Civil Engineers, 1989, p. 124-137

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E.C.; PIRES, M.; FACHEL, J. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 11, p.1641-1656. 2004.

MORELL, J.M.; CAPELLA, J.; MERCADO, A.; BAUZA, J.; CORREDOR, J.E. Nitrous oxide fluxes in Caribbean and tropical Atlantic waters: evidence for near surface production. *Marine Chemistry*, v. 74, p.131-143. 2001.

OLIVIER, J.G.J.; BOUWMANA, F.; HOEKA, K.W.V.D.; BERDOWSKIB, J.J.M. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990. *Environmental Pollution*, v. 102, n. 1, p.135-148. 1998.

OUDOT, C.; JEAN-BAPTISTE, P.; FOURRÉ, E.; MORMICHE, C., GUEVEL, M., TERNON, J.-F.; CORRE, P.L. Transatlantic equatorial doistribution of nitrous oxide and methane. *Deep-sea Research I*, v. 49, p.1175-1193. 2002.

OWENS, N.J.P. Estuarine nitrification: a naturally occurring fluidized bed reaction? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 22, p.31-44. 1986.

- PAERL, H.W. Interaction of Nitrogen and Carbon cycles in the marine environment. In: FORD, T.E.(Ed.). *Aquatic Microbiology an approach*. Blackwell Scientific Publications, 1993, 343-372 p.
- PARANHOS, R.; MAYR, L.M. Seasonal Patterns of Temperature and Salinity in Guanabara Bay, Brazil. *Fresenius Envir Bull*, v. 2, p.647-652. 1993.
- PARANHOS, R., MAYR, L.M., LAVRADO, H.P.; CASTILHO, P.C. Temperature and Salinity Trends in Guanabara Bay (Brazil) from 1980 to 1990. *Arq. Biol. Tecnol.*, v. 36, n. 4, p.685-694. 1993.
- PARANHOS, R., PEREIRA, A.P.; MAYR, L.M. Diel Variability of Water Quality in a Tropical Polluted Bay. *Environmental Monitoring and Assesment*, v. 50, n. p.131-141. 1998.
- PATRA, P.K., LAL, S., VENKATARAMANI, S., SOUSA, S.N.D., SARMA, V.V.S.S.; SARDESAI, S. Seasonal and spatial variability in N₂O distribution in the Arabian Sea. *Deep-sea Research I*, v. 46, n. p.529-543. 1999.
- QUINN, P.K., CHARLSON, R.J.; ZOLLER, W.H. Ammonia, the dominant base in the remote marine troposphere: a review. *Tellus*, v. 39B, n. 5, p.413-425. 1987.
- QUINN, R.K., BARRETT, K.J., DENTENER, F.J., LIPSCHULTZ, F.; SIX, K.D. Estimation of Air/Sea Exchange of Ammonia for the North Atlantic Basin. *Biogeochemistry*, v. 35, p.275-304. 1996.
- QUIROGA, A.I.P. *Biomassa Fitoplanctônica por classe de tamanho do litoral de Ipanema e da Baía de Guanabara* (Dissertação de Mestrado). Instituto de ciências Biológicas e Ambientais, Universidade Santa Úrsula. 1999. 258 p.
- RAYMOND, P.A.; COLE, J.J. Gas Exchange in Rivers and Estuaries: choosing a gas transfer velocity. *Estuaries*, v. 24, n. 2, p.312-317. 2001.
- ROCHA, F.R., SILVA, J.A.F.D., LAGO, C.L., FORNARO, A.; GUTZ, I.G.R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 1, p.105-115. 2003.
- RÖNNER, U. Distribution, production and consumption of nitrous oxide in the Baltic Sea. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v. 47, p.2179-2188. 1983.
- SANTOS, E.S. *Análise de Impactos de efluentes domésticos nas enseadas de Jurujuba e Icaraí, RJ - esteróis como marcadores* (Tese de doutorado). Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. 2001. p.
- SCRANTON, M.I. Gaseous Nitrogen compounds in the marine environment. In: CARPENTER, E.J.; CAPONE, D.G.(Eds.). *Nitrogen in the Marine Environment*. Academic Press, 1983.

SEITZINGER, S.P.; KROEZE, C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 12, n. 1, p.93-113. 1998.

SOARES, M.G. *Efeito de fontes distintas de eutrofização, antrópica e natural, na estrutura de tamanho do fitoplâncton e na relação entre a produção primária e bacteriana: estudos na Baía de Guanabara e na região de ressurgência de Cabo Frio, RJ.* (tese de Doutorado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 2005. 227 p.

VALENTIN, J., TENENBAUM, D., BONECKER, A., BONECKER, S., NOGUEIRA, C., PARANHOS, R.; VILLAC, M.C. Caractéristiques Hydrobiologiques de la Baie de Guanabara (Rio de Janeiro, Brésil). *J. Rec. Océanographique*, v. 24, n. 1, p.33-41. 1999.

VALIELA, I. *Marine ecological processes*. New York: Spring-Verlag. 1984. p.

VITOUSEK, P.M., ABER, J.D., HOWARTH, R.W., LIKENS, G.E., MATSON, P.A., SCHINDLER, D.W., SCHLESINGER, W.H. ;TILMAN, D.G. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Sources and Consequences. *Ecological Applications*, v. 7, n. 3, p.737-750. 1997.

WANNINKHOF, R. Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. *Journal Geophysical Research*, v. 97, p.7373-7381. 1992.

WEISS, R.F.; PRICE, B.A. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, v. 8, p.347-359. 1980.

WILDE, H.P.J.D.; HELDER, W. Nitrous oxide in the Somali Basin: the role of upwelling. *Deep-sea Research II*, v. 44, n. 6-7, p.1319-1340. 1997.

