Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Centro de Energia Nuclear na Agricultura

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)

Carolina Barisson Marques de Oliveira

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ecologia Aplicada

Piracicaba 2007 Carolina Barisson Marques de Oliveira Bióloga

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)

> Orientador: Dr. ALEX VLADIMIR KRUSCHE

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ecologia Aplicada

Piracicaba 2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Oliveira, Carolina Barisson Marques de 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) / Carolina Barisson Marques de Oliveira. - - Piracicaba, 2007. 58 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2007. Bibliografia.

1. Amazônia brasileira 2. Bacia hidrográfica 3. Efeito estufa 4. Ji-Paraná (RO) 5. Nitrogênio 6. Rio Negro 7. Rio Solimões I. Título

CDD 551.483

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus pais, Ribas e Jane, pelos valiosos ensinamentos e apoio incondicional.

Aos meus irmãos, Virgínia e Netto, pelo grande incentivo.

Ao meu namorado, Marcos, pela alegria de todos os dias e compreensão nos momentos difíceis.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Alex Vladimir Krusche por todo o apoio, revisão, correção, e, acima de tudo, confiança.

À Universidade de São Paulo – USP e ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia Aplicada Interunidades ESALQ/CENA, pela formação acadêmica e oportunidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela bolsa de estudo concedida.

Ao Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (Projeto LBA), pela oportunidade, apoio financeiro e disponibilização da estrutura logística.

Ao Laboratório de Ecologia Isotópica e seus funcionários, pelo acolhimento.

À MSc. Maria de Fátima Fernandes Lamy Rasera pela inestimável ajuda, amizade e paciência, além das inúmeras colaborações e correções, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Marisa Piccolo e Carlos Eduardo Cerri pela colaboração na orientação e grandes sugestões.

Aos Drs. Reynaldo Luiz Victoria, Jeffrey Edward Richey, Chris Neill e Michel Keller, pela oportunidade e sugestões.

Aos Drs. Ivan Bergier Lima e Jean Ometto, pelas colaborações e esclarecimentos.

Aos funcionários Alexandra Ayres Montebello (Xanda), Antonia Peres (Toninha) e Gustavo Baldi pelas análises laboratoriais, essenciais para a realização deste trabalho.

À MSc. Beatriz (Bia), pelas sugestões, esclarecimentos e amizade, ao MSc. Nei Leite e demais membros da equipe, pelas coletas realizadas no estado de Rondônia.

À Dra. Hilândia Brandão da Cunha, ao estagiário Jonismar de Souza e demais membros da equipe, pelas coletas realizadas no estados do Amazonas.

À Dra. Kelly Munhoz e equipe, pelas coletas realizadas no estado do Mato Grosso.

À Dra. Maria Emília (Bia) e equipe, pelas coletas realizadas no estado do Pará.

A todos os amigos verdadeiros que acompanharam esta jornada, pelo apoio, amizade e momentos de descontração.

SUMÁRIO

RESUMO		
ABSTRACT		7
1	INTRODUÇÃO	
2	DESENVOLVIMENTO	
2.1	Material e Métodos	
2.1.1	Estratégia Experimental	
2.1.2	Caracterização das áreas de estudo	
2.1.2.1	Ji- Paraná, RO	
2.1.2.2	Manaus – AM	
2.1.3	Métodos Amostrais	
2.1.3.1	Problemas encontrados	
2.1.3.2	Amostragem	
2.1.4	Determinação do fluxo evasivo do N ₂ O	
2.1.5	Métodos Analíticos	
2.1.6	Medidas Complementares	
2.1.7	Análise estatística	
2.2	Resultados e Discussão	
2.2.1	Ji – Paraná, RO	
2.2.2	Manaus, AM	
2.3	Balanço anual dos fluxos de N2O e do N total exportado	46
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
REFER	ÊNCIAS	50

RESUMO

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)

As concentrações do gás óxido nitroso (N₂O), um importante agente do efeito estufa, têm aumentado significativamente nos últimos cem anos. As razões para este aumento atmosférico de N₂O se encontram parcialmente inexplicadas e esta lacuna ainda é mais grave em relação aos ambientes aquáticos. Este trabalho teve como objetivo quantificar os fluxos de N2O entre a atmosfera e as águas de alguns rios da Bacia Amazônica. As áreas de estudo estão localizadas na Amazônia Brasileira, nos estados de Rondônia e Amazonas. Os rios foram amostrados mensalmente, entre setembro de 2005 e fevereiro de 2006. A água dos rios foi coletada por meio de bombas de imersão, no meio do canal, a 60% da profundidade total, contada a partir da superfície. Para evitar o contato com o ar, as amostras eram colocadas em frascos de 2 L preenchidos com 60 mL de N2. O método denominado headspace foi utilizado a fim de equilibrar o N₂O dissolvido com o N₂. Para transporte ao laboratório, 25 mL do gás resultante eram transferidos para dentro de frascos de penicilina selados. Amostras do ar atmosférico foram coletadas cerca de um metro acima da água e estocadas da mesma maneira. As concentrações de N_2O foram quantificadas por cromatografia gasosa, em equipamento Shimadzu GC-14. Para calcular o fluxo evasivo do N2O utilizou-se o modelo teórico de fluxo difusivo. Em um setor da bacia do rio Ji-Paraná (até o município de Ji-Paraná), com uma área de drenagem de 32.793 km², observaram-se fluxos de N₂O anuais de 0,33.10⁵ mol, resultando em uma emissão para a atmosfera de cerca de 0,46Mg N.ano⁻¹. No rio Negro, com uma área de drenagem de 69.6808 km², os fluxos anuais de N₂O foram da ordem de 3,32.10⁵ mol N₂O, e a emissão de N para atmosfera de 4,64 Mg.ano⁻¹. Nos 2.147.736 km² da bacia do rio Solimões estes valores foram de 4,05.10⁵ mol N₂O.ano⁻¹ e cerca de 5,67 MgN.ano⁻¹, respectivamente. Comparados ao transporte de N pela descarga, estes valores representam uma fração muito pequena do ciclo deste elemento nas bacias de drenagem destes rios.

Palavras-chave: Amazônia brasileira; Bacia hidrográfica; Efeito estufa; Ji-Paraná (RO); Nitrogênio; Rio Negro; Rio Solimões

ABSTRACT

The role of N₂O evasive fluxes in the nitrogen cycle at the Negro and Solimões rivers (Amazonas) and the Ji-Paraná river basin

The concentrations of nitrous oxide (N₂O), an important component of the greenhouse effect, have significantly increased in the last hundred years. The reasons for this atmospheric increase in N₂O are still partially not explained and this uncertainty is worse in relation to aquatic environments. The objective of this study was to quantify fluxes of N₂O from rivers of the Amazon to the atmosphere. The studied area is located in the Brazilian Amazon, in the states of Rondônia and Amazonas. The rivers were monthly sampled from September 2005 to February 2007. River water was collected with immersion pumps, lowered in the middle of the channel to 60% of total depth. To avoid contact with air, water was pumped into a 2 L graduated cylinder, from which the samples were taken with a 60 mL syringe pre-filled with N₂. A headspace metodology was used to equilibrate the dissolved N₂O with N₂, within the syringe. The resulting gas sample was stored in evacuated and sealed 25 mL vials. Atmospheric samples were taken from one meter above the water column and stored the same way. N₂O concentrations were determined within 15 days of collection on a Shimadzu GC-14 "Green House Analyzer". A theoretical diffusive flux model was used to calcule N₂O fluxes. At the sector of the Ji-Paraná river basin constrained upstream from the county of Ji-Paraná, with an area of 32,793 km², annual fluxes of N₂O were on the order of 0.33 mol.year⁻¹, which resulted in an emission to the atmosphere of 0.46 MgN.year⁻¹. In the Negro basin, which encompasses an area of 69,6808 km², fluxes were an order of magnitude higher, 3.33.10⁵ mol.N₂O.year⁻¹, resulting in an annual emission of 4.64 MgN. At the 2,147,736 km² of the Solimões basin, these values were, respectively 4.05.10⁵ mol N₂O and 5.67 MgN.year⁻¹. Compared to the values of N exported in discharge, these fluxes constitute a small fraction of the nitrogen cycle in these basins.

Key - words: Amazon basin; Hydrograph basin; Greenhouse effect; Ji-Parana; Nitrogen; Negro river; Solimoes river

1 INTRODUÇÃO

O óxido nitroso (N₂O) é um poderoso gás estufa com tempo de residência na atmosfera de mais de 100 anos, que influencia direta e indiretamente o clima no planeta (BANGE et al., 1998; PRATHER et al., 2001), e apresenta um Potencial de Aquecimento Global (GWP, Global Warming Potential) em uma escala de 100 anos de cerca de 300 vezes mais que o do dióxido de carbono (CO₂) (RAMASWAMY, 2001). Além da contribuição para o aquecimento do planeta (DICKINSON; CICERONI, 1986; LASHOF; AHUJA, 1990; PRATHER et al., 2001), o N₂O também atua, por meio da oxidação do NO, na destruição estratosférica da camada de ozônio (CICERONI, 1987; CRUTZEN; SCHMAILZL, 1983).

