

Emissões de óxido nitroso em águas fluviais não poluídas e poluídas da Bacia do Rio Paquequer (Teresópolis, Rio de Janeiro)

Nitrous oxide emissions from unpolluted and polluted rivers of the Paquequer Basin (Teresópolis, Rio de Janeiro)

Renata Barbosa Alvim¹, William Zamboni de Mello², Carla Semiramis Silveira³,
Débora Cynamon Kligerman⁴, Renato Pereira Ribeiro⁵

RESUMO

As concentrações de N₂O dissolvido e os fluxos de N₂O na interface água-ar (utilizando câmaras estáticas) foram determinados ao longo do Rio Paquequer e em alguns de seus tributários. As concentrações de N₂O variaram de 0,32 a 4,7 µgN.L⁻¹, e os fluxos de N₂O, de <0,56 a 141 µgN.m².h⁻¹. As menores concentrações e fluxos de N₂O ocorreram nas cabeceiras do Rio Paquequer e do Córrego Príncipe, e a maiores, nos trechos urbanos e no Córrego Fischer. As concentrações de N₂O dissolvido e os fluxos de N₂O na interface água-ar foram positivamente correlacionados com a alta variabilidade nas concentrações de NH₄⁺. Espera-se que a taxa de emissão de N₂O, em massa de N, no trecho poluído do Rio Paquequer seja maior do que o valor estimado de 0,62 kgN.dia⁻¹, uma vez que a transferência pela purga em razão da turbulência provocada por cascatas, cachoeiras e corredeiras não foi determinada.

Palavras-chave: óxido nitroso; poluição de águas fluviais; esgoto urbano.

ABSTRACT

Dissolved N₂O concentrations and water-air fluxes (using floating chambers) were measured along the Paquequer River and in some tributaries. Concentrations ranged from 0.32 to 4.7 µgN.L⁻¹ and fluxes from <0.56 to 141 µgN.m².h⁻¹. The lowest N₂O concentrations and fluxes were found in the headwaters of Paquequer river and in Príncipe brook, and the highest within the urban boundaries and in Fischer brook. Dissolved N₂O concentrations and water-air fluxes were positively correlated with highly variable NH₄⁺ concentrations. Mass emission rate of N₂O in the polluted stretch of Paquequer River is likely to be higher than the estimate 0.62 kgN.day⁻¹ since transfer by turbulent degassing in falls, cascades and rapids were not determined.

Keywords: nitrous oxide; river water pollution; urban sewage.

INTRODUÇÃO

Grande parte dos rios que atravessam as cidades brasileiras vem sofrendo deterioração de suas águas em virtude de muitas localidades ainda não possuírem rede de coleta e tratamento de esgotos domésticos. Segundo dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), em 2008, apenas 29% dos municípios brasileiros tratavam seus esgotos (PNSB, 2008). Nos municípios restantes o esgoto é descartado *in natura* principalmente

nos rios, o que tem provocado, além de outros impactos negativos, aumento na abundância das formas reativas de nitrogênio (N). Tal fato, somado à contribuição de outras atividades humanas potenciais (por exemplo, agricultura e pecuária), pode resultar em alterações substanciais no ciclo biogeoquímico desse elemento, na distribuição das suas diversas formas nos sistemas aquáticos (fluviais, estuarinos e costeiros) e na geração de gases de N considerados importantes reguladores de processos químicos e físicos na atmosfera (GALLOWAY *et al.*, 2008).

¹Doutoranda em Geociências (Geoquímica) pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Licenciada em Química pela UFF - Niterói (RJ), Brasil.

²Doutor em Earth Sciences (Geochemical Systems) pela University of New Hampshire - Durham (NH), EUA. Químico Industrial pela UFF. Professor Associado do Departamento de Geoquímica do Instituto de Química da UFF - Niterói (RJ), Brasil.

³Doutora em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Geóloga pela UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Geoquímica do Instituto de Química da UFF - Niterói (RJ), Brasil.

⁴Doutora em Planejamento Ambiental pela UFRJ. Engenheira Civil pela UERJ. Pesquisadora Titular do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental da Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP) da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

⁵Doutorando em Geociências (Geoquímica) pela UFF. Licenciado em Química pela UFF - Niterói (RJ), Brasil.

Endereço para correspondência: William Zamboni de Mello - Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista, s/n - Centro - 24020-141 - Niterói (RJ), Brasil - E-mail: zamboni@geoqu.uff.br

Recebido: 18/12/12 - **Aceito:** 07/08/14 - **Reg. ABES:** 761

Uma preocupação associada à elevada abundância de N em sistemas aquáticos está na intensificação das taxas de produção microbiológica e de emissão de N_2O (KROEZE & SEITZINGER, 1998; SEITZINGER & KROEZE; SEITZINGER *et al.*, 2000). O N_2O é a terceira substância, em concentração, mais importante em relação ao processo de intensificação do efeito estufa devido às atividades humanas (*Intergovernmental Panel on Climate Change* — IPCC, 2007). Possui um potencial de aquecimento global, para um horizonte de tempo de 100 anos, 298 vezes superior ao do dióxido de carbono (CO_2) (IPCC, 2007), além de atuar indiretamente como um importante regulador dos níveis estratosféricos do ozônio (O_3) (CRUTZEN, 1979). Segundo Ravishankara *et al.* (2009), a contribuição do N_2O ao potencial de destruição do O_3 estratosférico deverá superar a dos clorofluorcarbonetos (CFCs). Portanto, o N_2O deverá se tornar a principal substância emitida por atividades antrópicas que mais danos causará à camada de O_3 até o final do século XXI.

De 1500 até 2006, segundo estimativas realizadas por Syakila e Kroeze (2011), a emissão de N_2O global atribuída exclusivamente às atividades humanas cresceu de 0,5 a 8,3 Tg N ano⁻¹. Em 1500, do total global das emissões de N_2O atribuído às fontes naturais e antrópicas juntas, 4,3% provinham das fontes antrópicas; em 1950, a contribuição antrópica foi de 19%; e, em 2006, de 44% (SYAKILA & KROEZE, 2011). De acordo com Seitzinger *et al.* (2000), globalmente, os sistemas aquáticos emitem aproximadamente 5,9 TgN.ano⁻¹ de N_2O , dos quais 1,1 TgN.ano⁻¹ provem diretamente dos rios e destes, 95% estão relacionados às atividades antrópicas. Mais recentemente, Beaulieu *et al.* (2011) estimaram que os processos de nitrificação e desnitrificação em rios são responsáveis pela conversão de, pelo menos, 0,68 TgN.ano⁻¹ do aporte de N total de origem antrópica em N_2O , valor que equivale ca. 10% das emissões globais de N_2O antropogênicas.

