

Artigo

Deposições Atmosféricas Úmida, Seca e Total de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido no Estado do Rio de Janeiro

de Souza, P. A.;* de Mello, W. Z.; Silva, J. J. N.; Rodrigues, R. A. R.; da Conceição, M. C. G.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 2052-2066. Data de publicação na Web: 23 de outubro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Atmospheric Wet, Dry and Bulk Deposition of Inorganic Nitrogen in the Rio de Janeiro State

Abstract: Reactive nitrogen (Nr) atmospheric inputs on terrestrial ecosystems have increased drastically in the last five decades due to the human activities. Atmospheric depositions (wet and dry) play an important role in the removal of Nr from atmosphere and represent a useful tool to access the level of air pollution. This revision discusses the atmospheric inorganic nitrogen (NH_4^+ + NO_3^-) inputs in Rio de Janeiro state (RJ) and their natural and anthropogenic sources. Bulk inorganic nitrogen deposition fluxes sampled by automatic collectors of wet (rainwater) and dry (settling particles) deposition and by bulk collectors were compiled from studies conducted in oceanic ($n = 2$), coastal urban ($n = 2$) and Atlantic Forest ($n = 7$) sites. Fluxes ranged from 4.3 to 17 kg N $\text{ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$, with the lowest values found at Ilha Grande and Itatiaia massif (4,3 e 4,6 kg N $\text{ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$, respectively) and the highest values at Serra dos Órgãos mountain range (8,2–17 kg N $\text{ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$). Wet deposition represents the removal atmospheric process of atmospheric inorganic nitrogen, comprising 83–94% of NH_4^+ and 57–95% of NO_3^- deposited. This work will provide subsidies to a better understand about the patterns of atmospheric inorganic nitrogen deposition in RJ state.


Keywords: Reactive nitrogen; ammonium; nitrate; atmospheric pollution and Atlantic Forest.

Resumo

As entradas atmosféricas de nitrogênio reativo (Nr) nos ecossistemas terrestres têm aumentado drasticamente nas últimas cinco décadas em decorrência das atividades humanas. As deposições atmosféricas desempenham importante papel na remoção de Nr atmosférico e representa uma ferramenta útil para o acesso ao nível de poluição do ar. A presente revisão discute o aporte atmosférico do nitrogênio inorgânico (NH_4^+ + NO_3^-) no estado do Rio de Janeiro (RJ), assim como suas principais fontes antrópicas. Os fluxos de deposição total de nitrogênio inorgânico amostrados com coletores automáticos de deposição úmida (chuva) e seca (partículas sedimentáveis) e com coletores de deposição total foram compilados de estudos realizados em áreas oceânicas ($n = 2$), costeiras urbanas ($n = 2$) e de Floresta Atlântica montana ($n = 7$) no estado do RJ. Os fluxos de deposição do nitrogênio inorgânico variaram de 4,3 a 17 kg N $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, com os menores valores encontrados no maciço do Itatiaia e na Ilha Grande (4,3 e 4,6 kg N $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, respectivamente) e os maiores na Serra dos Órgãos (8,2–17 kg N $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$). A deposição úmida representou a principal via de remoção de nitrogênio inorgânico da atmosfera, compreendendo 83-94% do NH_4^+ e 57-95% do NO_3^- depositados. Este trabalho é de grande relevância para o entendimento dos padrões de deposição atmosférica do nitrogênio inorgânico no RJ.

Palavras-chave: Nitrogênio reativo; amônio; nitrato; poluição atmosférica e Mata Atlântica.

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, CEP 24020-141, Niterói, RJ, Brasil.

 patriciaalexandre@id.uff.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170122](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170122)

Deposições Atmosféricas Úmida, Seca e Total de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido no Estado do Rio de Janeiro

Patricia A. de Souza,^{a,*} William Z. de Mello,^a Jacqueline Jesus N. da Silva,^a
Renato de A. R. Rodrigues,^{b,c} Marcela C. G. da Conceição^a

^a Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

^b Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, CEP 22460-000, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biosistemas, CEP 24210-240, Niterói-RJ, Brasil.

* patriciaalexandre@id.uff.br

Recebido em 19 de outubro de 2017. Aceito para publicação em 19 de outubro de 2017

1. Introdução
2. Deposições atmosféricas
3. Principais fontes antrópicas de nitrogênio atmosférico
4. Potenciais impactos do nitrogênio nos ecossistemas
5. Aporte atmosférico de nitrogênio inorgânico no estado do Rio de Janeiro
 - 5.1. Deposição atmosférica total de nitrogênio inorgânico
 - 5.2. Deposição atmosférica úmida e seca de nitrogênio inorgânico
 - 5.3. Deposição atmosférica de nitrogênio inorgânico no sudeste do Brasil
6. Conclusões