Battle et al. (1996) documentaram que a concentração atmosférica de N₂O aumentou no século passado. Medidas de "ice core" (análises químicas realizadas em bolhas de ar presas em testemunhos de gelo) mostram que os níveis atuais da concentração atmosférica do N₂O são cerca de 15% maior do que os níveis na era pré-industrial (PRATHER et al., 2001), quando a concentração era cerca de 0,270 ppm (BATTLE et al., 1996; MACHIDA et al., 1995) contra cerca de 0,314 ppm em 1998 (PRINN et al., 1990). Em décadas recentes, a taxa de aumento anual tem sido de 0,25 \pm 0,05% (MACHIDA et al., 1995; PRATHER et al. 2001).

A maior parte deste aumento atmosférico de N_2O ainda se encontra inexplicada (BATTLE et al., 1996). Prinn et al. (1990) sugeriram que a causa desta tendência de aumento no N_2O parece ser uma combinação de uma fonte crescente nos trópicos e outra setentrional. Esses autores especulam que o crescimento na fonte tropical está relacionado com distúrbios nos usos da terra. Nas últimas décadas, esses distúrbios têm ocorrido intensamente na região Amazônica (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE, 2006; NEPSTAD et al., 1997) e podem afetar os balanços regional e global do N_2O proveniente de emissões de solo (DAVIDSON et al., 2001). Diversas estimativas destes fluxos a partir dos ambientes terrestres em regiões tropicais apontam no mesmo sentido (STEUDLER et al., 2002) e a Floresta Amazônica tem sido reconhecida como importante fonte de N_2O atmosférico (DAVIDSON et al., 2001). Entretanto, o papel dos ambientes aquáticos dulcícolas da região amazônica nesta via de transporte de N é totalmente desconhecido.

A Amazônia destaca-se como um importante ecossistema do planeta, devido à imensa biodiversidade (FEARNSIDE, 1999), grande variedade de solos (KRISHNASWAMY et al., 2002;

RICHTER et al., 1991) e extensas regiões cobertas por floresta tropical úmida (BUSH, 1996; ÉDEN, 1978; HERRERA et al., 1978; HIRAOKA, 1982), além de compreender uma área de aproximadamente cinco milhões de quilômetros quadrados (60% do território brasileiro) (FEARNSIDE, 1999).

Porém, sua importância é, principalmente, destacada por englobar o rio Amazonas e seus inúmeros tributários, que formam a maior rede de drenagem do mundo (GIBBS, 1972; RICHEY et al., 1990). Estima-se que cada quilômetro quadrado da região central da Amazônia contenha aproximadamente de 2 a 4 km de pequenos rios, denominados regionalmente como "igarapés" (CLETO FILHO, 2003).

Desde a década de 60 essa bacia vem passando por vários estudos, como a descrição da hidrologia e a biogeoquímica do rio Amazonas e de seus tributários (GIBBS, 1967, 1970; MEADE et al., 1985; STALLARD; EDMOND, 1983). No entanto, os estudos mais antigos não consideram as alterações antrópicas, principalmente as práticas de manejo para fins agropecuários (WALKER; HOMMA, 1996). No território brasileiro, cerca de 15% das áreas florestais (600 mil km²) foram manejadas para outros usos (DAVIDSON et al., 2003).

Nos estados de Rondônia, Maranhão, Pará e Mato Grosso concentram-se mais de 85% das áreas desmatadas na Amazônia (HANADA, 2004). Diante disso, a Bacia Amazônia deixou de ser um sistema intocado para se tornar uma região modificada pelo desmatamento (RICHEY et al., 1997).

O estado de Rondônia sofreu, e sofre, uma importante mudança do uso de suas terras, onde as construções de rodovias, planos de colonização, entre outros, causaram, entre os anos de 1978 e 2000, o desmatamento de 25% de sua floresta, representando a terceira maior taxa de desmatamento da Amazônia brasileira (INPE, 2006).

Vários estudos evidenciam que essas modificações na parte terrestre das bacias influenciam negativamente na sustentabilidade da floresta e podem acarretar em alterações na distribuição da matéria orgânica dos rios (RICHEY et al., 1997) e da biota (FEARNSIDE, 1999), além de perturbações nas bacias de drenagem, que podem alterar a dinâmica dos ambientes aquáticos (COGO, 2005).

Considerando que a bacia Amazônica possui uma extensa rede de drenagem, responsável por cerca de 20% da descarga global dos rios para o oceano (GRACE; MALHI, 2002), estudos sobre

os fluxos de N_2O a partir de seus sistemas aquáticos são fundamentais, pois estimativas indicam que os oceanos compreendem um importante papel na liberação do N_2O para a atmosfera (BOUWMAN et al., 1995; KHALIL; RASMUSSEN, 1992) e embora exista pouca informação sobre os fluxos de N_2O nesses ambientes de água doce, eles podem representar um importante caminho dentro do ciclo do nitrogênio, assim como os oceanos.

Recentemente, em uma estimativa baseada apenas nas concentrações de dióxido de carbono (CO₂) e nas áreas inundadas na região central do canal principal do rio Amazonas, Richey et al. (2002) obtiveram resultados surpreendentes, em termos de fluxos evasivos desse gás para a atmosfera. Se confirmados, esses fluxos podem ser maiores do que aqueles que ocorrem na descarga, antes considerados como os mais importantes desse elemento em sistemas fluviais. Apesar dos processos de desnitrificação, responsáveis pela formação dos gases N₂O e NO, serem pouco estudados em rios e, considerados como irrelevantes no balanço global deste elemento, é possível que, da mesma maneira que observado para o Carbono na Amazônia, em uma escala regional, tais fluxos possam ser importantes vias de transporte de nitrogênio.

Portanto, estimar qual é a magnitude dos fluxos de N₂O a partir de sistemas aquáticos é de fundamental importância para a compreensão do ciclo do nitrogênio na Amazônia. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivos quantificar as taxas de emissão de N₂O para a atmosfera em distintos rios da bacia Amazônica, representativos dos mais variados tipos de sistemas fluviais da região e extrapolar, através de técnicas de geoprocessamento, as medidas pontuais para a área coberta por sistemas fluviais na bacia Amazônica.

Para testar a hipótese que *Os fluxos de óxido nitroso para a atmosfer a partir dos sistemas fluviais constituem uma importante via de ciclagem de nitrogênio na Amazônia,* foram utilizados o arcabouço científico e a estrutura logística de um outro projeto mais abrangente, para estimar "*qual é o papel dos fluxos de N₂O para a atmosfera, a partir de sistemas fluviais, no balanço de nitrogênio na Amazônia?*". O projeto em que este se insere conta com financiamento das agências norteamericanas NSF e NASA e da FAPESP, sob título de *O papel dos sistemas fluviais amazônicos no balanço regional e global de carbono: evasão de CO₂ e interações entre os ambientes terrestres e aquáticos*" (Projeto Temático nº 03/13172-2). Esse projeto mais abrangente é fruto de uma

cooperação entre o Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA, a Universidade de Washington, o Marine Biology Laboratory e diversas instituições de ensino e pesquisa na Amazônia.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Material e Métodos

2.1.1 Estratégia Experimental

Face à realidade logística da Amazônia, e à necessidade de caracterizar diversos ambientes, este plano de trabalho inclui a implementação de uma rede integrada de amostragem, associada a uma estratégia de modelagem. Com relação à abordagem amostral, seu desenho visa abranger subregiões representativas da diversidade de ambientes da Amazônia (Tabela 1, Figura 1). Nesses sítios amostrais são feitos levantamentos extensivos (amostragens mensais e quinzenais), que envolvem a identificação da variabilidade espacial dos fluxos de N₂O por tipo de habitat, em uma faixa mais ampla possível de ambientes. Esses locais foram escolhidos em áreas já estudadas dentro do escopo do Experimento de Grande Escala da Biosfera-atmosfera na Amazônia (LBA), e incluem a colaboração com instituições locais.

Base (local)	Rios	Precipitação (mm/ano)	Temperatura média anual (°C) [*]	Vegetação
1. Ji-Paraná, RO	Ji-Paraná, Urupá, Comemoração, Pimenta Bueno e Madeira	1800 – 2400	24 – 27	Floresta ombrófila aberta
2. Manaus, AM	Negro e Solimões	2100 - 3000	24-27	Floresta ombrófila densa

Tabela 1 - Lista das localidades estabelecidas como bases de trabalho e os rios amostrados a partir das mesmas.