10 ANEXOS

10.1 Período, coordenadas, dia, horário e parâmetros atmosféricos das campanhas realizadas em abril e agosto de 2005

Pontos	Período	Latitude °	Longitude °	Dia	horário	Temperatura Ar °C	UR %	ponto orvalho °C
1	chuvoso	-22,99	-43,13	01	11:14	29,9	86	27,2
2	chuvoso	-22,96	-43,14	01	10:48	32,4	79	28,4
3	chuvoso	-22,96	-43,12	01	11:55	29,5	86	27,0
4	chuvoso	-22,94	-43,14	01	10:28	30,5		
5	chuvoso	-22,94	-43,16	01	10:00	29,8		
6	chuvoso	-22,91	-43,12	01	12:37	32,1	78	27,4
7	chuvoso	-22,92	-43,11	01	13:01	33,5	92	29,0
8	chuvoso	-22,91	-43,15	01	9:37	28,6		
9	chuvoso	-22,88	-43,14	01	14:03	29,7	83	27,8
10	chuvoso	-22,88	-43,17	01	12:55	31,1	85	28,1
11	chuvoso	-22,88	-43,20	01	12:35	33,1	73	27,5
12	chuvoso	-22,86	-43,11	01	13:27	32,3	72	26,7
13	chuvoso	-22,86	-43,14	01	13:00	29,9	85	27,0
14	chuvoso	-22,85	-43,17	01	11:55	31,7	81	27,7
15	chuvoso	-22,86	-43,21	01	11:25	32,7	83	28,8
16	chuvoso	-22,83	-43,12	01	12:10	33,7	64	26,0
17	chuvoso	-22,83	-43,14	01	12:35	31,9	76	27,2
18	chuvoso	-22,84	-43,18	01	8:45	32,2	79	28,0
19	chuvoso	-22,83	-43,20	01	9:05	35,0	63	26,8
20	chuvoso	-22,83	-43,23	01	9:30	34,6	64	26,0
21	chuvoso	-22,83	-43,25	01	9:55	35,1	68	27,7
22	chuvoso	-22,80	-43,09	01	11:21	32,0	66	24,5
23	chuvoso	-22,80	-43,11	01	11:44	32,9	74	26,7
24	chuvoso	-22,80	-43,14	01	9:33	29,2	84	26,6
25	chuvoso	-22,81	-43,16	01	7:55	31,7	80	28,0
26	chuvoso	-22,81	-43,27	01	10:20	36,7	55	26,3
27	chuvoso	-22,78	-43,08	01	10:54	33,3	73	27,2
28	chuvoso	-22,78	-43,11	01	10:32	36,0	72	25,2
29	chuvoso	-22,77	-43,14	01	10:05	31,8	71	26,0
30	chuvoso	-22,77	-43,20	01	12:30	28,4	91	26,5
31	chuvoso	-22,78	-43,23	01	11:55	30,2	83	26,0
33	chuvoso	-22,75	-43,06	01		30,8	81	27,0
34	chuvoso	-22,75	-43,08	01		29,4	80	25,3
35	chuvoso	-22,75	-43,14	01	9:20	27,8	89	25,7
36	chuvoso	-22,75	-43,17	01	10:20	30,5	82	27,0
37	chuvoso	-22,75	-43,20	01	10:50	30,2	85	27,2
38	chuvoso	-22,76	-43,21	01	11:20	31,8	79	27,4
39	chuvoso	-22,72	-43,05	01		34,1	69	27,7
40	chuvoso	-22,72	-43,08	01		33,1	66	25,1
43	chuvoso	-22,72	-43,17	01	9:50	28,2	90	26,1
41	chuvoso	-22,71	-43,08	01		32,0	75	26,8
1	seco	-22,99	-43,13	02	13:10	33,5	59	23,8
2	seco	-22,97	-43,14	02	12:45	31,7	58	23,2
3	seco	-22,97	-43,12	02	13:38	33,1	48	22,1
4	seco	-22,94	-43,14	02	12:15	31,0	66	24,6
5	seco	-22,94	-43,16	02	11:42	31,3	59	22,5
6	seco	-22,91	-43,12	02	14:36	37,1	41	20,6
7	seco	-22,92	-43,11	02	14:54	38,0	43	23,3

Pontos	Período	Latitude °	Longitude °	Dia	horário	Temperatura Ar °C	UR %	ponto orvalho °C
8	seco	-22,91	-43,15	02	12:57	35,1	57	25,0
9	seco	-22,88	-43,14	02	12:32	35,1	51	23,3
10	seco	-22,88	-43,17	02	14:38	26,3	94	24,9
11	seco	-22,88	-43,19	02	14:16	26,9	89	24,5
12	seco	-22,86	-43,11	02	11:49	37,0	45	23,7
13	seco	-22,86	-43,14	02	12:11	36,1	53	24,2
14	seco	-22,86	-43,17	02	13:43	26,4	93	25,1
15	seco	-22,86	-43,20	02	13:18	26,3	93	24,6
16	seco	-22,83	-43,12	02	11:16	35,5	52	24,6
17	seco	-22,83	-43,14	02	08:28	30,6	74	23,4
18	seco	-22,83	-43,17	02	10:05	25,3	96	24,4
19	seco	-22,83	-43,20	02	10:30	25,2	96	24,4
20	seco	-22,83	-43,23	02	10:56	25,9	86	23,8
21	seco	-22,83	-43,25	02	11:38	27,1	91	24,8
22	seco	-22,80	-43,09	02	10:31	34,5	64	24,3
23	seco	-22,80	-43,11	02	10:51	37,0	54	26,7
24	seco	-22,80	-43,14	02	08:52	31,0	79	27,4
25	seco	-22,81	-43,16	02	09:32	25,0	95	25,0
26	seco	-22,81	-43,27	02	12:15	25,8	95	24,7
27	seco	-22,78	-43,08	02	10:05	34,7	50	22,7
28	seco	-22,78	-43,11	02	09:45	30,8	70	24,5
29	seco	-22,78	-43,14	02	09:15	30,2	67	23,0
30	seco	-22,78	-43,20	02	12:14	29,8	83	25,6
31	seco	-22,78	-43,23	02	12:40	28,9	78	25,4
32	seco	-22,78	-43,26	02	13:09	29,4	76	24,5
33	seco	-22,75	-43,06	02	09:16	32,0	79	25,3
34	seco	-22,75	-43,08	02	09:00	29,3	83	25,6
35	seco	-22,75	-43,14	02	13:42	30,2	71	24,5
36	seco	-22,75	-43,17	02	09:24	26,9	96	25,4
37	seco	-22,75	-43,20	02	10:52	28,9	82	25,6
38	seco	-22,74	-43,23	02	11:19	28,8	78	25,3
39	seco	-22,72	-43,05	02	10:35	29,2	83	26,0
40	seco	-22,72	-43,08	02	10:10	29,0	86	26,2
41	seco	-22,72	-43,11	02	12:32	30,4	82	26,7
42	seco	-22,72	-43,14	02	13:10	30,2	78	25,3
43	seco	-22,72	-43,17	02	10:00	28,4	90	25,9
44	seco	-22,70	-43,08	02	11:36	28,6	87	26,2
15A	seco	22	51°012"	02	9:50	25,8	79	21,0
15B	seco	22	51°012"	02	12:19	31,5	59	22,1