No Brasil, Goreau e De Mello (1988) verificaram transferência de N_2O ($-4.2 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) da atmosfera para a água em trecho de floresta inundada na Bacia Amazônica. Em águas fluviais dos Rios Solimões e Amazonas, e em alguns de seus tributários, Richey *et al.* (1988) determinaram um fluxo médio de N_2O de $7,3 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, e um consumo de $0,3 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ nas áreas de várzea. Nos Rios Solimões e Negro, Oliveira (2007) reportou fluxos nas faixas $5,3 - 38 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $3,4 - 54 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, no Brasil, não se tem conhecimento de estudo sobre fluxos de N_2O em águas fluviais poluídas por lançamentos de águas residuais urbanas. Nesse aspecto, alguns estudos abordaram sobre os efeitos resultantes desses lançamentos na abundância e distribuição das formas de N em águas fluviais, porém não sobre N_2O (ALVIM, 2012; ANDRADE *et al.*, 2011; FILOSO *et al.*, 2006; MARTINELLI *et al.*, 2010).

O presente estudo teve como objetivo avaliar e quantificar os fluxos de N_2O (na interface água-ar) em águas fluviais não poluídas e poluídas, em decorrência principalmente do lançamento de elevadas cargas de águas residuais urbanas não (ou insuficientemente) tratadas, da Bacia do Rio Paquequer (Teresópolis, Rio de Janeiro), no período de estiagem de 2010.

Este estudo representa um complemento aos estudos de Queiroz *et al.* (2012) e Alvim (2012), todos realizados nos mesmos locais e período.

METODOLOGIA

Área de estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio Paquequer (269 km²) está situada em uma área de Mata Atlântica, no município de Teresópolis, Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. A extensão do canal fluvial do Paquequer é de aproximadamente 38 km, e a vazão média, próximo à sua foz no Rio Preto, de aproximadamente $5,6 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (SILVEIRA & RAMOS, 2007). O Rio Paquequer é o principal afluente da margem esquerda do Rio Preto, e este, o principal afluente da margem direita do Rio Piabanha, constituinte da Bacia do Rio Paraíba do Sul.

De acordo com Silveira e Ramos (2007), a Bacia Hidrográfica do Rio Paquequer retrata três condições ambientais principais: as cabeceiras, localizadas em uma unidade de conservação federal, o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), onde o Paquequer recebe águas de seu afluente da margem esquerda, o Rio Beija-Flor; o médio curso, que atravessa a cidade de Teresópolis, onde o Paquequer recebe elevada carga de águas residuais urbanas; e o baixo curso, onde o Paquequer e alguns de seus tributários recebem contribuições de atividades rurais.

O município de Teresópolis, com uma população de aproximadamente 164 mil habitantes (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística — IBGE, 2010), possui um clima predominantemente mesotérmico brando, caracterizado por temperaturas amenas durante o ano, com médias em torno de 18°C, sendo observado nos meses relativos ao verão temperaturas médias máximas de 27°C, e médias mínimas de 9°C nos meses de inverno (FIDERJ, 1978; SCHUMM, 2003). A pluviosidade média anual varia de 1.500 mm (a jusante da bacia) a 2.800 mm (nas cabeceiras), com chuvas predominando no verão (FIDERJ, 1978; SCHUMM, 2003; SILVEIRA & RAMOS, 2007).

Amostragem e análises

Para a quantificação das emissões de N_2O na Bacia do Rio Paquequer, foi realizada uma campanha de amostragem intensiva no período de 2 a 6 de agosto de 2010. Foram realizadas medições de N_2O dissolvido em 14 dos 15 pontos de amostragem (não houve medição no PAQ10) investigados por Queiroz *et al.* (2012) e Alvim (2012), distribuídos na Bacia do Rio Paquequer (Figura 1). Em 11 desses 14 pontos foram feitas medidas diretas das emissões de N_2O , dos quais 8 situados ao longo do canal principal do Paquequer e 3 em alguns de seus principais tributários. Esses pontos englobaram trechos do PARNASO, de territórios urbanos e de áreas com atividades agrícolas.

Nos pontos de amostragem, os fluxos de N_2O na interface água-ar foram determinados pelo método da câmara estática. Para isso, foram utilizadas câmaras de cloreto de polivinila (PVC) semelhantes àquela

descrita por Brotto *et al.* (2010). As câmaras possuem 30 cm de diâmetro e 15 cm de altura. Para flutuação, estas foram encaixadas em placas de isopor com 3 cm de espessura (BROTTO *et al.*, 2010), mantendo-se uma altura de *ca.* 10 cm entre a superfície da água e o topo da câmara. Para execução das medições, as câmaras acopladas aos flutuadores foram acomodadas sobre a superfície da água. A partir desse momento, as câmaras permaneceram livres, com afastamento da margem do rio limitado por cordas de *ca.* 2 m atadas aos flutuadores. O período de amostragem por câmara foi de 20 ou 40 minutos, sendo 4 amostras de ar retiradas do interior das câmaras, em intervalos de tempo iguais de 5 ou 10 minutos, respectivamente, após sua instalação. Para obtenção das amostras de ar do interior das câmaras, estas foram puxadas lentamente para as margens. Além das 4 amostras do interior de cada câmara, 1 amostra de ar atmosférico (externo à câmara) foi obtida por câmara amostrada.

As amostras de ar atmosférico e do interior da câmara foram retiradas por meio de seringas (20 cm³) de polipropileno. Em cada ponto de amostragem (Figura 1) foram utilizadas três câmaras estáticas, sendo as coletas efetuadas sempre simultaneamente. A dificuldade de acesso impossibilitou as medidas de fluxos de N₂O nos pontos PAQ08, PAQ12 e PAQ13.