^{*}Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia - Inmet: www.inmet.gov.br/climatologia/combo climatologia C.html



Figura 1 - Localização dos sítios de amostragem Fonte: Google Earth: http://earth.google.com

2.1.2 Caracterização das áreas de estudo

2.1.2.1 Ji- Paraná, RO

A partir da base situada na cidade de Ji-Paraná, RO são amostrados um ponto no rio Madeira e 05 pontos na bacia de drenagem do rio Ji-Paraná (Figura 2): Ji-Paraná ponto número 1, Ji -Paraná ponto número 2, Urupá, Comemoração e Pimenta Bueno.



Figura 2- Localização dos pontos de amostragem ao longo da bacia de drenagem do rio Ji-Paraná e no rio Madeira Fonte: Google Earth: http://earth.google.com

As coletas no sítio de Ji-Paraná foram iniciadas em outubro de 2005, extendendo-se até setembro de 2006.

Os dados de vazão dos rios de Rondônia foram obtidos junto às estações fluviométricas da Agência Nacional de Águas (ANA, 2007) (Tabela 2), com exceção do rio Urupá, o qual não possuía estação fluviométrica, e, portanto a vazão foi calculada a partir dos dados de cotas, de acordo com Bolson (comunicação pessoal) e Bolson (2006).

bela 2 – Localização das estações huviometricas da Agencia Nacional de Águas					
Código da estação	Ponto amostrado	Município			
15400000	Rio Madeira	Porto Velho - RO			
15559000	Rio Ji – Paraná, ponto 1	Pimenta Bueno - RO			
15560000	Rio Ji – Paraná, ponto 2	Ji – Paraná - RO			
15552700	Rio Comemoração	Pimenta Bueno - RO			
15558000	Rio Pimenta Bueno	Pimenta Bueno - RO			

Tabela 2 – Localização das estações fluviométricas da Agência Nacional de Águas			,	
Labela Z – Localização das estações fluviometricas da Agencia Nacional de Águas	T I I A I I' ~ '			
-1 and $a = 1$	1 a b e l a / - 1 c e a l 173 e 30 c	196 Actacopc fluwlometricae	da Agencia Nacional de A	10119C
	1 a D C a Z = 1 D C a D Z a C a C C C C C C C C C C C C C C C C	Jas Ustacijus nuvionietneas		veuas

O rio Madeira (Mad), situado fora da Bacia do Ji – Paraná, possui um curso de 3240km e é o mais importante afluente da margem direita do rio Amazonas (CUNHA; PASCOALOTO, 2006). Nasce nos Andes Bolivianos (CUNHA; PASCOALOTO, 2006; MARTINELLI, 1989) e percorre o

Estado de Rondônia no sentido sudoeste - norte e trecho do Estrado do Amazonas, desaguando no rio Amazonas. É classificado como misto, pois é um rio de planalto e de planície, e considerado um rio de "águas-brancas", por possuir águas turvas, com coloração em várias matizes de ocre, ricas em material particulado em suspensão, com relativamente alta quantidade de eletrólitos e pH variando de 6,2 a 7,2 (CUNHA; PASCOALOTO, 2006). O ponto de coleta do rio Madeira (Figura 3) está situado nas coordenadas S 8º 46' 46,4'' W 63º 55' 13,9'' e localizado no município de Porto Velho, cercado por áreas recobertas por mata nativa, pasto e pelo próprio município.



Figura 3 – Ponto de amostragem no rio Madeira Fonte: Google Earth: http://earth.google.com

A bacia do rio Ji-Paraná se localiza entre os paralelos S 8° 02' 32'' S 12° 59' 50'' e os meridianos W 60° 04' 56'' W 63° 16' 30'', na porção oriental do estado de Rondônia. Possui uma área de drenagem de 75000 km² aproximadamente, descarga média anual de 700 m³ s⁻¹ e está situada em terreno relativamente plano, com 75 a 600 metros de altitude acima do nível do mar (BALLESTER et al., 2003).

De acordo com Rondônia (2002), as maiores precipitações ocorrem de novembro a março, enquanto o período mais seco é registrado entre os meses de maio e setembro. Os meses de abril e outubro são considerados de transição entre um regime e outro.

Os solos da bacia apresentam uma distribuição espacial bastante heterogênea. Ao centronorte, possui áreas onde se destacam solos muito arenosos e pobres em cátions. Ao centro-sul, local do presente estudo, possui "manchas" isoladas de solos com maiores teores de argila e mais ricos em cátions (COGO, 2005).

Segundo Ballester et al. (2003), na região predominam os Latossolos e Argissolos perfazendo, respectivamente, 47% e 24% da área total da bacia, com o restante se distribuindo entre os Neossolos Quartzarênicos (14%), Nitossolos (13%) e Cambissolos (2%), apresentando uma composição média de 57,9% de areia, 32,8% de argila e 9,3% de silte nos primeiros 15 a 20 cm.

Em 2001 a cobertura do solo era composta por 54,5% de floresta, 34,3% agropastoril, 2,7% de regeneração e 7,1% de cerrado, além setores relativamente bem preservados (regiões mais ao sul e ao norte da bacia) e uma região central onde predominam pastagens. Os centros urbanos e solos expostos correspondiam a menos de 1% da mesma.

O rio Ji-paraná é formado pela confluência dos rios Comemoração e Pimenta Bueno e, ao longo de seu curso, recebe a contribuição, pela margem esquerda, do rio Urupá e de mais quatro tributários: Rolim de Moura, Jaru, Machadinho e Preto. O canal principal do rio tem um comprimento total de 972 km e largura variando de 150 a 500 m (BALLESTER et al., 2003).

O ponto número 1 do rio Ji – Paraná (JiP1) se localiza nas coordenadas S 11°26' 30,14'' W 61°28' 4,45'', no município de Cacoal, RO (Figura 4).



Figura 4 – Ponto de amostragem no rio Ji-Paraná, ponto 1 Fonte: Google Earth: http://earth.google.com

O ponto Ji – Paraná número 2 (JiP2) se localiza nas coordenadas S 10° 52' 20,35" W 61° 56' 10,40" e o ponto rio Urupá (Uru), nas coordenadas S 10° 53' 22,97" W 61° 57' 8,14", ambos no município de Ji – Paraná, RO (Figura 5).



Figura 5 – Pontos de amostragem no rio Ji-Paraná, ponto 2 e no rio Urupá Fonte: Google Earth: http://earth.google.com

Os pontos situados nos rios Comemoração (S 11º 39' 59,37" W 61º 11' 30,85") e Pimenta Bueno (S 11º 40' 59,24" W 61º 11' 40,25"), respectivamente Com e PB, estão localizados no município de Pimenta Bueno, RO (Figura 6). Todos os pontos da Bacia do rio Ji – Paraná são amostrados a partir de pontes e estão inseridos dentro dos municípios, cercados por áreas recobertas por pouca quantidade de mata nativa e grande quantidade de pasto, além do próprio município.



Figura 6 - Pontos de amostragem nos rios Comemoração e Madeira Fonte: Google Earth: http://earth.google.com

2.1.2.2 Manaus – AM

A cidade de Manaus - AM serve de base para as amostragens nos rios Negro e Solimões (Figura 7).



Figura 7 - Localização dos pontos de amostragem na região de Manaus Fonte: Google Earth: http://earth.google.com

As coletas, com o gás N_{2} , no sítio de Manaus (rios Negro e Solimões) foram iniciadas em setembro de 2005 e amostradas até o mês de dezembro de 2006. Os fluxos foram calculados somente para o ano de 2006.

Os dados de vazão do rio Solimões foram obtidos junto às estações fluviométricas da Agência Nacional de Águas (ANA, 2007).Para o Negro, os dados de vazão foram retirados do PROJETO Camrex.

As estações fluviométricas estão localizadas na cidade de Manaus, sob os códigos 14990000 (rio Negro) e 14100000 (Solimões).

O rio Negro (Neg) é considerado um rio de "águas-pretas", de cor marron-oliva até marroncafé devido a substâncias húmicas e fúlvicas dissolvidas. São águas bastante ácidas e empobrecidas em nutrientes e sedimentos (CUNHA; PASCOALOTO, 2006; MARTINELLI, 1989). Afluente da margem esquerda do Rio Amazonas, o rio Negro tem origem nos escudos cristalinos, na Colômbia, e possui uma extensão total de cerca de 1700 km, dos quais, aproximadamente 1200 km correm em território brasileiro (CUNHA; PASCOALOTO, 2006;). O ponto de coleta está localizado nas coordenadas S 03° 03' 378'' W 60° 17' 969''.

O rio Solimões (Sol), denominação dada ao rio Amazonas antes da confluência do com o rio Negro, tem sua nascente nos Andes do Peru, é considerado um rio de "águas-brancas" e possui elevada concentração de nutrientes e sedimentos (CUNHA; PASCOALOTO, 2006; MARTINELLI, 1989). O ponto de coleta está localizado nas coordenadas S 3º 17' 16,7'' W 60º 2' 7,3''.