10.2 Dados utilizados no item 3: Nitrogênio e Fósforo nas águas superficiais da Baía de Guanabara

Pontos	Período	T °C	S	pH	NH _x	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	μmol L ⁻¹				
								NID	NOD	PO ₄ ³⁻	POD	NID:PID
1	chuvoso	25,1	31,6	8,34	1,8	0,4	0,7	2,9	36,9	0,9	2,2	3,2
2	chuvoso	26,7	30,0	8,52	2,5	0,3	1,5	4,3	39,0	0,7	3,3	6,4
3	chuvoso	26,5	31,7	8,45	2,5	0,3	0,7	3,5	41,5	0,7	1,9	5,3
4	chuvoso	26,6	29,4	8,50	4,1	0,4	0,4	5,0	39,1	1,8	6,3	2,8
5	chuvoso	25,8	30,7	8,45	2,4	0,2	0,5	3,1	46,6	0,9	2,3	3,5
6	chuvoso	26,7	30,6	8,55	3,3	0,2	1,5	5,1	44,9	0,5	9,1	9,9
7	chuvoso	27,2	31,4	8,52	2,0	0,2	0,1	2,3	36,9	0,3	4,0	7,3
8	chuvoso	27,1	27,9	8,56	4,3	0,5	0,5	5,3	41,2	0,7	4,5	7,6
9	chuvoso	26,6	31,1	8,35	3,4	0,4	0,8	4,6	23,7	1,0	10,9	4,6
10	chuvoso	29,8	29,1	9,06	4,9	0,4	0,6	5,9	64,1	1,2	9,7	4,8
11	chuvoso	29,6	29,3	8,76	40,0	0,8	1,0	41,8	46,0	3,6	6,9	11,5
12	chuvoso	28,9	29,9	8,72	10,3	0,2	0,2	10,7	39,1	3,1	5,5	3,5
13	chuvoso	27,5	30,4	8,50	3,6	0,3	0,5	4,5	33,2	1,5	11,8	3,0
14	chuvoso	30,2	28,7	9,08	9,4	2,2	0,6	12,2	66,8	3,6	1,3	3,4
15	chuvoso	30,2	29,0	9,02	6,5	0,8	0,1	7,4	60,0	2,6	6,1	2,9
16	chuvoso	29,5	29,2	8,71	3,6	0,3	0,3	4,2	42,3	1,7	1,4	2,4
17	chuvoso	31,5	29,2	8,96	4,1	0,1	0,2	4,5	51,9	1,7	8,7	2,6
18	chuvoso	29,4	27,5	8,64	51,7	2,1	0,4	54,2	72,5	6,9	7,0	7,8
19	chuvoso	29,2	26,3	8,72	78,9	0,5	1,8	81,2	51,0	9,0	7,4	9,0
20	chuvoso	30,0	28,2	8,86	59,7	1,6	0,6	61,9	30,6	7,6	0,8	8,2
21	chuvoso	30,9	26,3	8,74	132,6	0,9	0,4	133,9	35,8	11,0	10,1	12,2
22	chuvoso	29,1	28,7	8,66	3,6	0,2	0,8	4,6	7,6	4,4	2,0	1,0
23	chuvoso	28,8	28,9	8,58	4,1	0,3	0,2	4,7	42,6	1,7	1,2	2,8
24	chuvoso	28,3	28,3	8,62	3,2	0,3	0,6	4,0	45,3	1,4	2,5	2,8
25	chuvoso	27,7	29,2	8,75	4,1	0,2	0,4	4,7	52,7	3,0	1,1	1,6
26	chuvoso	30,4	25,9	8,49	151,5	0,5	0,6	152,6	29,3	11,4	10,0	13,4
27	chuvoso	29,2	25,8	9,05	5,2	0,2	0,8	6,2	54,6	1,6	2,8	3,8
28	chuvoso	28,5	28,9	8,46	3,8	0,3	0,5	4,5	60,5	1,7	11,1	2,6
29	chuvoso	30,0	27,7	8,93	4,2	1,0	0,1	5,3	84,2	2,1	2,3	2,5
30	chuvoso	29,5	27,3	8,98	11,4	0,8	1,7	14,0	64,2	3,8	6,3	3,6
31	chuvoso	30,2	26,4	8,94	80,1	0,6	0,5	81,2	3,8	6,9	26,1	11,7
33	chuvoso	28,5	27,8	8,73	5,6	0,2	0,8	6,7	94,7	2,7	3,3	2,5
34	chuvoso	28,4	26,2	8,89	2,6	0,2	1,2	4,0	40,2	1,5	1,6	2,7
35	chuvoso	28,2	28,7	8,63	2,6	0,2	0,3	3,2	44,0	1,2	0,8	2,6
36	chuvoso	29,1	26,9	8,87	3,0	0,4	0,8	4,2	58,8	1,2	5,5	3,6
37	chuvoso	29,7	27,5	8,74	10,0	0,5	1,6	12,0	71,8	3,0	6,9	4,0
38	chuvoso	30,0	25,8	8,85	10,0	0,3	0,6	11,0	57,8	2,7	6,8	4,0
39	chuvoso	30,8	25,6	8,34	3,0	0,4	0,4	3,8	26,3	1,7	0,8	2,2
40	chuvoso	29,8	25,8	8,64	3,7	0,3	0,1	4,2	37,7	1,1	1,7	3,7
43	chuvoso	29,4	26,6	8,72	12,4	0,4	0,3	13,1	24,5	2,1	2,4	6,2
41	chuvoso	31,7	27,0	8,78	3,7	0,2	0,1	4,1	47,4	1,4	1,7	2,9
1	seco	23,6	33,8	8,37	4,3	0,7	4,0	9,0	29,3	0,8	6,1	11,0
2	seco	23,4	33,5	8,38	3,5	0,8	3,5	7,8	38,2	0,7	6,8	10,7
3	seco	23,5	33,4	8,48	1,5	0,7	2,9	5,1	32,3	0,6	7,0	8,8
4	seco	24,5	32,8	8,38	13,8	1,5	3,4	18,6	34,3	1,2	9,4	14,9
5	seco	24,5	32,7	8,39	4,8	1,7	4,7	11,2	40,4	0,4	6,7	26,6
6	seco	26,0	32,6	8,55	5,5	1,3	4,6	11,4	26,4	0,4	0,5	32,1