O fluxo de N₂O na interface água-ar foi calculado por meio da equação 1 (BROTTO *et al.*, 2010; GUIMARÃES & DE MELLO, 2008):

$$F=h[dC/dt]_{t=0}, \quad (1)$$

onde h representa a altura entre a superfície da água e o topo da câmara (10 cm), e $[dC/dt]_{t=0}$, a inclinação da curva de variação da concentração de N₂O no interior da câmara após a sua instalação em função da variação do tempo no t=0.

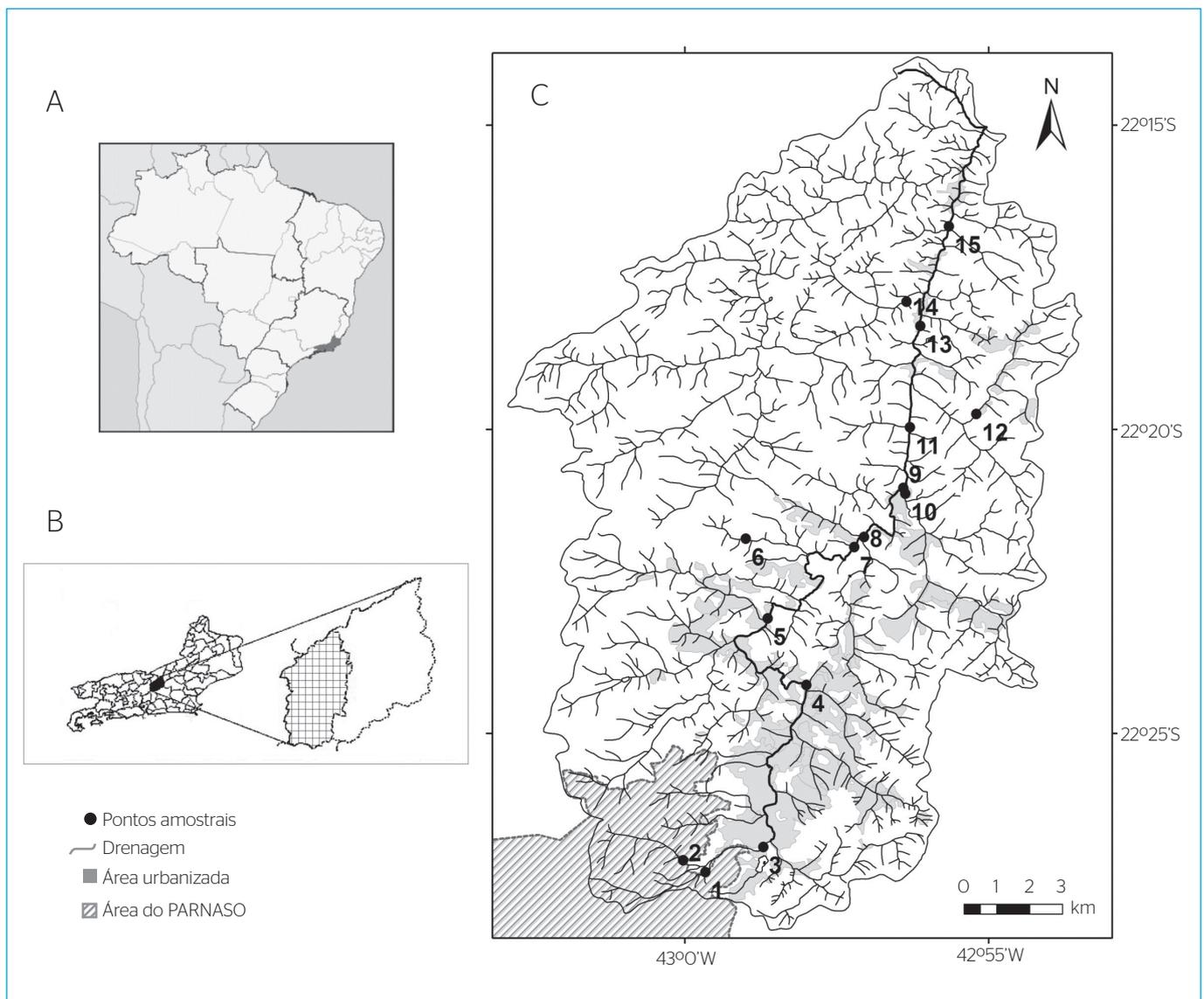


Figura 1 - (A) Delimitação do Estado do Rio de Janeiro. (B) Delimitação da Bacia Hidrográfica do Rio Paqueta no município de Teresópolis. (C) Distribuição dos pontos de amostragem na Bacia Hidrográfica do Rio Paqueta.

Em cada local de medida do fluxo de N_2O foram também obtidas três amostras de água para determinação da concentração de N_2O dissolvido. No ponto PAQ10 não houve medidas de concentração de N_2O dissolvido. Adotou-se para este fim a técnica do equilíbrio em *headspace* da seringa (BROTTO *et al.*, 2010; GUIMARÃES & DE MELLO, 2008). No ponto de amostragem, um volume de amostra de água ligeiramente superior a 30 mL foi recolhido diretamente da superfície do rio em uma seringa de 60 mL. Em seguida, o volume de amostra de água foi reduzido a 30 mL, e a seringa, preenchida com igual volume de ar atmosférico. A seringa foi então imediatamente submetida a 200 agitações manuais a fim de promover a extração do N_2O do meio líquido para o meio gasoso. Após esse procedimento, ca. 20 mL dos 30 mL de ar contido no *headspace* (meio gasoso) da seringa de 60 mL foram cuidadosamente transferidos (evitando-se a transferência de água) para uma seringa seca de 20 mL através do acoplamento das seringas por meio de torneiras de 3 vias fixadas a cada uma delas.

Após análise, a concentração (C) de N_2O dissolvido (em $nmolN_2O.L^{-1}$) na amostra de água do rio foi calculada por intermédio da Equação 2:

$$C=(K_0 \times C_{hs}) + [(P/RT) \times (C_{hs} - C_{ar})] \quad (2)$$

onde C_{hs} e C_{ar} são, respectivamente, as concentrações de N_2O (em ppb: parte por bilhão), após agitação, no *headspace* da seringa e no ar atmosférico, K_0 é o coeficiente de solubilidade do N_2O (WEISS & PRICE, 1980), P, a pressão atmosférica, R, a constante universal dos gases ($0,082 L atm K^{-1} mol^{-1}$), e T, a temperatura do líquido na condição de equilíbrio.