Os dois pontos amostrados são cercados por mata nativa, sem a presença de influência antrópica.

2.1.3 Métodos Amostrais

2.1.3.1 Problemas encontrados

O plano inicial foi estruturado de forma a aproveitar a rede de amostragens do Projeto Temático supra citado, bem como a metodologia empregada no mesmo. Assim, no plano inicial, para estimar os fluxos N_2O dos rios para a atmosfera, ao longo de um ano hidrológico, seriam coletadas amostras de água e do ar acima do rio, com bombas de imersão, para cálculo dos fluxos difusivos, com base na diferença de concentrações.

Esta metodologia, implementada para a quantificação dos fluxos de CO_2 , se mostrou inadequada para o N₂O, pois, diferentemente do primeiro, este último apresenta pressões parciais na água muito similares àquelas da atmosfera. Como a estratégia de amostragem descrita acima incluía a realização de equilíbrio em múltiplas fases, com a amostra de água e ar atmosférico, a similaridade das concentrações nestas duas fases não permitiu discernir os valores originais das pN_2O dissolvido na água, pois os valores obtidos para as pressões parciais deste gás na água foram muito similares aos da atmosfera.

Para equacionar este problema, em meados de 2005, a metodologia de equilíbrio em múltiplas fases foi alterada, substituindo-se o ar atmosférico por N₂, onde foi observada menos similaridade para os valores das pressões parciais.

Devido à alteração do gás utilizado, foi necessário obter cilindros de N_{2} , além de disponibilizar esses cilindros em campo e capacitar os colaboradores à nova metodologia. Diante de tal fato, os sítios amostrais foram redimensionados e essas amostram começaram ser coletadas entre o 2° semestre de 2005 e o 1° semestre de 2006.

2.1.3.2 Amostragem

Uma bomba de imersão foi utilizada para obter amostras do meio do canal dos rios, a 60% da profundidade total, contada a partir da superfície. A amostra foi bombeada para dentro de um frasco de 1 litro (Figura 8A), permitindo que transbordasse este volume por duas vezes. Posteriormente, duas seringas foram inseridas na tampa desse frasco (de borracha silicone). Uma delas continha 60ml do gás N₂ (gás inerte), que era adicionado ao frasco de 1 litro. Simultaneamente a isso, 60ml da água contida no frasco entrava na outra seringa, que estava vazia anteriormente (Figura 8B). A mistura de água e gás N₂ no frasco era agitada vigorosamente, a fim de equilibrar os gases dissolvidos na amostra de água com aquele presente na amostra de N₂ (Figura 8C), Após essa etapa, a água que foi retirada pela seringa retorna ao frasco, fazendo com que o gás obtido fosse removido para a outra seringa (Figura 8D). Para transporte ao laboratório, 25 ml do ar equilibrado foram transferidos, através de uma agulha, para dentro de frascos de penicilina, pré-evacuados, tampados com tampas de borracha, revestidas internamente com teflon, e selados (Figura 8E).



Figura 8- Sequência de fotos da metodologia.

2.1.4 Determinação do fluxo evasivo do N₂O

Inicialmente, para o cálculo do fluxo de N₂O, previa-se empregar o valor do coeficiente de troca gasosa (k) medido por Richey et al. (2002), utilizando o método de acúmulo de O₂ e 222 Rn em câmara flutuante, no canal principal e nos principais tributários do rio Amazonas. Entretanto, de acordo com Alin e Salimon (comunicação pessoal), este coeficiente de troca gasosa é extremamente variável em rios da Amazônia, sendo função principalmente da turbulência na superfície da água.

Desta forma, optou-se por utilizar os valores de coeficiente de troca gasosa medidos com câmara flutuante dentro do projeto temático citado anteriormente. Neste projeto estão sendo medidos os fluxos de CO₂ nos mesmos pontos analisados neste trabalho. Para as medidas de fluxo de CO₂ emprega-se uma câmara flutuante, acoplada a um analisador deste gás por infravermelho nãodispersivo, e o fluxo é calculado em função do acúmulo do gás dentro da câmara.

O coeficiente de troca gasosa é então calculado segundo a equação (WANNINKHOF; KNOX, 1996):

$$k = h.ln[(C_w - \alpha.C_a)_i/(C_w - \alpha.C_a)_f] (t_f - t_i)^{-1}$$

24

onde:

h é a altura média da câmara acima da superfície da água (cm);

 α é o coeficiente de solubilidade do CO₂ (mol L⁻¹ atm⁻¹);

 C_w e C_a são as concentrações do CO_2 na água e no ar dentro da câmara, respectivamente (mol L⁻¹) e;

i e f denotam os valores iniciais e finais das medidas.

Para facilitar as relações entre os valores de k, estes foram convertidos a k_{600} , que é o coeficiente de troca para o CO₂ a 20 °C, ou seja, k para um número de Schimidt de 600. Número de Schimidt é a razão entre a viscosidade cinética da água e a constante de difusão do gás (MACINTYRE, 1995).

Através das relações entre os números de Schmidt dos gases CO_2 e N_2O , é possível converter o k de um gás para outro. Assim, o k_{600} para o N_2O foi calculado segundo a fórmula de Macintyre, (1995):

$$k_1/k_2 = (Sc_1/Sc_2)^{-0.5}$$

onde:

k₁ e k₂ são os coeficientes de troca gasosa (k600) para o N₂O e o CO₂, respectivamente;
Sc₁ e Sc₂ são os números de Schmidt dos gases N₂O e o CO₂, respectivamente;
Finalmente, para o cálculo do fluxo do N₂O, utilizou-se a equação (ZAPPA *et al.*, 2003):

$$F = k \alpha (\Delta p N_2 O)$$

Para o cálculo do coeficiente de solubilidade (α) do N₂O foi utilizada a equação, de acordo com Weiss e Price (1979):

$$\ln \alpha = A_1 + A_2 (100/T) + A_3 \ln (T/100)$$

onde:

 $A_1, A_2 e A_3 = constantes obtidas em Weiss e Price (1979) (A_1 = -62,7062, A_2 = 97,3066 A_3 = 24,1406)$

T = temperatura (Kelvin)

2.1.5 Métodos Analíticos

As análises das concentrações de N₂O foram feitas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA-USP, em Piracicaba/SP, por cromatografia gasosa, em equipamento da marca Shimadzu, modelo GC14, especialmente modificado para a análise de gases do efeito estufa, CO₂, CH₄ e N₂O. O equipamento é equipado com detectores de ionização de chama e condutividade elétrica, o último empregado para a detecção de N₂O. A separação do gás é feita através de coluna empacotada Haysep D, e a calibração do equipamento é feita com padrões externos. As amostras armazenadas como gás dentro dos frascos de penicilina eram retiradas dos mesmos com seringas e injetadas diretamente no cromatógrafo, por meio de um filtro de perclorato de magnésio, empregado para remover a umidade.

2.1.6 Medidas Complementares

Uma vez que a produção de N_2O relaciona-se com a disponibilidade de substratos (nitrato e carbono orgânico) para a atividade bacteriana, uma série de outras análises foi também utilizada para explicar de maneira abrangente os mecanismos que controlam as pressões parciais na água e os fluxos deste gás. Assim, no momento da amostragem para N_2O , foram também coletadas amostras de água para determinação de:

a) Concentrações de íons - 1 alíquota de 60 ml, filtrada através de membrana de nitrato de celulose (porosidade nominal de 0,45 μ m), acondicionada em frasco de polietileno de alta densidade e preservada com 6 mg de thymol;

b) Concentrações de carbono orgânico dissolvido - 1 alíquota de 25 ml, filtrada através de membrana de fibra de vidro pré-calcinada (tipo GF/F, porosidade nominal de $0,7 \mu$ m), acondicionada em frasco de vidro pré-calcinado e preservada com HgCl₂ a uma concentração final de Hg de 300 μ M;

c) Concentrações de sedimentos em suspensão - 1 alíquota de 2 litros, acondicionada em frasco de polietileno, preservada com HgCl₂ como acima;

d) pH, feita no campo com medidor portátil Orion, modelo 250A;

e) Condutividade elétrica, feita no campo com medidor portátil Amber Science, modelo 2052;

f) Oxigênio dissolvido e temperatura, feita no campo com medidor portátil YSI, modelo 58

Os métodos utilizados para determinar os parâmetros citados neste item são padronizados internacionalmente e encontram-se em rotina no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA-USP.

2.1.7 Análise estatística

As variáveis estudadas apresentaram distribuição normal, verificadas pelo Teste de Kolmogorov-Smirnov, e a maioria dos pontos analisados apresentou dependência entre si.