Pontos	Período	T °C	S	pH	NH _x	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	μmol L ⁻¹				
								NID	NOD	PO ₄ ³⁻	POD	NID:PID
7	seco	27,5	32,7	8,73	2,7	1,0	4,5	8,2	42,0	0,4	4,0	20,6
8	seco	25,2	37,5	8,36	7,5	1,7	3,7	12,9	37,7	0,6	6,8	19,9
9	seco	26,1	36,1	8,47	0,2	0,7	3,4	4,3	56,5	0,6	5,7	7,5
10	seco	24,5	36,6	8,20	11,2	1,1	5,4	17,7	89,3	1,7	5,8	10,5
11	seco	24,4	32,7	7,90	35,6	1,0	4,5	41,0	27,7	3,2	1,0	12,7
12	seco	27,8	36,2	8,84	2,2	0,5	3,5	6,2	45,3	2,1	5,2	2,9
13	seco	27,9	35,2	8,62	0,7	0,5	2,7	3,9	50,8	0,7	4,1	5,3
14	seco	24,3	34,3	8,25	12,8	1,2	5,6	19,6	39,6	1,8	4,9	11,1
15	seco	24,4	32,4	8,09	35,1	1,0	4,3	40,4	53,2	3,1	3,1	13,0
16	seco	27,5	34,8	8,77	2,3	0,5	3,4	6,1	145,6	3,6	8,1	1,7
17	seco	25,3	32,4	8,64	0,1	0,4	3,8	4,2	35,4	0,2	2,0	17,4
18	seco	25,4	31,8	8,16	37,1	5,2	2,5	44,7	87,0	4,7	2,1	9,5
19	seco	25,3	31,1	8,02	59,0	5,1	2,1	66,2	47,0	7,6	1,2	8,7
20	seco	25,8	29,3	7,94	98,9	2,8	3,2	104,9	63,7	8,4	1,8	12,4
21	seco	25,9	29,0	7,97	112,8	1,3	3,1	117,3	69,5	8,0	12,7	14,7
22	seco	26,9	33,7	8,74	1,1	0,3	2,7	4,1	94,4	1,1	3,3	3,6
23	seco	26,6	34,6	8,62	0,4	0,5	4,0	5,0	42,4	0,3	0,5	16,0
24	seco	25,5	33,8	8,67	0,1	0,5	2,4	3,0	39,6	1,3	10,5	2,4
25	seco	24,7	33,8	8,28	10,8	1,2	3,8	15,9	32,1	1,5		10,3
26	seco	24,4	28,1	7,99	114,7	0,3	2,9	117,9	25,2	10,0	9,7	11,8
27	seco	25,6	32,6	8,61	1,4	0,4	3,3	5,0	73,4	1,3	2,9	3,9
28	seco	26,3	34,6	8,65	0,7	0,5	3,3	4,5	42,5	0,8	2,2	5,8
29	seco	25,4	35,4	8,44	14,8	1,5	3,0	19,4	37,6	0,6	2,4	32,2
30	seco	27,9	31,1	8,80	51,7	1,3	4,2	57,1	27,6	3,6	2,1	15,7
31	seco	28,1	29,6	8,64	82,3	1,4	2,0	85,7	40,0	5,4	12,9	16,0
32	seco	28,2	27,5	8,33	143,0	1,3	3,2	147,4	109,4	11,5	1,9	12,8
33	seco	25,3	32,3	8,50	4,7	0,3	3,2	8,1	52,5	3,6	0,6	2,3
34	seco	24,6	34,3	8,31	1,0	0,2	3,3	4,5	52,7	0,6	2,7	6,9
35	seco	27,5	35,1	8,60	0,9	0,1	3,2	4,3	37,1	0,5		8,4
36	seco	26,0	33,2	8,59	20,8	1,3	4,1	26,2	31,0		8,7	
37	seco	27,0	31,8	8,28	55,6	2,7	4,1	62,4	63,7	4,9	1,3	12,8
38	seco	27,4	26,0	8,09	145,2	2,0	2,7	149,9	48,0	6,5	4,8	23,2
39	seco	25,4	33,9	8,25	2,1	0,2	3,6	5,9	48,0	0,4	4,4	13,6
40	seco	25,8	33,9	8,33	1,4	0,1	3,1	4,7	79,7			
41	seco	26,3	35,3	8,44	1,1	0,1	3,9	5,2	49,3	1,0	2,5	5,3
42	seco	27,3	35,4	8,62	2,2	0,3	3,4	5,8	39,3	1,0	2,8	5,7
43	seco	27,1	33,4	8,61	8,3	0,4	3,3	12,0	33,3	6,1	2,3	2,0
44	seco	25,4	35,3	8,23	1,4	0,1	3,4	4,9	42,1	0,6	3,4	7,5
15A	seco	23,8	35,3	8,25	68,1	4,7	6,4			5,1		15,5
15B	seco	24,9	32,0	7,86	124,2	0,6	4,5			11,9		10,8

10.3 Dados utilizados no item 4: Fluxos de Óxido Nitroso na interface ar-água de um estuário eutrófico (Baía de Guanabara, RJ, Brasil)