1. Introdução

As entradas atmosféricas de nitrogênio reativo (Nr; todas as espécies reativas de nitrogênio que participam da sua ciclagem exceto o N₂) nos ecossistemas terrestres e aquáticos vêm aumentando drasticamente nas últimas cinco décadas em decorrência das atividades humanas. O rápido crescimento da população mundial exigiu uma rápida expansão na produção de

alimentos, o que conduziu a elevação das emissões antrópicas de NH₃ para atmosfera em consequência do aumento do uso de fertilizantes sintéticos na agricultura e da população de animais domésticos destinados à produção de alimentos. As emissões antrópicas de NO_x (NO + NO₂) também foram aumentadas pelo crescente uso de combustíveis fósseis para a geração de energia.^{1,2} Em escala global, estima-se que as emissões antrópicas de Nr continuarão aumentando nas próximas décadas e que

estas deverão ser duas vezes maiores até 2050 em relação ao início da década de 1990, 46 Tg N ano^{-1} ($T = 10^{12}$).¹

O retorno à superfície de todo Nr emitido para a atmosfera ocorre sob a forma de deposição úmida (dissolvido na água da chuva) e seca (sob a forma de gases e partículas). O uso de amostradores simples ou automáticos permite a determinação dos fluxos de deposição de Nr via deposição úmida e de uma parcela da deposição seca, especificamente aquela relacionada às partículas sedimentáveis. Os amostradores simples constituem-se basicamente de um funil acoplado a um frasco armazenador da amostra, e visam à coleta de água de chuva associada à fração solúvel das partículas sedimentáveis, denominados coletores de deposição total (*bulk deposition*). Os automáticos recolhem a água da chuva exclusivamente em um recipiente e em outro as partículas sedimentáveis (nos períodos de ausência de chuva). Estas técnicas, entretanto, não permitem a determinação dos aportes atmosféricos de espécies químicas gasosas de nitrogênio, bem como de partículas não sedimentáveis. Vale ressaltar que o fluxo da deposição de partículas sedimentáveis depende do tamanho e densidade das partículas, bem como do grau de turbulência do ar.³

A maioria dos estudos sobre as deposições atmosféricas de nitrogênio inorgânico no sudeste do Brasil foi realizada com base na deposição úmida,⁴⁻¹⁴ e em menor escala como deposição total.¹⁵⁻¹⁷ Além disso, um número pequeno de estudos utilizou amostradores automáticos e quantificaram os fluxos de deposição de nitrogênio inorgânico nas frações úmida e seca individualmente.¹⁸⁻²² As estimativas das deposições seca de partículas não sedimentáveis e gases são ainda mais escassas devido à complexidade das medições.²³ Assim, a presente revisão visa discutir as contribuições das deposições úmida e seca para o aporte atmosférico total de nitrogênio inorgânico no estado do Rio de Janeiro e suas principais fontes naturais e antrópicas. Este conhecimento é de grande

relevância, dado o fato de que as deposições atmosféricas representam uma importante ferramenta de acesso ao nível de poluição do ar local e regional, incluindo as contribuições decorrentes de fontes longínquas (ex., queimadas), e sua transferência para a superfície.

2. Deposições atmosféricas

As deposições atmosféricas representam um importante mecanismo de remoção de compostos de nitrogênio bem como de outros poluentes do ar para a superfície terrestre e subdividem-se em deposição úmida e seca.²⁴ A deposição úmida (*wet deposition*) refere-se ao processo pelo qual partículas (ie.: NH_4NO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e gases (ie.: HNO_3 e NH_3) são removidos da atmosfera pela incorporação direta às gotículas de nuvens (*in-cloud*) e às gotas das chuvas durante seu trajeto entre a base das nuvens e as diversas superfícies da Terra (*below-cloud*).³

A deposição seca (*dry deposition*) consiste da deposição direta de partículas por sedimentação, preferencialmente as de diâmetro superior a $5,0 \mu\text{m}$ ($1\mu = 10^{-6}$), e gases na ausência de chuva.³ Os fatores que governam a complexidade da deposição seca são: concentração das espécies químicas (gases e partículas) no ar, nível de turbulência da atmosfera, características físicas (tamanho, formato e densidade no caso de partículas) e químicas (solubilidade em meio aquoso e reatividade) das partículas e gases, velocidade de deposição e natureza da superfície receptora.^{3,25} A quantificação da deposição seca é uma tarefa bastante complexa e desafiadora devido às incertezas associadas aos diversos métodos de determinação: deposição direta sobre uma determinada superfície natural (eg.: vegetação) ou sintética (eg.: superfícies de plástico e membranas umedecidas) livremente exposta à atmosfera, por câmaras de deposição, por técnica de correlação dos vórtices turbulentos (*eddy correlation*) e por

quantificação inferencial.³ Esse último é o mais comumente empregado por causa do baixo custo, o qual depende na determinação da concentração atmosférica da espécie de interesse e da velocidade de deposição vertical. Em escala global, a deposição seca pode ser estimada utilizando-se modelos baseados em medições por satélite.²⁶