Para testar as diferenças da pN_2O e as diferenças de fluxo de N_2O nos rios amostrados foi utilizado o Teste Anova, seguido do Teste de Turkey para amostras dependentes.

Para testar as possíveis diferenças entre os períodos de cheia e de seca para cada ponto amostrado foi utilizado o Teste Anova, seguido do Teste de Turkey para amostras independentes.

Os testes utilizados fazem parte do software "Statistica 6.0" e as diferenças foram consideradas significativas para p<0,05.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Ji – Paraná, RO

A análise da variação sazonal da condutividade elétrica demonstra que os principais tributários do rio Ji-Paraná apresentam dois padrões distintos (Figura 9). No rio Pimenta Bueno e no ponto Ji-Paraná 1, as maiores concentrações de solutos ocorreram no período de maiores descargas. Estes rios estão localizados nas regiões que apresentam os solos menos férteis da bacia, reflexo da existência de rochas muito intemperizadas. Neste caso, o aumento das concentrações de íons em solução é devido à lixiviação dos sais presentes nos solos pelas maiores precipitações no período chuvoso (Leite, 2004), uma vez que no período mais seco, mesmo com o maior tempo de

residência das águas subterrâneas em contato com as rochas, não há nas mesmas grande disponibilidade de sais intemperizáveis.

O oposto pode ser observado no rio Urupá, localizado em uma região da bacia de drenagem que apresenta os solos mais férteis, em função do substrato geológico mais recente. Neste caso, a disponibilidade de sais para o intemperismo e o maior tempo de residência das águas subterrâneas em contato com as rochas faz com que ocorra o enriquecimento destas no período mais seco e sua diluição, pelas águas da chuva, menos ricas em sais, no período chuvoso (MARKEWITZ et al., 2001).

Em termos quantitativos, os maiores valores foram encontrados no rio Urupá (99,4 μ S cm⁻¹) seguidos pelo rio Madeira (78,0 μ S cm⁻¹), enquanto o menor valor foi no rio Comemoração (5,20 μ S cm⁻¹). Nos pontos amostrados no rio Ji-Paraná e no rio Pimenta Bueno os valores encontrados foram intermediários a esses. A condutividade elétrica de uma amostra de água natural é determinada pelas concentrações dos chamados íons maiores: sódio, cálcio, magnésio, potássio, carbonatos, cloreto e sulfato. Portanto, à exceção do sulfato, as variações espaciais destes íons são muito similares àquelas observadas para a condutividade elétrica (LEITE, 2004). Tal variabilidade apresenta estreita relação com as características químicas dos solos da bacia, uma vez que a região central da bacia, onde foram encontradas as maiores concentrações de íons dissolvidos, apresenta, também, os solos mais férteis da mesma (BALLESTER et al., 2003), um reflexo do substrato geológico.



Figura 9 - Variação sazonal da condutividade elétrica e vazão nos rios da bacia do rio Ji – Paraná e no rio Madeira. Vazão referente ao ponto JiP1

O efeito da precipitação também pode ser observado nos teores de oxigênio dissolvido (OD). Menores teores de OD foram observados no período de cheia, quando uma maior quantidade

de material orgânico é arrastado para o interior dos canais, resultando em um aumento dos teores de carbono orgânico dissolvido e na intensificação dos processos respiratórios, com consequente aumento no consumo de oxigênio.

As águas dos rios Madeira e Ji-Paraná, além de seus tributários, permaneceram subsaturadas em relação ao equilíbrio atmosférico (Figura 10), com exceção apenas de uma ocorrência no rio Urupá (102% de saturação). O teor mínimo atingido foi de 53%, ocorrido no ponto JiP2.



Figura 10 - Variação sazonal dos teores do oxigênio dissolvido e vazão nas estações de amostragem localizadas no estado

de Rondônia.

O mesmo comportamento observado para o OD ocorre com o pH, haja vista que os menores teores de pH também foram observados no período de cheia (Figura 11).

Com exceção do rio Urupá, durante todo o período hidrológico, todos os demais pontos amostrados apresentaram valores de pH abaixo de 7,0. O rio Comemoração apresentou os valores mais baixos, sendo o mínimo 5,8, enquanto o rio Urupá apresentou o valor máximo (7,45).



Figura 11 - Variação sazonal dos teores de pH e vazão nas estações de amostragem localizadas no estado de Rondônia

As variações sazonais das pressões parciais de óxido nitroso nas águas dos rios e na atmosfera, bem como os valores de fluxos entre estes compartimentos são apresentadas nas Figuras 12 a 17.



Figura 12 - Variação sazonal das pressões parciais de N₂O (μatm) na água (n=3, 1DP) e no ar (n=3, 1DP), dos fluxos (μmol.m².s⁻¹) (n=3, 1DP) e da vazão (m³.s⁻¹) no rio Madeira



Figura 13 - Variação sazonal das pressões parciais de N₂O (µatm) na água (n=3, 1DP) e no ar (n=3, 1DP), dos fluxos (µmol.m².s⁻¹) (n=3, 1DP) e da vazão (m³.s⁻¹) no rio Ji - Paraná, ponto número 1



Figura 14 - Variação sazonal das pressões parciais de N₂O (µatm) na água (n=3, 1DP) e no ar (n=3, 1DP), dos fluxos (µmol.m².s⁻¹) (n=3, 1DP) e da vazão (m³.s⁻¹) no rio Ji - Paraná, ponto número 2



Figura 15 - Variação sazonal das pressões parciais de N₂O (μatm) na água (n=3, 1DP) e no ar (n=3, 1DP), dos fluxos (μmol.m².s⁻¹) (n=3, 1DP) e da vazão (m³.s⁻¹) no rio Urupá



Figura 16 - Variação sazonal das pressões parciais de N₂O (μatm) na água (n=3, 1DP) e no ar (n=3, 1DP), dos fluxos (μmol.m².s⁻¹) (n=3, 1DP) e da vazão (m³.s⁻¹) no rio Comemoração



Figura 17 - Variação sazonal das pressões parciais de N₂O (µatm) na água (n=3, 1DP) e no ar (n=3, 1DP), dos fluxos (µmol.m².s⁻¹) (n=3, 1DP) e da vazão (m³.s⁻¹) no rio Pimenta Bueno

É possível notar, nas Figuras 12 a 17, um aumento das pressões parciais do N_2O na água e dos fluxos deste para a atmosfera durante o início do período de cheia, indicando a importância dos aportes provenientes dos compartimentos terrestres, via escoamento superficial.

O N₂O é produzido biogeoquimicamente por microorganismos durante os processos de nitrificação e denitrificação (EICHNER, 1990; HEBERT, 1999), e sua produção depende de condições ambientais, como concentraçõs de nitrato, de nitrito, de oxigênio e disponibilidade de matéria orgânica e de carbono orgânico de fácil assimilação (ALEXANDER, 1961; HEBERT,1999), além de fatores físico-químicos como temperatura, salinidade e pH (CORNWELL et al., 1999). O carbono exerce importante papel em inúmeros processos ocorridos na água (WETZEL, 1992) e as primeiras chuvas podem ser responsáveis pela maior parte do transporte desse carbono dos ambientes terrestres para os aquáticos (DEPETRIS; PAOLINI, 1991).

Leite (2004) observou que nos rios da bacia do rio Ji-Paraná, o aumento das concentrações de carbono orgânico dissolvido nos períodos de maiores vazões está relacionado com o aporte de material originado no ambiente terrestre e carreado para os sistemas fluviais pelo escoamento superficial. Ittekkot e Laane (1991) também observaram que em rios grande parte do carbono necessário para o metabolismo é proveniente de fontes alóctones, como sedimentos, folhas e outros resíduos vegetais, produzido no ambiente terrestre e transportados para os rios durante o período mais chuvoso. Aufdenkampe et al. (2002) demonstraram, em estudos na Amazônia, que os sedimentos dos rios carreiam, adsorvidos a eles, diversos compostos orgânicos, como amino-ácidos. Tais compostos são facilmente dessorvidos do material particulado ao entrarem em contato com soluções aquosas mais diluídas em partículas, constituindo fonte potencial de carbono para o metabolismo nestas águas.

Assim como Cogo (2005), ao constatar que no rio Urupá, no período de enchente foram encontrados os maiores aumentos nas taxas respiratórias, foi observado que nos rios da bacia do Ji-Paraná, no período chuvoso, o aporte de matéria orgânica aumenta e os processos de oxidação e respiração dessa matéria orgânica tornam-se mais intensos. Como resultados, há diminuição nos teores de oxigênio dissolvido na água e um aumento na pressão parcial de CO₂. Portanto, nos períodos de maior precipitação, parece haver uma estreita relação entre o aumento das concentrações

de carbono orgânico dissolvido e das pressões parciais de CO₂, juntamente com a diminuição das concentrações de oxigênio dissolvido e dos valores de pH.