Pontos	Período	Vento m s ⁻¹	T °C	S	NHx	NO ₂ - μmol L ⁻¹	NO ₃ -	N ₂ O ar ppb	N ₂ O água nmol L ⁻¹
1	chuvoso	4,55	25,1	31,6	1,8	0,4	0,7	320	8,0
2	chuvoso	2,94	26,7	30,0	2,5	0,3	1,5	326	7,9
3	chuvoso	3,22	26,5	31,7	2,5	0,3	0,7	320	8,2
4	chuvoso	3,49	26,6	29,4	4,1	0,4	0,4	322	8,0
5	chuvoso	4,31	25,8	30,7	2,4	0,2	0,5	319	8,1
6	chuvoso	3,25	26,7	30,6	3,3	0,2	1,5	316	8,0
7	chuvoso	2,57	27,2	31,4	2,0	0,2	0,1	325	7,4
8	chuvoso	3,04	27,1	27,9	4,3	0,5	0,5	313	8,5
9	chuvoso	5,60	26,6	31,1	3,4	0,4	0,8	313	8,3
10	chuvoso	7,55	29,8	29,1	4,9	0,4	0,6	316	8,6
11	chuvoso	4,22	29,6	29,3	40,0	0,8	1,0	319	8,6
12	chuvoso	4,25	28,9	29,9	10,3	0,2	0,2	317	8,0
13	chuvoso	4,22	27,5	30,4	3,6	0,3	0,5	316	8,1
14	chuvoso	5,65	30,2	28,7	9,4	2,2	0,6	327	8,5
15	chuvoso	4,25	30,2	29,0	6,5	0,8	0,1	320	8,8
16	chuvoso	1,38	29,5	29,2	3,6	0,3	0,3	313	8,5
17	chuvoso	3,02	31,5	29,2	4,1	0,1	0,2	313	9,0
18	chuvoso	3,01	29,4	27,5	51,7	2,1	0,4	328	8,5
19	chuvoso	1,53	29,2	26,3	78,9	0,5	1,8	320	8,9
20	chuvoso	2,95	30,0	28,2	59,7	1,6	0,6	320	8,8
21	chuvoso	2,85	30,9	26,3	132,6	0,9	0,4	320	8,9
22	chuvoso	2,20	29,1	28,7	3,6	0,2	0,8	317	8,8
23	chuvoso	1,11	28,8	28,9	4,1	0,3	0,2	319	8,8
24	chuvoso	1,24	28,3	28,3	3,2	0,3	0,6	319	9,2
25	chuvoso	3,13	27,7	29,2	4,1	0,2	0,4	315	9,5
26	chuvoso	0,50	30,4	25,9	151,5	0,5	0,6	318	9,7
27	chuvoso	0,77	29,2	25,8	5,2	0,2	0,8	316	9,5
28	chuvoso	0,60	28,5	28,9	3,8	0,3	0,5	311	9,5
29	chuvoso	0,73	30,0	27,7	4,2	1,0	0,1	308	10,0
30	chuvoso	5,75	29,5	27,3	11,4	0,8	1,7	324	8,8
31	chuvoso	2,42	30,2	26,4	80,1	0,6	0,5	331	8,6
33	chuvoso	0,93	28,5	27,8	5,6	0,2	0,8	320	9,1
34	chuvoso	1,50	28,4	26,2	2,6	0,2	1,2	318	9,9
35	chuvoso	2,03	28,2	28,7	2,6	0,2	0,3	326	9,7
36	chuvoso	1,70	29,1	26,9	3,0	0,4	0,8	331	9,0
37	chuvoso	2,25	29,7	27,5	10,0	0,5	1,6	324	9,6
38	chuvoso	1,81	30,0	25,8	10,0	0,3	0,6	324	9,5
39	chuvoso	0,90	30,8	25,6	3,0	0,4	0,4	316	9,8
40	chuvoso	0,78	29,8	25,8	3,7	0,3	0,1	309	10,6
43	chuvoso	2,27	29,4	26,6	12,4	0,4	0,3	324	9,9
41	chuvoso	1,75	31,7	27,0	3,7	0,2	0,1	313	10,3
1	seco	3,38	23,6	33,8	4,3	0,7	4,0	325	8,0
2	seco	6,48	23,4	33,5	3,5	0,8	3,5	329	7,7
3	seco	5,81	23,5	33,4	1,5	0,7	2,9	323	7,7
4	seco	4,64	24,5	32,8	13,8	1,5	3,4	325	9,3
5	seco	4,61	24,5	32,7	4,8	1,7	4,7	327	8,7
6	seco	2,44	26,0	32,6	5,5	1,3	4,6	341	7,1

Pontos	Período	Vento m s ⁻¹	T °C	S	NHx	NO ₂ - μmol L ⁻¹	NO ₃ -	N ₂ O ar ppb	N ₂ O água nmol L ⁻¹
7	seco	1,50	27,5	32,7	2,7	1,0	4,5	316	7,4
8	seco	2,50	25,2	37,5	7,5	1,7	3,7	317	8,4
9	seco	2,55	26,1	36,1	0,2	0,7	3,4	329	7,5
10	seco	4,55	24,5	36,6	11,2	1,1	5,4	340	7,8
11	seco	1,20	24,4	32,7	35,6	1,0	4,5	333	10,1
12	seco	1,30	27,8	36,2	2,2	0,5	3,5	319	7,3
13	seco	1,55	27,9	35,2	0,7	0,5	2,7	319	6,6
14	seco	1,61	24,3	34,3	12,8	1,2	5,6	329	8,2
15	seco	1,58	24,4	32,4	35,1	1,0	4,3	311	10,2
16	seco	0,65	27,5	34,8	2,3	0,5	3,4	320	7,2
17	seco	1,13	25,3	32,4	0,1	0,4	3,8	328	7,3
18	seco	5,78	25,4	31,8	37,1	5,2	2,5	317	12,4
19	seco	3,78	25,3	31,1	59,0	5,1	2,1	329	16,4
20	seco	2,54	25,8	29,3	98,9	2,8	3,2	321	33,9
21	seco	2,98	25,9	29,0	112,8	1,3	3,1	348	5,8
22	seco	1,70	26,9	33,7	1,1	0,3	2,7	340	6,2
23	seco	0,00	26,6	34,6	0,4	0,5	4,0	319	6,6
24	seco	2,35	25,5	33,8	0,1	0,5	2,4	324	7,5
25	seco	5,09	24,7	33,8	10,8	1,2	3,8	321	8,7
26	seco	1,91	24,4	28,1	114,7	0,3	2,9	324	
27	seco	0,42	25,6	32,6	1,4	0,4	3,3	335	7,3
28	seco	2,50	26,3	34,6	0,7	0,5	3,3	317	7,1
29	seco	2,31	25,4	35,4	14,8	1,5	3,0	315	8,2
30	seco	2,56	27,9	31,1	51,7	1,3	4,2	334	7,4
31	seco	3,00	28,1	29,6	82,3	1,4	2,0	327	8,9
32	seco	3,06	28,2	27,5	143,0	1,3	3,2	331	10,5
33	seco	1,30	25,3	32,3	4,7	0,3	3,2	330	8,2
34	seco	1,30	24,6	34,3	1,0	0,2	3,3	335	7,3
35	seco	1,95	27,5	35,1	0,9	0,1	3,2	334	6,7
36	seco	2,54	26,0	33,2	20,8	1,3	4,1	333	6,4
37	seco	1,43	27,0	31,8	55,6	2,7	4,1	363	7,4
38	seco	3,25	27,4	26,0	145,2	2,0	2,7	344	9,5
39	seco	4,81	25,4	33,9	2,1	0,2	3,6	332	7,3
40	seco	3,94	25,8	33,9	1,4	0,1	3,1	338	9,5
41	seco	1,70	26,3	35,3	1,1	0,1	3,9	337	7,1
42	seco	2,25	27,3	35,4	2,2	0,3	3,4	331	7,0
43	seco	1,30	27,1	33,4	8,3	0,4	3,3	331	7,5
44	seco	3,99	25,4	35,3	1,4	0,1	3,4	331	6,6
15A	seco	2,60	23,8	35,3	68,1	4,7	6,4	324	17,3
15B	seco	0,90	24,9	32,0	124,2	0,6	4,5	324	19,8