Já o grau de saturação do N_2O na água (ΔN_2O : em %) foi calculado por meio da Equação 3 (GUIMARÃES & DE MELLO, 2008):

$$\Delta N_2O = [(c_{\text{água}} / c_{\text{eq, ar}}) - 1] \times 100 \quad (3)$$

onde $c_{\text{água}}$ e $c_{\text{eq, ar}}$ são, respectivamente, as concentrações de N_2O (em $nmol L^{-1}$) na amostra de água e na água em equilíbrio com a concentração de N_2O no ar atmosférico (~325 ppb).

As amostras de ar para determinação de N_2O foram todas analisadas, em um período de no máximo 8 horas após a amostragem, em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-17 equipado com um detector de captura de elétrons (^{63}Ni) que opera, neste caso, a temperatura de $340^\circ C$. O equipamento possui uma coluna empacotada com Porapak-Q, mantida a $60^\circ C$ durante as análises, e utiliza como gás de arraste argônio contendo 5% de CH_4 (White Martins Gases Industriais Ltda.), cuja vazão em análise é de $40 mL.min^{-1}$. Durante todo o período de estudo (cinco dias), o equipamento permaneceu instalado em um laboratório próximo à sede administrativa do PARNASO, em Teresópolis. Foram utilizados para construção da curva analítica padrões de 356 e 840 ppb (White Martins

Gases Industriais Ltda.). Os limites de detecção e quantificação foram 30 e 300 ppb, respectivamente. A precisão analítica do N_2O foi de $\pm 1\%$, valor que representa o coeficiente de variação das áreas dos picos de 5 réplicas do menor padrão utilizado (356 ppb). Portanto, considerando-se uma variação de $\pm 3,2$ ppb (1% da concentração atmosférica de 325 ppb) em 40 minutos, que foi o tempo de amostragem para determinação do fluxo nos pontos de menor emissão de N_2O , obteve-se, para $T=25^\circ C$ e $P=1 atm$, um limite de quantificação de fluxo de $\pm 0,56 \mu gN.m^{-2}.h^{-1}$.

Foram realizadas também coletas de amostras de água para determinação das concentrações de nitrogênio total dissolvido (NTD), nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) em laboratório. As determinações dos íons NH_4^+ e NO_3^- foram feitas em um cromatógrafo de íons Dionex com detectores condutimétricos para cátions (ICS-1100) e ânions (ICS-2100). O íon NO_2^- foi determinado pelo método colorimétrico descrito em Grasshoff *et al.* (1983). O NTD foi determinado em um analisador automático de nitrogênio Shimadzu TOC-VCPH. A concentração do NOD foi calculada pela diferença entre o NTD e o nitrogênio inorgânico dissolvido ($NH_4^+ + NO_2^- + NO_3^-$). Os limites de detecção para NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- e NOD foram, respectivamente, 0,002, 0,001, 0,006 e 0,07 $mgN.L^{-1}$. O LQ foi 0,02, 0,01, 0,06 e 0,7 $mgN.L^{-1}$, respectivamente. A precisão analítica das determinações dessas espécies foi de $\pm 5\%$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados das concentrações de N_2O dissolvido e dos fluxos de N_2O na interface água-ar nos pontos de amostragem investigados. As concentrações de N_2O dissolvido e os fluxos de N_2O apresentaram variações espaciais de aproximadamente uma e duas

Tabela 1 – Concentração de óxido nitroso dissolvido e fluxos de óxido nitroso na interface água-ar em águas fluviais da Bacia do Rio Paquequer em agosto de 2010.

Pontos de amostragem	N_2O ($\mu gN.L^{-1}$)	N_2O ($\mu gN.m^{-2}.h^{-1}$)
PAQ01	0,35	<0,56
PAQ02	0,34	1,13
PAQ03	0,34	2,16
PAQ04	4,73	141
PAQ05	2,49	134
PAQ06	0,32	1,38
PAQ07	1,11	25,7
PAQ08	3,15	ND
PAQ09	2,44	58,4
PAQ11	2,89	88,0
PAQ12	0,50	ND
PAQ13	1,52	ND
PAQ14	1,61	7,71
PAQ15	0,55	18,9

ND: não determinado.

ordens de grandeza, respectivamente. As siglas e os locais adotados para a identificação desses pontos de amostragem correspondem aos mesmos indicados nos trabalhos de Queiroz *et al.* (2012) e Alvim (2012).

Concentrações de N_2O dissolvido

As concentrações médias de N_2O dissolvido variaram de 0,32 a 4,73 $\mu\text{gN.L}^{-1}$, valores que representam desde condições ligeiramente superiores à de saturação até de elevada supersaturação (valor máximo 1.640%), o que sugere a produção do N_2O nas águas fluviais dos pontos de amostragem investigados. Com base na variação de temperatura da água, a concentração de saturação de N_2O dissolvido variou de 0,25 $\mu\text{gN.L}^{-1}$ ($T=20^\circ\text{C}$; PAQ04) a 0,32 $\mu\text{gN.L}^{-1}$ ($T=13^\circ\text{C}$; PAQ02). As menores concentrações (0,32 – 0,35 $\mu\text{gN.L}^{-1}$) ocorreram dentro dos limites do PARNASO (PAQ01, PAQ02 e PAQ03) e no Córrego Príncipe (PAQ06). No curso principal do Rio Amazonas, Richey *et al.* (1988) encontraram concentrações médias de N_2O dissolvido de 0,38 $\mu\text{gN.L}^{-1}$, valor aproximadamente 1,5 vezes superior àquele de saturação para as condições locais, e de 0,30 $\mu\text{gN.L}^{-1}$ nos tributários. Na Bacia do Paquequer, as maiores concentrações ocorreram no Rio Paquequer (PAQ04), no trecho que atravessa o bairro Várzea (centro de Teresópolis), 4,73 $\mu\text{gN.L}^{-1}$, e no Córrego Fischer (PAQ08), 3,15 $\mu\text{gN.L}^{-1}$. O Córrego Fischer é receptor da drenagem do aterro sanitário de Teresópolis. Nesses mesmos pontos (relativos à mesma campanha) foram reportadas as maiores concentrações de NTD, 10 mgN.L^{-1} (PAQ 04) e 8,41 mgN.L^{-1} (PAQ08) (ALVIM, 2012). As maiores concentrações de N_2O dissolvido na Bacia do Rio Paquequer superam as concentrações máximas reportadas por Nirmal Rajkumar *et al.* (2008), no Rio Adyar (sudeste da Índia), e por Xia *et al.* (2013), no Rio Xin'an Tang (leste da China), ambos poluídos por descargas de esgotos domésticos.