D'Haene et al. (2003) estabelecem que condições de menor disponibilidade de oxigênio tendem a favorecer a denitrificação, e consequente, liberação de N₂O. Knowles (1982) constatou que à medida que o valor de pH é reduzido, a enzima óxido nitrato redutase é inibida e o N₂O é liberado para o meio.

Diante disso, preliminarmente, é possível relacionar o início do período de maior precipitação (e suas consequências) com o aumento das pressões parciais, e provavelmente dos fluxos, de N₂O das águas desses rios para a atmosfera, no estado de Rondônia.

Para facilitar o entendimento das pressões parciais do N₂O na água, foram analisados parâmetros como nitrato, amônio, carbono orgânico dissolvido e oxigênio dissolvido. Os rios de Rondônia apresentaram uma relação de tendência com todos, embora estatisticamente esta relação não tenha sidosignificante.

As pN_2O encontradas nos rios apresentaram pequenas variações, tanto espacial, quanto temporalmente. Os resultados encontrados por Bange *et al.* (1995) nas águas salgadas do Mar Mediterrâneo são próximos às concentrações encontradas pelo presente trabalho, por volta de 0,32 µatm. A média da concentração atmosférica do N₂O no Mar Mediterrâneo foi de 0,31 ± 0,06 µatm, próxima da média encontrada no presente trabalho.

No estado de Rondônia, os fluxos variavam de $-1,71 \mu mol .10^{-5} m^{-2}.s^{-1} \pm 0,61 \mu mol .10^{-5} m^{-2}.s^{-1}$ ².s⁻¹ (n=3, 1DP) a 10,97 µmol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 2,57 µmol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ (n=3, 1DP), valores próximos aos dos encontrados no Oceano Indico por Naqvi e Noronha (1991), por volta de 5,16 µmol .10⁻⁵ m⁻² ².s⁻¹ ± 3 µmol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ e por Law e Owens (1990), entre 10 µmol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 1 µmol .10⁻⁵ m⁻² ².s⁻¹ e 17, 95 µmol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 8,86 µmol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹, diferentemente do valores encontrados por Steudler et al. (2002), da ordem 90 µmol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ para fluxos provenientes do solo amazônico.

Não houve diferença estatisticamente significante para as pN_2O e para os fluxos de N_2O entre os rios da bacia do Ji – Paraná, bem como não houve diferença estatisticamente significante entre os períodos de cheia e de seca para cada ponto.

2.2.2 Manaus, AM

As variações sazonais dos valores de condutividade elétrica, pH e oxigênio dissolvido nas águas dos rios Negro e Solimões são apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente.



Figura 18 - Variação sazonal da condutividade elétrica (µS.cm⁻¹) e das cotas (m) nos rios Negro e Solimões



Figura 19 - Variação sazonal do pH e das cotas (m) nos rios Negro e Solimões



Figura 20 - Variação sazonal das concentrações de oxigênio dissolvido (% de saturação) e das cotas (m) nos rios Negro e Solimões

Com suas águas caracteristicamente mais ricas em sais, o rio Solimões apresentou, ao longo de todo o período amostral, os maiores valores de condutividade elétrica e de pH. Ambos os rios apresentam o mesmo padrão de variação temporal nas concentrações de oxigênio dissolvido, com valores superiores nos períodos de menor descarga.

A variação sazonal dos valores da pNO_2 nas águas destes rios, bem como os fluxos resultantes das diferenças de concentração entre a água e a atmosfera, são apresentados nas Figuras 21 a 24.



Figura 21 - Pressões parciais do N₂O (µatm) na água (n=9, 1 DP) e no ar (n=9, 1 DP) e cotas (m) no rio Negro

Figura 22 - Variação sazonal dos fluxos de N2O (µmol.m².s⁻¹) (n=9, 1DP) e de vazões (m³.s⁻¹) no rio Negro

--▲--Água --●--Ar ——Cotas

Figura 23 - Variação sazonal da pressão parcial do N2O (µatm) (n=9, 1DP) e cotas (m) no rio Solimões

Figura 24 - Variação sazonal dos fluxos de N₂O (µmol.m².s⁻¹) (n=9, 1 DP) e de vazões (m³.s⁻¹) no rio Solimões

É possível notar que no rio Negro (Figura 21), as pressões parciais do N₂O, tanto na água quanto no ar, parecem tender a uma estabilização ao longo dos meses, diferenciando-se do rio Solimões (Figura 23), que apresenta uma leve variação da pressão parcial do gás na água. Quanto à possibilidade de haver uma ligação entre pressão parcial do N₂O na água e o período de maior precipitação, os dados apresentados parecem não mostrar tal relação. As diferenças das pressões parciais e fluxo do N₂O na água dos rios Negro e Solimões podem ser explicadas pela distinção da composição química e física dessas águas.

Como a produção do N₂O depende de concentrações de nitrato (Figura 25), amônio (Figura 26), matéria orgânica, carbono orgânico (Figura 27) e oxigênio dissolvido, tais parâmetros foram analisados e comparados com os valores das pressões parciais dos rios Negro e Solimões. Os dados apresentaram uma relações de tendência com todos os parâmetros, embora estatisticamente estas relações não tenham sido significante. Tais relações estão exemplificadas nos gráficos abaixo, para o rio Negro.

Figura 25 - Pressões parciais do N_2O (µatm) na água (n=9, 1DP) e Nitrato (µM) (n=9, 1 DP) no rio Negro

Figura 26 - Pressões parciais do gás N_2O (µatm) na água e Amônio (µM) no rio Negro

Figura 27 - Pressões parciais do gás N_2O (µatm) na água e DOC (µM) no rio Negro

No rio Negro, os fluxos variavam de 3, 34 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 3,77 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ (n=9, 1DP) a 53,4 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 1,37 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ (n=9, 1DP), enquanto o rio Solimões apresentou uma variação de 5,29 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 1,04 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ (n=9, 1DP) a 37,5 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 2,78 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ (n=9, 1DP).

Os rios do estado do Amazonas apresentaram valores mais altos que os do estado de Rondônia, porém próximo, também, ao valores encontrados no Oceano Indico por Naqvi e Noronha (1991), por volta de 5,16 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 3 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ e por Law e Owens (1990), entre 10 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 1 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ e 17, 95 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ ± 8,86 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹. Em relação aos valores encontrados por Steudler et al. (2002), da ordem 90 μ mol .10⁻⁵ m⁻².s⁻¹ para fluxos provenientes do solo amazônico, o rio Negro foi o ponto que mais se aproximou.

Não houve diferença estatisticamente significante para as pN_2O e para os fluxos de N_2O entre os rios Negro e Solimões, bem como não houve diferença estatisticamente significante entre os períodos de cheia e de seca para cada ponto.

2.3 Balanço anual dos fluxos de N₂O e do N total exportado

Na bacia do rio Ji – Paraná, para possibilitar os cálculos do balanço anual de fluxo de N_2O e N, além de N total exportado na descarga, a área de drenagem da bacia foi delimitada no ponto JiP2, o qual engloba toda a área estudada no presente trabalho (Figura 28) e perfaz uma área de 32793 km² (BALLESTER, et. al., 2003).

Figura 28 - Área da bacia de drenagem do rio Ji - Paraná

A partir dos dados de fluxo de N_2O obtidos nos rios estudados dentro da bacia do rio Ji – Paraná e do cálculo da área superficial de igarapés (RASERA, em preparação) e de rios de 3^a a 7^a ordem obtido em Rasera (2005), foi possível fazer uma estimativa do fluxo difusivo de N_2O , além da quantidade de nitrogênio, que os rios de parte da bacia estariam emitindo para atmosfera em um ano hidrológico. A faixa estimada do fluxo de N₂O foi de $0,33.10^5$ mols N₂O ano⁻¹, enquanto foi emitido para a atmosfera cerca de 0,46 Mg de N ano⁻¹.

Com o objetivo de analisar a quantidade de nitrogênio que esses rios estariam exportando na descarga, foi feita uma estimativa a partir de dados de nitrato (n=27), amônio (n=27) e sedimentos finos em suspensão (n=11) e sedimentos grossos em suspensão (n=10). Segundo essa estimativa, no balanço anual, a bacia do rio Ji – Paraná, até o ponto JiP2, exporta cerca de 1500 Mg N ano⁻¹ (+- 900 Mg, 1 DP) na forma de nitrato, 300 Mg N ano⁻¹ (+- 500 Mg, 1DP) na forma de amônio, 1700 Mg N ano⁻¹ (+-2400 Mg, 1DP) contido nos sedimentos finos em suspensão e 200 Mg N ano⁻¹ (+- 300 Mg, 1DP), contido nos sedimentos grossos em suspensão. Portanto, a quantidade total de nitrogênio exportada pela descarga do rio, de acordo com os parâmetros analisados, seria de aproximadamente 3700 Mg N ano⁻¹ (+-2629 Mg, 1DP).