Pontos	Período	U 10 m s ⁻¹	K _w LM86	K _w W92	K _w C95	K _w RC01	LM86	W92	C95	RC01
			cm h ⁻¹				µg N m ⁻² h ⁻¹			
1	chuvoso	4,9	4,4	7,6	7,9	10,8	1,4	2,5	2,6	3,5
2	chuvoso	3,2	0,5	3,1	4,4	5,8	0,1	0,8	1,1	1,4
3	chuvoso	3,5	0,6	3,8	4,9	6,5	0,2	1,4	1,9	2,4
4	chuvoso	3,8	1,1	4,5	5,6	7,4	0,4	1,6	2,0	2,6
5	chuvoso	4,7	3,7	6,9	7,4	10,0	1,5	2,9	3,1	4,1
6	chuvoso	3,5	0,6	4,1	5,3	7,0	0,3	1,9	2,5	3,3
7	chuvoso	2,8	0,5	2,7	4,3	5,6	0,2	0,9	1,4	1,9
8	chuvoso	3,3	0,6	3,5	4,8	6,3	0,3	2,0	2,8	3,7
9	chuvoso	6,1	8,1	12,2	11,5	17,0	4,7	7,0	6,6	9,8
10	chuvoso	8,2	14,0	21,3	18,5	34,3	7,8	11,8	10,3	19,1
11	chuvoso	4,6	3,5	6,6	7,2	9,7	1,8	3,4	3,7	5,0
12	chuvoso	4,6	3,9	7,3	7,9	10,6	2,1	4,0	4,3	5,8
13	chuvoso	4,6	3,8	7,2	7,8	10,5	2,2	4,2	4,6	6,2
14	chuvoso	6,1	8,0	11,9	11,2	16,6	3,5	5,3	5,0	7,4
15	chuvoso	4,6	3,6	6,7	7,3	9,8	2,0	3,9	4,2	5,6
16	chuvoso	1,5	0,3	0,8	2,8	3,6	0,2	0,5	1,9	2,5
17	chuvoso	3,3	0,6	3,5	4,8	6,3	0,4	2,5	3,5	4,6
18	chuvoso	3,3	0,6	3,5	4,8	6,3	0,3	1,7	2,3	3,1
19	chuvoso	1,7	0,3	0,9	2,8	3,6	0,2	0,6	1,8	2,3
20	chuvoso	3,2	0,6	3,3	4,7	6,2	0,4	2,2	3,1	4,0
21	chuvoso	3,1	0,6	3,1	4,5	6,0	0,4	2,1	3,1	4,0
22	chuvoso	2,4	0,5	1,9	3,7	4,8	0,3	1,4	2,7	3,5
23	chuvoso	1,2	0,2	0,5	2,5	3,1	0,2	0,3	1,8	2,2
24	chuvoso	1,3	0,2	0,6	2,6	3,2	0,2	0,4	1,9	2,4
25	chuvoso	3,4	0,6	3,7	4,9	6,5	0,5	3,1	4,1	5,4
26	chuvoso	0,5	0,1	0,1	2,1	2,4	0,1	0,1	1,7	1,9
27	chuvoso	0,8	0,2	0,2	2,3	2,7	0,1	0,2	1,9	2,3
28	chuvoso	0,6	0,1	0,1	2,3	2,6	0,1	0,1	2,1	2,4
29	chuvoso	1,1	0,2	0,4	2,4	2,9	0,2	0,4	2,4	3,0
30	chuvoso	6,2	9,0	13,4	12,6	18,8	6,6	9,8	9,3	13,8
31	chuvoso	2,6	0,5	2,4	4,1	5,4	0,3	1,5	2,6	3,5
33	chuvoso	1,0	0,2	0,4	2,5	3,1	0,2	0,3	2,1	2,6
34	chuvoso	1,6	0,3	0,9	2,8	3,5	0,3	0,8	2,5	3,2
35	chuvoso	2,2	0,4	1,5	3,3	4,2	0,3	1,2	2,6	3,4
36	chuvoso	1,8	0,4	1,2	3,1	4,0	0,3	0,8	2,2	2,9
37	chuvoso	2,4	0,4	2,0	3,6	4,8	0,4	1,7	3,1	4,1
38	chuvoso	2,0	0,4	1,3	3,2	4,1	0,3	1,1	2,7	3,6
39	chuvoso	1,0	0,2	0,3	2,5	3,0	0,2	0,3	2,5	3,0
40	chuvoso	0,8	0,2	0,2	2,3	2,7	0,2	0,3	2,7	3,2
43	chuvoso	2,5	0,5	2,0	3,7	4,8	0,4	1,8	3,4	4,4
41	chuvoso	1,9	0,4	1,2	3,1	4,0	0,4	1,3	3,5	4,5
1	seco	3,7	0,8	4,2	5,2	6,9	0,3	1,4	1,7	2,3
2	seco	7,0	10,4	15,3	13,8	22,3	2,2	3,3	3,0	4,8
3	seco	6,3	8,3	12,3	11,5	17,3	2,0	2,9	2,7	4,1
4	seco	5,0	4,8	8,0	8,3	11,4	3,5	5,8	6,0	8,3
5	seco	5,0	4,7	7,9	8,2	11,3	2,7	4,5	4,6	6,4
6	seco	2,6	0,5	2,3	3,9	5,1	0,1	0,3	0,4	0,6
7	seco	1,6	0,3	0,9	2,9	3,7	0,1	0,4	1,2	1,5
8	seco	2,7	0,5	2,4	3,9	5,1	0,3	1,4	2,4	3,1
9	seco	2,8	0,5	2,5	4,1	5,4	0,2	0,8	1,3	1,7
10	seco	4,9	4,5	7,7	8,0	11,0	1,1	2,0	2,0	2,8