A Figura 2 mostra a correlação exponencial e estatisticamente significativa ($r=0,81$; $n=14$; $p<0,01$) entre o grau de saturação de N_2O e o

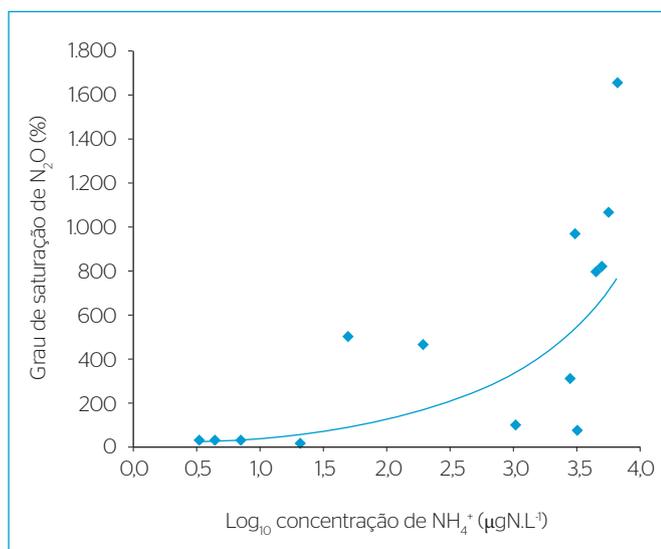


Figura 2 - Correlação entre o grau de saturação de óxido nitroso dissolvido e o logaritmo das concentrações de amônio.

logaritmo das concentrações de NH_4^+ nas águas fluviais da Bacia do Paquequer. Alvim (2012) reportou gradual diminuição das concentrações de NH_4^+ (6,89 a 1,03 mg N L^{-1}) e aumento de NO_3^- (0,24 a 1,50 mg N L^{-1}) ao longo do curso do Rio Paquequer entre os pontos PAQ04 e PAQ15. Essas observações sugerem o predomínio da nitrificação (WRAGE *et al.*, 2001) no processo de produção de N_2O nas águas fluviais do Paquequer. Não foram verificadas correlações estatisticamente significativas na relação entre o grau de saturação de N_2O e as concentrações de NO_2^- e NO_3^- reportados por Alvim (2012). Xia *et al.* (2013) também encontraram correlação positiva e estatisticamente significativa ($r=0,68$) entre as concentrações de N_2O dissolvido e NH_4^+ no Rio Xin'an Tang e atribuíram a produção de N_2O principalmente ao processo de nitrificação.

Entre os pontos PAQ01 e PAQ15 do Rio Paquequer há uma extensão e um desnível de *ca.* 33 km e 400 m, com a presença de cachoeiras, cascatas e corredeiras, condições que favorecem o processo de aeração das águas fluviais e, conseqüentemente, de oxidação gradual do NH_4^+ e produção de N_2O via nitrificação. Em zonas eutrofizadas do Lago Taihu, no leste da China, Wang *et al.* (2009) encontraram forte correlação entre o grau de saturação de N_2O , que variou de 161 a 1.579%, e as concentrações de NH_4^+ . Essa faixa de supersaturação de N_2O é bem semelhante à verificada nas águas fluviais do Paquequer.

Fluxos de N_2O na interface água-ar

Os fluxos médios de N_2O variaram de <0,56 a 141 $\mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. A Figura 3 mostra uma correlação positiva e estatisticamente significativa ($r=0,91$; $n=11$; $p<0,01$) entre o logaritmo dos fluxos de N_2O e as concentrações de N_2O dissolvido. Dentro dos limites do PARNASO (PAQ01, PAQ02 e PAQ03) e no Córrego Príncipe (PAQ06) os fluxos médios de N_2O variaram de <0,56 a 2,16 $\mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Os maiores fluxos ocorreram dentro

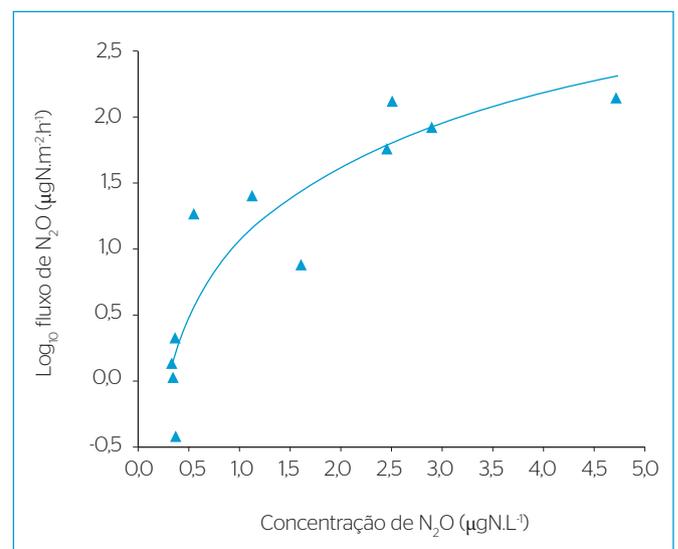


Figura 3 - Correlação entre o logaritmo dos fluxos médios de óxido nitroso na interface água-ar e as concentrações médias de óxido nitroso dissolvido.

do perímetro urbano de Teresópolis, isto é, nos pontos PAQ04 (bairro Várzea; $141 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e PAQ05 (Cascata do Imbuí; $134 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Nos pontos de amostragem do Rio Paquequer situados a jusante da Cascata do Imbuí (queda d'água com *ca.* 20 m de altura situada a poucos metros a jusante do ponto PAQ05), os fluxos médios de N_2O variaram de $18,9$ a $88,0 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Excetuando-se os pontos de amostragem localizados dentro dos limites do PARNASO, o fluxo médio de N_2O (\pm desvio padrão) das águas do canal principal do Rio Paquequer é $78 \pm 53 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (mediana = $73 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), valor uma ordem de grandeza superior à média determinada por Richey *et al.* (1988) para os Rios Solimões e Amazonas. Nos trechos poluídos do Paquequer, os fluxos de N_2O se assemelham àqueles encontrados em rios na Ásia poluídos por descargas elevadas de esgotos domésticos. Esse valor é superior à média ($56,1 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e mais próximo ao valor máximo ($87,7 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) reportados por Xie *et al.* (2013) no Rio Xiñan Tang (China). No Rio Adyar (Índia), Nirmal Rajkumar *et al.* (2008) reportaram que os fluxos de N_2O variaram de $0,28$ a $143 \mu\text{gN.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, faixa muito semelhante à verificada no Paquequer.