Para os rios do estado do Amazonas, a estimativa do fluxo difusivo de N_2O e da quantidade de nitrogênio que os rios Negro e Solimões estariam emitindo para a atmosfera foi calculada de acordo com as áreas superficiais de cada rio, ao longo do ano hidrológico. A faixa estimada do fluxo de N_2O para o rio Negro foi de 3,32.10⁵ mols N_2O ano⁻¹, enquanto foi emitido para a atmosfera cerca de 4,64 Mg de N ano⁻¹, para uma área de drenagem de 696808 km². Para o rio Solimões, em uma área de drenagem de 2147736 km², a faixa estimada do fluxo de N_2O foi de 4,05.10⁵ mols N_2O ano⁻¹ e cerca de 5,67 Mg de N ano⁻¹ foi emitido.

Foi estimada a quantidade de nitrogênio que o rio Negro estaria exportando na descarga. Na forma de nitrato, foi encontrado cerca de 39900 Mg N ano⁻¹ (+- 18220 Mg N ano⁻¹, 1DP), enquanto que na forma de amônio, cerca de 13860 Mg N ano⁻¹ (+- 21014 Mg N ano⁻¹, 1DP). Nos sedimentos finos em suspensão foi encontrada uma quantidade aproximadamente de 166 Mg N ano⁻¹ (+- 301 Mg N ano⁻¹, 1DP) e nos sedimentos grosso em suspensão, 13,4 Mg N ano⁻¹ (+- 21,9 Mg N ano⁻¹, 1DP). A quantidade total de nitrogênio exportada pela descarga do rio Negro, de acordo com os parâmetros analisados, seria de aproximadamente 53939,4 Mg N ano⁻¹ (+- 27814,5 Mg, 1DP).

Em relação à quantidade de nitrogênio que o rio Solimões estaria exportando na descarga, foi obtida uma estimativa de 262000 Mg N ano⁻¹ (+- 103000 Mg N ano⁻¹, 1DP) na forma de nitrato, cerca de 73600 Mg N ano⁻¹ (+- 15800 Mg N ano⁻¹, 1DP) na forma de amônio, por volta de 937000

Mg N ano⁻¹ (+- 340000 Mg N ano⁻¹, 1 DP) contidos nos sedimentos finos em suspensão e aproximadamente 120200 Mg N ano⁻¹ (+- 130000 Mg N ano⁻¹, 1 DP) contidos nos sedimentos grossos em suspensão. Portanto, a quantidade total de nitrogênio exportada pela descarga do rio Solimões, de acordo com os parâmetros analisados, seria de aproximadamente 1392800 Mg N ano⁻¹ (+-378627 Mg, 1DP).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As águas dos rios da Amazônia brasileira provavelmente não são uma grande fonte desse gás, elas constituem uma pequena etapa do ciclo do Nitrogênio, contribuindo pouco para a emissão de N₂O para a atmosfera. Os resultados apresentados aqui não corroboram com a hipótese inicial do trabalho "os fluxos de óxido nitroso a partir dos sistemas fluviais constituem uma importante via de ciclagem de nitrogênio na Amazônia", pois demonstram que os fluxos provenientes das águas dos rios são considerados baixos.

Estudos adicionais são necessários para melhor estabelecer a importância desta etapa no ciclo do Nitrogênio na Bacia Amazônica.

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, M. Introduction to soil microbiology. New York: John Wiley, 1961. 472p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Sistema de informações hidrológicas,** disponível em www.ana.gov.br, acessado em 14 jun. 2007.

AUFDENKAMPE, A. K.; HEDGES, J. I.; RICHEY, J. E. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin. Limnology and Oceanography, Alberta, v. 46, p. 1921-1935, 2002.

BALLESTER, M. R. V.; VICTORIA, D. C.; KRUSCHE, A. V.; COBURN, R; VICTORIA, L.
R.; RICHEY. J. E.; LOGSDON, M.G.; MAYORGA, E.; MATRICARDI, E. A remote sensing/GIS-based physical template to understand the biogeochemistry of the Ji-Paraná river basin (Western Amazônia). Remote Sensing of Environment, Amsterdam, v. 87, p.429 – 445, 2003.

BANGE, H. W.; DAHLKE, S.; RAMESH, R.; MEYER-REIL, L.A.; RAPSOMANIKIS, S.; ANDREAE, M.M. Seasonal study of methane and nitrous oxide in the coastal waters of the Southern Baltic Sea. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Amsterdam, v. 47, p. 807-817. 1998.

BATTLE, M.; BENDER, M; SOWERS, T.; TANS, P. P.; BUTLER, J. H.; ELKINS, J. W.; ELLIS, J. T.; CONWAY, T.; ZHANG, N.; LANG; P.; CLARKE, A.D. Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole. **Nature**, Londres, v. 383 p. 231-235. 1996.

BOLSON, M. A. **A biogeoquímica do rio Urupá, Rondônia. 2006**. 60p. Dissertação (Mestrado na área de Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BOUWMAN, F., VAN DER HOEK, K. W. E OLIVIER, J. G. J. Uncertainties in the global source of nitrous oxide. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 100, p. 2785-2800. 1995.

BUSH, M. B.. Amazonian conservation in a changing world. **Biological Conservation**, Amsterdam, v. 76, p. 219-228. 1996.

CICERONE R. J. Changes in stratospheric ozone. Science, Nova York, v. 337 p.35-42, 1987.

CLETO FILHO, S. E. N. Urbanização, poluição e biodiversidade na Amazônia. **Revista Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 33, p. 72-75. 2003.

COGO, M. C. **O papel dos sedimentos em suspensão do metabolismo de rios em micro e meso - escala no estado de Rondônia**. 2005. 61p. Dissertação (Mestrado na área de Ecologia de Agroecossistemas). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

CORNWELL, J. C.; KEMP, W. M.; KANA, T. M. Denitrification in coastal ecosystems: methods, environmental controls and ecosystem level controls, a review. **Aquatic Ecology**, Nova York, v.33, p. 41-54, 1999.

CRUTZEN, P. L.; SCHMAILZL, U. Chemical budgets of the stratosphere. **Planetary and Space Science**, Amsterdam, v. 31, p.1009-1032, 1983.

CUNHA, H. B.; PASCOALOTO, D. Hidroquímica dos rios da Amazônia. Manaus: Governo do Estado do Amazonas, 2006. 127 p. DAVIDSON, A. E.; BUSTAMANTE, M. M. C.; PINTO A. S. Emissions of Nitrous Oxide and Nitric Oxide from Soils of Native and Exotic Ecosytems of the Amazon and Cerrado Regions of Brazil. **The Scientific World,** Kirkkonummi, v. S2, p.312-319, 2001.

DAVIDSON, E.A.; NEILL, C.; KRUSCHE, A.V.; MARKEWITZ, D.; FIGUREIDO, R.O.; BALLESTER, M.V.R. Loss of nutrients from terrestrial ecosystem to stream and the atmosphere following land use change in Amazonia. In: CHAPMAM CONFERENCE ON ECOSYSTEM INTERACTION WITH LAND USE CHANGE, 2003, Santa Fe.

DEPETRIS, P. J.; PAOLINI, J. E. Biogeochemical Aspects of South American Rivers: The Paraná and the Orinoco. In: DEGENS, E. T., KEMPE, S., RICHEY, J. E. (Ed.). **Biochemistry of Major World Rivers – SCOPE 42,** 1991.

D'HAENE, K.,; MOREELS, E.; De NEVE, S.; DAGUILAR, B. C.; BOECKY, P.; HOFMAN, G.; CLEEMPUT, O. V. Soil properties influencing the denitrification potencial of Flemish agricultural soils. **Biology and Fertility of Soils**. Nova York, v.38, p.358-366, 2003.

DICKINSON R. E.; CICERONE R. J. Future global warming from atmospheric trace gases. **Nature**, Londres. v.319, p.109–115, 1986.

EDEN, M.J. Ecology and land-development – Case of Amazonian rain forest. **Transactions of the Institute of British Geographers**, Malden, v. 3, p. 444-463, 1978.

EICHNER, M. J. Nitrous oxide emissions from fertilized soils: summary of available data. **Journal of Environmental Quality**, Nova York, v. 19, p. 272-280, 1990.

FEARNSIDE, P. M. Biodiversity as an environmental service in Brazil's Amazonian forests: risks, value and conservation. **Environmental Conservation**, Berkeley, v. 26, p.305-321, 1999.

GIBBS, R. J. The geochemistry of the Amazon River system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of suspended solids. **Geological Society of America Bulletin**, Boulder, v. 78 p.1202-1232, Boulder, 1967.

GIBBS, R. J. Water chemistry of Amazon river. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 36, p.1061-1066, 1972.