Pontos	Período	U 10 m s ⁻¹	K _w LM86	K _w W92	K _w C95	K _w RC01	LM86	W92	C95	RC01	
			cm h ⁻¹					μg N m ⁻² h ⁻¹			
11	seco	1,3	0,2	0,5	2,5	3,1	0,2	0,5	2,2	2,8	
12	seco	1,4	0,3	0,7	2,8	3,5	0,1	0,3	1,1	1,4	
13	seco	1,7	0,3	1,0	3,0	3,8	0,1	0,2	0,6	0,8	
14	seco	1,7	0,3	1,0	2,8	3,6	0,1	0,4	1,1	1,5	
15	seco	1,7	0,3	0,9	2,8	3,6	0,3	1,0	3,0	3,8	
16	seco	0,7	0,1	0,2	2,3	2,7	0,0	0,1	0,8	0,9	
17	seco	1,2	0,2	0,5	2,5	3,1	0,0	0,1	0,5	0,6	
18	seco	6,3	8,6	12,7	12,0	17,9	14,4	21,3	20,0	29,9	
19	seco	4,1	2,1	5,4	6,3	8,4	5,7	14,8	17,1	22,8	
20	seco	2,7	0,5	2,5	4,0	5,3	3,9	19,1	31,0	40,7	
21	seco	3,2	0,6	3,4	4,8	6,3	-0,2	-1,1	-1,6	-2,1	
22	seco	1,8	0,4	1,1	3,1	4,0	0,0	-0,1	-0,3	-0,4	
23	seco	0,0	0,0	0,0	2,2	2,1	0,0	0,0	0,3	0,3	
24	seco	2,5	0,5	2,1	3,7	4,9	0,1	0,6	1,1	1,4	
25	seco	5,5	6,3	9,7	9,6	13,6	3,8	5,9	5,9	8,3	
26	seco										
27	seco	0,5	0,1	0,1	2,2	2,4	0,0	0,0	0,4	0,4	
28	seco	2,7	0,5	2,4	4,0	5,3	0,1	0,7	1,1	1,5	
29	seco	2,5	0,5	2,0	3,7	4,8	0,3	1,1	2,0	2,7	
30	seco	2,8	0,5	2,7	4,3	5,6	0,2	0,8	1,4	1,8	
31	seco	3,2	0,6	3,7	5,1	6,7	0,5	2,9	4,0	5,2	
32	seco	3,3	0,7	3,8	5,2	6,9	0,8	4,5	6,1	8,0	
33	seco	1,4	0,3	0,6	2,6	3,3	0,1	0,3	1,1	1,4	
34	seco	1,4	0,2	0,6	2,5	3,2	0,0	0,1	0,3	0,4	
35	seco	2,1	0,4	1,5	3,4	4,4	0,1	0,2	0,5	0,6	
36	seco	2,7	0,5	2,5	4,1	5,3	0,0	-0,1	-0,1	-0,2	
37	seco	1,5	0,3	0,8	2,8	3,6	0,0	0,1	0,3	0,4	
38	seco	3,5	0,7	4,2	5,5	7,2	0,5	3,3	4,3	5,6	
39	seco	5,2	5,4	8,8	8,9	12,4	1,0	1,7	1,7	2,4	
40	seco	4,3	2,7	6,0	6,7	9,0	2,1	4,8	5,4	7,3	
41	seco	1,8	0,3	1,1	3,0	3,9	0,1	0,2	0,5	0,7	
42	seco	2,4	0,5	2,0	3,8	4,9	0,1	0,4	0,8	1,0	
43	seco	1,4	0,3	0,7	2,7	3,4	0,1	0,2	0,9	1,2	
44	seco	4,3	2,8	6,1	6,8	9,1	0,1	0,1	0,1	0,2	
15A	seco	2,8	0,5	2,5	3,9	5,2	1,4	7,3	11,7	15,3	
15B	seco	1,0	0,2	0,3	2,3	2,8	0,6	1,1	8,5	10,3	

10.4 Dados utilizados no item 5: Fluxos de Amônia na interface ar-água de um estuário eutrófico (Baía de Guanabara, RJ, Brasil)

Pontos	Período	T °C	S	pH	NH _x μmol L ⁻¹	U 10 m s ⁻¹	C _{eq} μg m ⁻³	K _a m s ⁻¹	μg N m ⁻² h ⁻¹	
									c _{ar} 1 μg m ⁻³	c _{ar} 5 μg m ⁻³
1	chuvoso	25,1	31,6	8,34	1,8	4,9	1,8	0,0056	13,7	-52,2
2	chuvoso	26,7	30,0	8,52	2,5	3,2	4,3	0,0036	35,2	-7,4
3	chuvoso	26,5	31,7	8,45	2,5	3,5	3,6	0,0039	29,9	-16,7
4	chuvoso	26,6	29,4	8,50	4,1	3,8	6,7	0,0043	72,2	21,7
5	chuvoso	25,8	30,7	8,45	2,4	4,7	3,2	0,0053	34,7	-27,7
6	chuvoso	26,7	30,6	8,55	3,3	3,5	6,0	0,0040	59,3	12,3
7	chuvoso	27,2	31,4	8,52	2,0	2,8	3,7	0,0031	24,8	-12,4
8	chuvoso	27,1	27,9	8,56	4,3	3,3	8,2	0,0037	79,6	35,6
9	chuvoso	26,6	31,1	8,35	3,4	6,1	4,0	0,0068	61,6	-19,5
10	chuvoso	29,8	29,1	9,06	4,9	8,2	29,2	0,0092	769,5	660,2
11	chuvoso	29,6	29,3	8,76	40,0	4,6	144,1	0,0052	2184,6	2123,5
12	chuvoso	28,9	29,9	8,72	10,3	4,6	32,6	0,0052	486,2	424,7
13	chuvoso	27,5	30,4	8,50	3,6	4,6	6,5	0,0052	83,6	22,5
14	chuvoso	30,2	28,7	9,08	9,4	6,1	59,4	0,0069	1193,6	1111,9
15	chuvoso	30,2	29,0	9,02	6,5	4,6	37,7	0,0052	565,2	503,7
16	chuvoso	29,5	29,2	8,71	3,6	1,5	11,8	0,0017	53,7	33,7
17	chuvoso	31,5	29,2	8,96	4,1	3,3	24,3	0,0037	254,7	211,0
18	chuvoso	29,4	27,5	8,64	51,7	3,3	146,5	0,0037	1584,9	1541,3
19	chuvoso	29,2	26,3	8,72	78,9	1,7	254,5	0,0019	1403,4	1381,2
20	chuvoso	30,0	28,2	8,86	59,7	3,2	264,9	0,0036	2817,2	2774,5
21	chuvoso	30,9	26,3	8,74	132,6	3,1	520,3	0,0035	5356,0	5314,8
22	chuvoso	29,1	28,7	8,66	3,6	2,4	10,3	0,0027	74,3	42,4
23	chuvoso	28,8	28,9	8,58	4,1	1,2	9,7	0,0014	35,1	19,0
24	chuvoso	28,3	28,3	8,62	3,2	1,3	7,8	0,0015	30,3	12,4
25	chuvoso	27,7	29,2	8,75	4,1	3,4	12,2	0,0038	126,3	81,0
26	chuvoso	30,4	25,9	8,49	151,5	0,5	354,9	0,0006	640,3	633,1
27	chuvoso	29,2	25,8	9,05	5,2	0,8	29,1	0,0009	78,2	67,1
28	chuvoso	28,5	28,9	8,46	3,8	0,6	6,9	0,0007	12,7	4,0
29	chuvoso	30,0	27,7	8,93	4,2	1,1	21,0	0,0012	73,2	58,6
30	chuvoso	29,5	27,3	8,98	11,4	6,2	58,9	0,0070	1204,8	1121,6
31	chuvoso	30,2	26,4	8,94	80,1	2,6	411,8	0,0030	3597,5	3562,4
33	chuvoso	28,5	27,8	8,73	5,6	1,0	17,2	0,0011	54,4	41,0
34	chuvoso	28,4	26,2	8,89	2,6	1,6	10,7	0,0018	52,5	30,8
35	chuvoso	28,2	28,7	8,63	2,6	2,2	6,4	0,0025	39,6	10,2
36	chuvoso	29,1	26,9	8,87	3,0	1,8	12,4	0,0021	69,8	45,2
37	chuvoso	29,7	27,5	8,74	10,0	2,4	34,9	0,0027	276,0	243,5
38	chuvoso	30,0	25,8	8,85	10,0	2,0	43,6	0,0022	278,9	252,7
39	chuvoso	30,8	25,6	8,34	3,0	1,0	5,4	0,0011	14,2	1,2
40	chuvoso	29,8	25,8	8,64	3,7	0,8	10,9	0,0010	28,1	16,8
43	chuvoso	29,4	26,6	8,72	12,4	2,5	40,8	0,0028	326,9	294,1
41	chuvoso	31,7	27,0	8,78	3,7	1,9	16,9	0,0021	100,9	75,6
1	seco	23,6	33,8	8,37	4,3	3,7	3,9	0,0041	35,6	-13,4
2	seco	23,4	33,5	8,38	3,5	7,0	3,2	0,0079	51,0	-42,8
3	seco	23,5	33,4	8,48	1,5	6,3	1,7	0,0071	15,3	-68,8
4	seco	24,5	32,8	8,38	13,8	5,0	14,0	0,0057	217,8	150,7
5	seco	24,5	32,7	8,39	4,8	5,0	5,0	0,0056	66,5	-0,3
6	seco	26,0	32,6	8,55	5,5	2,6	9,3	0,0030	73,0	37,7