Tal como verificado com a relação entre as concentrações de N_2O dissolvido e as de NH_4^+ , a Figura 4 mostra correlação exponencial e estatisticamente significativa ($r=0,97$; $n=11$; $p<0,01$) entre as médias dos fluxos de N_2O e o logaritmo das concentrações de NH_4^+ nas águas fluviais da Bacia do Paquequer. Esses resultados sugerem que as concentrações e os fluxos elevados de N_2O devam estar, pelo menos parcialmente, relacionados ao lançamento de águas residuais urbanas (esgotos domésticos ou de decomposição de restos orgânicos), sem tratamento prévio ou eficiente, no Paquequer, uma vez que as concentrações de NH_4^+ prevalecem sobre as demais formas de N ao longo do curso do Paquequer, entre os pontos PAQ04 e PAQ13, como reportado por Alvim (2012). Segundo Ludwig *et al.* (2009), o íon NO_3^- é a forma dominante dos fluxos de NT

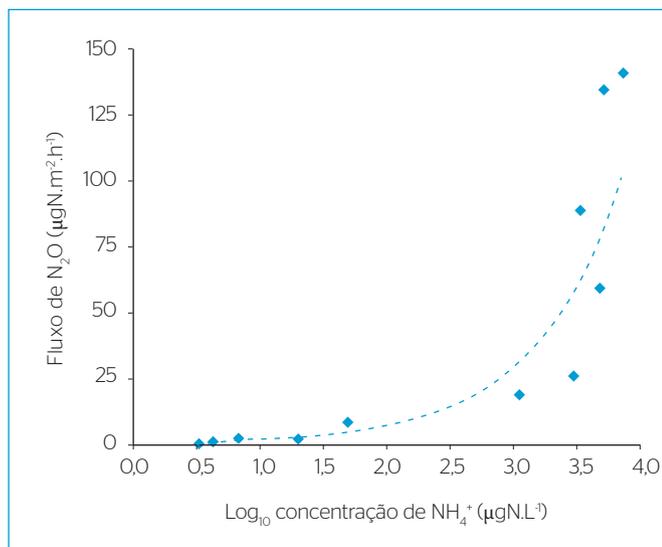


Figura 4 - Correlação entre os fluxos médios de óxido nitroso na interface água-ar e o logaritmo das concentrações de amônio.

em sistemas fluviais, com exceção daqueles poluídos por cargas orgânicas, o que promove redução das concentrações de oxigênio dissolvido e torna as formas reduzidas de N (por exemplo, NH_4^+) mais estáveis e abundantes. A presença de elevadas concentrações de NH_4^+ nos rios é indicativo de elevado aporte de esgotos domésticos, uma vez que aproximadamente 60% do NT associado aos esgotos domésticos são constituídos de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_x = \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) (VON SPERLING, 2002).

Taxa de emissão de N_2O

Para uma extensão de 33 km de canal fluvial do Paquequer que compreende todo o trecho poluído do rio e uma largura média de aproximadamente 10 m, estima-se uma carga de transferência de N_2O para a atmosfera da ordem de $0,62 \pm 0,42 \text{ kgN.dia}^{-1}$, o que representa 0,07% da carga de NTD transferida do Paquequer para o Rio Preto (970 kgN.dia^{-1}) (ALVIM, 2012). Com base na população residente urbana de Teresópolis (*ca.* 150 mil habitantes) e considerando-se uma contribuição *per capita* de N de 14 g.dia^{-1} , estima-se que a carga de N lançada à Bacia do Paquequer atribuída exclusivamente aos esgotos domésticos seja da ordem de $2.100 \text{ kgN.dia}^{-1}$, o equivalente a um aporte de $78 \text{ gN.ha}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ ($28 \text{ kgN.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$) normalizado a toda a Bacia. De acordo com Seitzinger e Kroeze (1998), em torno de 1% do aporte antropogênico de N total incorporado às bacias hidrográficas é transferido diretamente dos rios para a atmosfera sob a forma de N_2O . Com base nesse fator de emissão, as águas fluviais da Bacia do Paquequer devem transferir para a atmosfera em torno de 21 kgN.dia^{-1} de N_2O , valor 34 vezes superior ao valor calculado a partir das medidas diretas de fluxo de N_2O realizadas no presente estudo. Essa disparidade pode ser atribuída, pelo menos em parte, à transferência de N_2O das águas fluviais para a atmosfera por outros mecanismos além da troca por difusão molecular.

A transferência de N_2O para a atmosfera atribuída à elevada turbulência das águas provocada por fatores associados à morfologia dos canais fluviais, tais como declividade e irregularidades dos leitos, não foi quantificada no presente trabalho, mas pode representar um meio significativo de transferência de gases do efeito estufa (GEEs) de rios poluídos por lançamentos de águas residuais urbanas para a atmosfera. O mesmo se aplica aos rios de águas turbulentas receptores de cargas de N oriundos de lixiviação e escoamento superficial de áreas agrícolas. Nas corredeiras e cachoeiras, a forte aeração das águas acelera a transferência de gases supersaturados do meio líquido para a atmosfera. Da mesma forma, acelera os processos microbiológicos aeróbios, como a nitrificação, intensificando, nesse caso, a produção de N_2O .