GRACE, J.; MALHI, Y. Carbon dioxide goes with the flow. **Nature,** Londres, v.416, p. 594-595, 2002.

GOOGLE. Earth, disponível em: http://earth.google.com/, acesso em 17 jun. 2007.

HANADA, L.C. **Mudanças no uso e cobertura do solo na fronteira agrícola da Amazônia Ocidental, Bacia do Ji-Paraná – Rondônia.** 2004. 74p. Dissertação (Mestrado na área de Ecologia de Agroecossistemas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

HERBERT, L. S. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems. **FEMS Microbiological Reviews,** Amsterdam, v. 23, p.563-590, 1999.

HERRERA, R., JORDAN, C. F., KLINGE, H., MEDINA, E. Amazon ecosystems – their structure and functioning with particular emphasis on nutrients. **Interciencia**, Caracas, v. 3, p. 223-232, 1978.

HIRAOKA, M. The development of Amazonia. Geographical Review, Ann Arbor, v. 72 p. 94-98, 1982.
INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Climatologia, disponível em

http://www.inmet.gov.br/climatologia/combo_climatologia_C.html, acesso em: 07 fev. 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS 2006. Projeto Prodes –

Monitoramento da floresta Amazônica Brasileira por satélite, estimativas anuais desde 1988. Disponível em http://www.obt.inpe.br/prodes/index.html, acesso em: 04 fev. 2007.

ITTEKKOT, V.; LAANE, R. W. P. M. Fate of riverine particulate organic matter. In: DEGENS,
E. T., KEMPE, S., RICHEY, J. E. (Ed.). 1991. Biochemistry of Major World Rivers – SCOPE
42. 1991.

KHALIL, M. A. K.; RASMUSSEN, R. A. The global sources of nitrous oxide. Journal of Geophysical Research, Washington, v.97, p.14651-14660, 1992.

KNOWLES, R. Denitrification. Microbiological Reviews, Washingto., v.46, p.43-70, 1982.

KRISHNASWAMY, J.; RICHTER D. D. Properties of advanced weathering-stage soils in tropical forests and pastures. **Soil Science Society of American Journal,** Nova York, v. 66, p.244-253, 2002.

LAW, C. S.; OWENS, N. J. P. Significant flux of atmospheric nitrous oxide from the northwest Indian Ocean. Nature, Londres, v. 346, p.826-828, 1990.

LASHOF, D. A.; AHUJA, D. Relative contributions of greenhouse gas emission to the global warming. **Nature**, Londres, v. 344, p.529-531. 1990.

LEITE, N. K. **A biogeoquímica do Rio Ji-Paraná, Rondônia**. 2004. 44p. Dissertação (Mestrado na área de Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MACHIDA, T.; NAKAZAWA, T.; FUJII, Y.; AOKI S, E.; WATANABE, O. Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years. **Geophysical Research Letters**, Washington, v.22, p. 2921-2924,1995.

MAEDE, R.H.; DUNNE, T.; RICHEY, J.E.; SANTOS, U.M.; SALATI, E. Storage and remobilization of sediment in the lower Amazon River of Brazil. **Science**, Nova York, v. 228, p.488-490, 1985.

MARKEWITZ, D.; DAVIDSON, E.A.; FIGUEIREDO, R.D.O.; VICTORIA, R.L.; KRUSCHE. A.V. Control of cation concentrations in stream waters by surface soil processes in an Amazonian watershed. **Nature**, Londres, v. 410, p.802-805, 2001.

MARTINELLI, L. A.; DEVOL, A.H.; FORSBERG, B; VICTORIA, R. L.; RICHEY, J. E.; RIBEIRO, M. Z. Descarga de sólidos dissolvidos totais do rio Amazonas e seus principais tributários. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v.3, p.141-148, 1989.

NAQVI S. W. A.; NORONHA R. J. Nitrous oxide in the Arabian Sea. **Deep-sea research**, Oxford, vol. 38, p. 871-890, 1991.

NEPSTAD, D. C., KLINK, C. A., UHL, C., VIEIRA, I. C. G., LEFEBVRE, P. A., PEDLOWSKI, M., MATRICARDI, E., NEGREIROS, G. H. D., BROWN, L. F., AMARAL, E., HOMMA, A. E WALKER, R. Land-use in Amazônia and Cerrado of Brazil. **Ciência e Cultura**, Campinas, v. 49, p. 73-86, 1997.

PRATHER, M., D. EHHALT (Co-ordinating lead authors), F. DENTENER, R. DERWENT, E.
DLUGOKENCKY, E. HOLLAND, I. ISAKSEN, J. KATIMA, V. KIRCHHOFF, P. MATSON,
P. MIDGLEY AND M. WANG (LEAD AUTHORS). Atmospheric Chemistry and
Greenhouse Gases. In: J.T. Houghton, et al. (Eds.), IPCC Third Assessment Report, Cambridge
University Press, 2001. 245p.
PRINN, R., D. CUNNOLD, R. RASMUSSEN, P. SIMMONS, F. ALYEA, A. CRAWFORD, P.
FRASER AND R. ROSEN. Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10

years of ALE-GAGE data. Journal of Geophysical Research, Washington, v. 95, p.18369-18385, 1990.

RAMASWAMY, V. (Co-ordinating lead author), O. BOUCHER, J. HAIGH, D.
HAUGLUSTAINE, J. HAYWOOD, G. MYHRE, T. NAKAJIMA, G.Y. SHI AND S.
SOLOMAN (Lead authors). Radiative forcing of climate change. In: J.T. Houghton, *et al.* (Eds.), IPCC Third Assessment Report, Cambridge University Press, 2001. 135p.

RASERA, M. F. F. L. **O papel das emissões de CO2 para a atmosfera, em rios da bacia do Ji-Paraná (RO), no ciclo regional do carbono.** 2005. 69 p. Dissertação (Mestrado na área de Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

RICHTER D. D.; BABBAR, L. I. Soil diversity in the tropics. Advances in Ecological Research, Amsterdam, v. 21, p.315-389. 1991.

RICHEY, J. E.; MELACK, J. M.; AUFDENKAMPE, A. K.; BALLESTER, V. M.; HESS, L. L. Outgasing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. **Nature**, Londres, v. 416, p. 617-620. 2002.

RICHEY, J.E.; WILHELM, S.R.; MACCLAIN, M.E.; VICTORIA, R.L.; MELACK, J.M.; LIMA, C.A. Organic matter and nutrient dynamics in river corridors of the Amazon basin in their responde to anthropogenic change. **Ciência e Cultura**, Campinas, v. 49. p. 98-110. 1997.

RICHEY, J. E., HEDGES, J.I., DEVOL, A. H., QUAY, P. D., VICTORIA, R., MARTINELLI,
L.; FORSBERG, B. R. Biogeochemistry of carbon in the Amazon river. Limnology and
Oceanography, Alberta, v. 35, p. 352-371. 1990.
RONDÔNIA, Governo do estado de. Diagnóstico Sócio – Econômico do estado de Rondônia.
vol. 1. 2002.

STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Geochemistry of Amazon. The influence of geology and weathering environment on the dissolved-load. Journal of geophysical research – Oceans and Atmospheres, Washington, v. 88, p. 9671-9688, 1983.

STEUDLER, P. A., D. C. GARCIA-MONTIEL, M. C. PICCOLO, C. NEILL, J. M. MELILLO, B. J. FEIGL AND C. C. CERRI. Trace gas responses of tropical forest and pasture soils to N and P fertilization. **Global Biogeochemical Cycles**, Washingnton, v. 10, p.1029-2001, 2002.

WALKER, R.; HOMMA, A.K.O. Land and use cover dynamics in the Brazilian Amazon: An overview. **Ecological economics**, Amsterdam, v.18, p. 67-80, 1996.

WANNINKHOF, R.; KNOX, M. Chemical enhancement of CO₂ exchange in natural waters. **Lymnology and Oceanography**, Alberta, v. 43, p. 689-697, 1996.

WEISS, R. F. Carbon dioxid in water and sea water: the solubility of a non-ideal gas. **Marine Chemistry,Amsterdam**, v.2, p.203-215, 1974.

WETZEL, R. G. Gradient - dominant ecosystems: sources and regulatory functions of dissolved matter in freshwater ecosystems. **Hydrobiologia**, NovaYork, v. 229, p.181-198, 1992.

ZAPPA, C. J.; Raymond, P.; Terray, E.; McGillis, W. R. Variation in Surface Turbulence and the Gas Transfer Velocity over a Tidal Cycle in a Macro-tidal Estuary. Estuaries, Amsterdam, v. 26, p. 1401-1415, 2003. ZEHR, J. P.; WARD, B. B. Nitrogen cycling in the ocean: new perspectives on processes and paradigms. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 68, p.1015-1020, 2002.