Pontos	Período	T °C	S	pH	NH _x μmol L ⁻¹	U 10 m s ⁻¹	C _{eq} μg m ⁻³	K _a m s ⁻¹	μg N m ⁻² h ⁻¹	
									c _{ar} 1 μg m ⁻³	c _{ar} 5 μg m ⁻³
7	seco	27,5	32,7	8,73	2,7	1,6	7,6	0,0018	35,6	13,9
8	seco	25,2	37,5	8,36	7,5	2,7	7,9	0,0031	62,1	25,9
9	seco	26,1	36,1	8,47	0,2	2,8	0,3	0,0031	-6,7	-43,6
10	seco	24,5	36,6	8,20	11,2	4,9	7,7	0,0056	110,8	45,0
11	seco	24,4	32,7	7,90	35,6	1,3	12,5	0,0015	49,9	32,6
12	seco	27,8	36,2	8,84	2,2	1,4	7,6	0,0016	31,1	12,3
13	seco	27,9	35,2	8,62	0,7	1,7	1,5	0,0019	3,0	-19,4
14	seco	24,3	34,3	8,25	12,8	1,7	9,7	0,0020	50,5	27,1
15	seco	24,4	32,4	8,09	35,1	1,7	18,8	0,0019	101,7	78,8
16	seco	27,5	34,8	8,77	2,3	0,7	6,9	0,0008	13,9	4,5
17	seco	25,3	32,4	8,64	0,1	1,2	0,1	0,0014	-3,6	-20,0
18	seco	25,4	31,8	8,16	37,1	6,3	25,8	0,0071	519,2	435,5
19	seco	25,3	31,1	8,02	59,0	4,1	29,9	0,0046	395,4	340,7
20	seco	25,8	29,3	7,94	98,9	2,7	44,3	0,0031	397,9	361,1
21	seco	25,9	29,0	7,97	112,8	3,2	54,6	0,0036	578,1	535,0
22	seco	26,9	33,7	8,74	1,1	1,8	3,0	0,0021	12,2	-12,4
23	seco	26,6	34,6	8,62	0,4	0,0	0,9			
24	seco	25,5	33,8	8,67	0,1	2,5	0,1	0,0	-7,4	-41,4
25	seco	24,7	33,8	8,28	10,8	5,5	9,1	0,0	148,7	75,0
26	seco	24,4	28,1	7,99	114,7		49,2	0,0	333,1	305,4
27	seco	25,6	32,6	8,61	1,4	0,5	2,5	0,0	2,3	-3,8
28	seco	26,3	34,6	8,65	0,7	2,7	1,4	0,0	3,5	-32,7
29	seco	25,4	35,4	8,44	14,8	2,5	18,8	0,0	148,5	115,0
30	seco	27,9	31,1	8,80	51,7	2,8	170,3	0,0	1568,3	1531,3
31	seco	28,1	29,6	8,64	82,3	3,2	205,4	0,0	2219,2	2175,8
32	seco	28,2	27,5	8,33	143,0	3,3	193,2	0,0	2127,8	2083,5
33	seco	25,3	32,3	8,50	4,7	1,4	6,6	0,0	26,5	7,7
34	seco	24,6	34,3	8,31	1,0	1,4	0,9	0,0	-0,6	-19,4
35	seco	27,5	35,1	8,60	0,9	2,1	2,1	0,0	7,5	-20,7
36	seco	26,0	33,2	8,59	20,8	2,7	38,1	0,0	341,2	304,4
37	seco	27,0	31,8	8,28	55,6	1,5	59,6	0,0	303,5	282,8
38	seco	27,4	26,0	8,09	145,2	3,5	107,8	0,0	1256,4	1209,4
39	seco	25,4	33,9	8,25	2,1	5,2	1,8	0,0	14,3	-55,3
40	seco	25,8	33,9	8,33	1,4	4,3	1,5	0,0	6,8	-50,2
41	seco	26,3	35,3	8,44	1,1	1,8	1,6	0,0	3,4	-21,2
42	seco	27,3	35,4	8,62	2,2	2,4	4,8	0,0	31,3	-1,3
43	seco	27,1	33,4	8,61	8,3	1,4	17,7	0,0	78,4	59,6
44	seco	25,4	35,3	8,23	1,4	4,3	1,1	0,0	1,6	-56,2
15A	seco	23,8	35,3	8,25	68,1	2,8	48,6	0,0	447,8	410,2
15B	seco	24,9	32,0	7,86	124,2	1,0	42,1	0,0	134,0	121,0

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)