Supondo-se que a turbulência provocada pela queda d'água da Cascata do Imbuí (PAQ05), cuja vazão é $0,96 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (QUEIROZ *et al.*, 2012), trecho do Paquequer com águas nitidamente poluídas pela presença de esgotos domésticos, seja suficientemente forte para promover a saída de toda a parcela supersaturada de N_2O do meio líquido, estima-se nesse local uma evasão de N_2O da ordem de $0,18 \text{ kgN.dia}^{-1}$, o que representa quase 30% da taxa de emissão de N_2O calculada com

base na troca de N_2O na interface água-ar pelo processo de difusão para todo o trecho poluído do Rio Paquequer. Em ambientes como esse, o processo de supersaturação e evasão de N_2O é rapidamente restabelecido pela dinâmica dos processos de nitrificação nessas águas com elevadas cargas de NH_4^+ e N orgânico dissolvido (precursor do NH_4^+ nesse tipo de ambiente). Portanto, no que tange à produção e à transferência de N_2O para a atmosfera, esse mecanismo turbulento natural que promove simultaneamente a aeração e desgaseificação de águas fluviais poluídas e supersaturadas em N_2O precisa ser investigado no futuro.

No alto e médio curso do Rio Adyar (extensão: 42 km; área da bacia hidrográfica: 530 km²), na Índia, Nirmal Rajkumar *et al.* (2008) encontraram concentrações médias de N_2O dissolvido na faixa de 0,17 a 2,74 gN.L⁻¹. Para quantificar as emissões de N_2O , adotaram a equação proposta por Liss e Slater (1974) e determinaram a velocidade de transferência do gás (k_w), em função da velocidade do vento, a partir da equação proposta por Clark *et al.* (1995). Dessa forma, Nirmal Rajkumar *et al.* (2008) calcularam taxas de emissão de 1,41 e 0,42 kgN.dia⁻¹ para o alto e o médio curso do Rio Adyar, respectivamente. Nesse rio, as concentrações de NH_4^+ variaram de 8,8 a 60 mgN.L⁻¹ e constituíam 95–97% do N inorgânico dissolvido (NIRMAL RAJKUMAR *et al.*, 2008), valores de concentração e distribuição muito superiores àqueles medidos no Paquequer (0,003 a 6,89 mgN.L⁻¹ e 20 a 95% do NID) (ALVIM, 2012). Além disso, distintamente das águas fluviais do Paquequer, em vários trechos do Rio Adyar, Nirmal Rajkumar *et al.* (2008) observaram N_2O subsaturado, condição atribuída à baixa produção de N_2O por nitrificação e/ou nitrificação-desnitrificação acoplada, bem como ao consumo de N_2O por desnitrificação em águas anóxicas. No Paquequer, a turbulência das águas fluviais, provocada por declividade do canal e rugosidade do leito constituído de depósitos de cascalho, favorece a aeração e o processo de nitrificação, que por sua vez constitui uma fonte de N_2O

na etapa de oxidação do NH_4^+ a NO_2^- . O crescimento gradual da razão molar NO_3^-/NH_4^+ de 0,03 a 1,5 entre os pontos PAQ04 e PAQ15 deixa bem nítido o papel da aeração natural no processo de nitrificação ao longo do curso fluvial do Paquequer (ALVIM, 2012).

CONCLUSÕES

A elevada supersaturação em N_2O nas águas do Rio Paquequer e de alguns de seus tributários (destacando-se o Córrego Fischer) está relacionada à elevada carga de N lançada nesses cursos d'água. Os níveis elevados de NH_4^+ explicam diretamente a produção (total ou parcial) de N_2O e a sua elevada emissão para a atmosfera. A nitrificação parece ser o processo microbiológico principal formador do N_2O nas águas fluviais da Bacia do Paquequer. Tal hipótese é sustentada pela significativa correlação encontrada entre as concentrações de NH_4^+ e o grau de saturação de N_2O dissolvido (e fluxos de N_2O), corroborada pelo crescimento gradual da razão NO_3^-/NH_4^+ ao longo do curso fluvial do Paquequer a partir do centro urbano de Teresópolis (ALVIM, 2012).

Os fluxos de N_2O na interface água-ar nos cursos d'água não poluídos da Bacia do Paquequer mostram valores comparáveis aos de outros ambientes fluviais ainda não (ou pouco) influenciados pelas atividades humanas no Brasil. Entretanto, os fluxos no Rio Paquequer dentro e a jusante do perímetro urbano de Teresópolis foram elevados e comparáveis aos de rios poluídos por águas residuais urbanas. Os fluxos medidos representam a evasão de N_2O das águas supersaturadas neste gás pelo processo de difusão molecular; entretanto, é importante que no futuro sejam desenvolvidos procedimentos para quantificação da transferência de N_2O para a atmosfera em trechos de corredeiras e quedas d'água, características morfológicas comuns dos cursos d'água de regiões de relevo elevado.

REFERÊNCIAS

- ALVIM, R.B. (2012) *Distribuição de nitrogênio inorgânico e orgânico, e emissão de óxido nitroso nas águas fluviais da bacia hidrográfica do rio Paquequer, Teresópolis, RJ*. 71 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.
- ANDRADE, T.M.B.; CAMARGO, P.B.; SILVA, D.M.L.; PICCOLO, M.C.; VIEIRA, S.A.; ALVES, L.F.; JOLY, C.A.; MARTINELLI, L.A. (2011) Dynamics of dissolved forms of carbon and inorganic nitrogen in small watersheds of the coastal Atlantic Forest in southeast Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 214, n. 1-4, p. 393-408.
- BEAULIEU J.J.; TANK, J.L.; HAMILTON, S.K.; WOLLHEIM, W.M.; HALL JUNIOR, R.O.; MULHOLLAND, P.J.; PETERSON, B.J.; ASHKENAS, L.R.; COOPER, L.W.; DAHM, C.N.; DODDS, W.K.; GRIMM, N.B.; JOHNSON, S.L.; MCDOWELL, W.H.; POOLE, G.C.; VALETT, H.M.; ARANGO, C.P.; BERNOT, M.J.; BURGIN, A.J.; CRENSHAW, C.L.; HELTON, A.M.; JOHNSON, L.T.; O'BRIEN, J.M.; POTTER, J.D.; SHEIBLEY, R.W.; SOBOTA, D.J.; THOMAS, S.M. (2011) Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States*, v. 108, n. 1, p. 214-219.
- BROTTO, A.C.; DE MELLO ZW.; KLIGERMAN, C.D.; PICCOLI, S.A. (2010) Emissão de óxido nitroso de estação de tratamento de esgoto de lodos ativados por aeração prolongada – estudo preliminar. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 618-623.
- CLARK, J.F.; SCHLOSSER, P.; SIMPSON, H.J.; STUTE, M.; WANNINKHOF, R.; HO, D.T. (1995) Relationship between gas transfer velocities and wind speeds in the tidal Hudson River determined by the dual tracer technique. In: Jähne, B.; Monahan, E.C. (Eds.). *Air-Water Gas Transfer*. Hanau: AEON Verlag & Studio, p. 785-800.

- CRUTZEN, P.J. (1979) The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 7, p. 443-472.
- FUNDAÇÃO INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DO RIO DE JANEIRO (FIDERJ). (1978) *Indicadores Climatológicos do Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: Sistema de Informações para o Planejamento Estadual (SIPE). 156 p.
- FILOSO, S.; MARTINELLI, L.A.; HOWARTH, R.W.; BOYER, E.W.; DENTENER, F. (2006) Human activities changing the nitrogen cycle in Brazil. *Biogeochemistry*, v. 79, n. 1-2, p. 61-79.
- GALLOWAY, J.N.; TOWNSEND, A.R.; ERISMAN, J.W.; BEKUNDA, M.; CAI, Z.; FRENEY, J.R.; MARTINELLI, L.A.; SEITZINGER, S.P.; SUTTON, M.A. (2008) Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, v. 320, n. 5878, p. 889-892.
- GOREAU, T.J. & DE MELLO, W.Z. (1988) Tropical Deforestation: some effects on atmospheric chemistry. *Ambio*, v. 17, p. 275-281.
- GRASSHOFF, K.M.; EHRHARDT, K.; KREMLING, K. (1983) *Methods of Seawater Analysis*. Deerfeld Beach: Verlag Chemie. 419 p.
- GUIMARÃES, G.P. & DE MELLO, W.Z. (2008) Fluxos de óxido nitroso na interface ar-mar na Baía de Guanabara. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1613-1620.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). (2010) *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; Ministro do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf> Acesso em: 10 dez. 2012.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). (2010) Disponível em: <http://ftp.ibge.gov.br/Censos/Censo_Demografico_2010/indicadores_sociais_municipais/Unidades_da_Federacao/>. Acesso em: 10 dez. 2012.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). (2007) *Climate Change: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge; New York: Cambridge University Press. p. 996.
- KROEZE, C. & SEITZINGER, S.P. (1998) Nitrogen inputs to rivers, estuaries and continental shelves and related nitrous oxide emissions in 1990 and 2050: a global model. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 52, p. 195-212.
- LISS, P.S. & SLATER, P.G. (1974) Flux of gases across the air-sea interface. *Science*, v. 247, p. 181-184.
- LUDWIG, W.; DUMONT, E.; MEYBECK, M.; HEUSSNER, S. (2009) River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress in Oceanography*, v. 80, p. 199-217.
- MARTINELLI, L.A.; COLETTA, L.D.; RAVAGNANI, E.C.; CAMARGO, P.B.; OMETTO, J.P.H.B.; FILOSO, S.; VICTORIA, R.L. (2010) Dissolved nitrogen in rivers: comparing pristine and impacted regions of Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, v. 70, n. 3, p. 709-722.
- NIRMAL RAJKUMAR, A.; BARNES, J.; RAMESH, R.; PURVAJA, R.; UPSTILL-GODDARD, R.C. (2008) Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Marine Pollution Bulletin*, v. 56, p. 2043-2051.
- OLIVEIRA, C.B.M. (2007) *O papel dos fluxos evasivos de óxido nitroso no ciclo do N nos rios Negro e Solimões (Amazonas) e na bacia do rio Ji-Paraná (Rondônia)*. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) - Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- QUEIROZ, L.A.V.; SILVEIRA, C.S.; DE MELLO, W.Z.; ALVIM, R.B.; VIEIRA, M.D. (2012) Hidrogeoquímica e poluição do rio Paquequer, Teresópolis, RJ. *Geociências*, v. 31, n. 4, p. 606-621.
- RAVISHANKARA, A.R.; DANIEL, J.S.; PORTMAN, R.W. (2009) Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st Century. *Science*, v. 326, p. 123-125.
- RICHEY, J.E.; DEVOL, A.H.; VICTORIA, R.; WOFSY, S. (1988) Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in the Amazon River and floodplain waters. *Limnology and Oceanography*, v. 33, p. 551-561.
- SCHUMM, L. (2003) *Dinâmica de evolução de fragmentos de mata atlântica na bacia hidrográfica do rio Paquequer, município de Teresópolis-RJ*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SEITZINGER, S.P. & KROEZE, C. (1998) 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.
- SEITZINGER, S.P.; KROEZE, C.; STYLES, R.V. (2000) Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: Natural emissions and anthropogenic effects. *Global Change Science*, v. 2, p. 267-279.
- SILVEIRA, C.S. & RAMOS, J.A.S. (2007) Análise espacial com SIG de parâmetros ambientais e comportamento hidrológico (chuva-vazão) de uma bacia de drenagem montanhosa na Serra dos Órgãos: bacia do Paquequer, Município de Teresópolis, RJ. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 8, n. 1, p. 23-34.
- SYAKILA, A. & KROEZE, C. (2011) The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, v. 1, n. 1, p. 17-26.
- VON SPERLING, M. (2002) *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias - Lodos Ativados*. Belo Horizonte: DESA/UFMG. v. 4. 428 p.
- WANG, S.; LIU, C.; YEAGER, K.M.; WAN, G.; LI, J.; TAO, F.; LU, Y.; LIU, F.; FAN, C. (2009) The spatial distribution and emission of nitrous oxide (N₂O) in a large eutrophic lake in eastern China: anthropogenic effects. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 3330-3337.
- WEISS, R.F. & PRICE, B.A. (1980) Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, v. 8, n. 4, p. 347-359.
- WRAGE, N.; VELTHOF, G.L.; VAN BEUSICHEM, M.L.; OENEMA, O. (2001) Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 33, n. 12, p. 1723-1732.
- XIA, Y.; LI, Y.; LI, X.; GUO, M.; SHE, D.; YAN, X. (2013) Diurnal pattern in nitrous oxide emissions from a sewage-enriched river. *Chemosphere*, v. 92, p. 421-428.