O termo deposição total é definido operacionalmente para descrever a contribuição conjunta das deposições úmida e seca.²⁷ Na prática, a deposição total pode ser obtida pela soma dessas duas parcelas, o que é possível por intermédio do uso de um coletor automático, o qual permite a coleta individualizada destas frações,²⁸ ou pela estimativa diretamente do total de nitrogênio depositado, através do coletor de deposição total. Contudo, o coletor de deposição total não possibilita a diferenciação das frações úmida e seca, por permanecer continuamente aberto durante todo o período de amostragem. Esse tipo de coletor consiste normalmente de um funil de plástico polietileno de alta densidade acoplado diretamente a um frasco coletor de plástico fixado em tubo de PVC e suspenso 1,5 m acima do nível do solo.²⁹

Fenn e colaboradores propuseram modificações no coletor de deposição total pela substituição do frasco coletor por coluna de plástico contendo mistura de resinas de troca iônica (Amberlite IRN 150) para a determinação específica de nitrogênio inorgânico (NH_4^+ e NO_3^-).³⁰ Essa técnica apresenta as seguintes vantagens em relação ao coletor convencional: a) menor frequência de coleta por permitir maior período de exposição; b) maior estabilidade química da espécie de interesse durante a amostragem.^{30,31} A deposição atmosférica de nitrogênio inorgânico é normalmente expressa em unidade de fluxo (massa de nitrogênio $\text{área}^{-1} \text{tempo}^{-1}$) e normalmente em $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, calculada a partir das concentrações das espécies de nitrogênio nas amostras e do total de chuva precipitada durante o período de amostragem. No caso da deposição seca de partículas

sedimentáveis, o fluxo é determinado a partir da quantidade de espécies químicas de nitrogênio depositadas (após determinação das concentrações em solução, de volume definido, resultante da dissolução em água das partículas depositadas), área do amostrador e tempo de exposição.²⁸

3. Principais fontes antrópicas de nitrogênio atmosférico

As atividades humanas são responsáveis pela emissão de importantes formas de N para a atmosfera tais como óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), que juntos constituem o NO_x , e a amônia (NH_3). As principais fontes antrópicas globais do NO_x na atmosfera são a queima de combustíveis fósseis, a queima de biomassa e alguns processos industriais responsáveis por uma emissão global de 31 Tg N por ano.^{1,32} As excretas de animais (população de rebanho), a produção e aplicação de fertilizantes sintéticos em áreas agrícolas e a queima de biomassa constituem as principais fontes antrópicas de NH_3 para a atmosfera, responsáveis por uma emissão global de 43 Tg N por ano.^{1,33}

Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), as emissões atmosféricas de NO_x são da ordem de 27 Gg N ($G = 10^9$), dos quais 67% são originados de fontes móveis (veículos automotores) e 33% de fontes fixas (instalações industriais).^{34,35} Os aeroportos e a zona portuária da cidade do Rio de Janeiro contribuem com menos de 1% das emissões totais de NO_x na RMRJ.^{36,37} Guimarães e de Mello estimaram que as águas superficiais da Baía de Guanabara (328 km^2) emitem em média $42 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ como NH_3 para a atmosfera em decorrência do lançamento de esgotos domésticos insuficientemente ou não tratado nos rios que fluem para a baía.³⁸ Outra importante fonte antrópica de NH_3 são as áreas de pastagem. De Souza e colaboradores estimaram emissão de NH_3 da ordem de $13 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ de uma área de

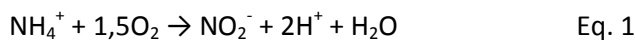
242 km², no trecho leste da RMRJ,¹⁶ constituída por fazendas de criação de gado bovino. Outras potenciais fontes antrópicas de NH₃ no estado do Rio de Janeiro (RJ), cujas emissões ainda não foram quantificadas, são aterros sanitários, emissões veiculares, industriais do setor petroquímico e queima de biomassa especialmente durante o período de estiagem.

4. Potenciais impactos do nitrogênio nos ecossistemas

A intensificação dos aportes atmosféricos de Nr é um dos principais componentes das mudanças globais e de ameaça à estrutura e funcionamento dos ecossistemas naturais, afetando a produção de serviços ecossistêmicos (benefícios para populações humanas que derivam, direta ou indiretamente das funções dos ecossistemas) e o bem-estar humano.³⁹⁻⁴⁰ A deposição

atmosférica do nitrogênio afeta os ecossistemas pela saturação de nitrogênio (*i.e.*: entrada de nitrogênio superior à demanda requerida pela biota) e por ser um agente acidificante no processo de oxidação do íon amônio (NH₄⁺) por bactérias nitrificantes conforme a equação 1.^{41,42}

Além disso, a transferência do excesso de Nr para sistemas aquáticos pode provocar eutrofização se outros nutrientes limitantes à produtividade primária (essencialmente fósforo) encontram-se disponíveis.^{41,43} A eutrofização pode conduzir a hipóxia das águas superficiais costeiras (esgotamento dos níveis de O₂ dissolvido) aumentando as taxas de desnitrificação (redução do NO₃⁻) podendo contribuir para as emissões de óxido nitroso (N₂O) para a atmosfera, um gás que contribui para a intensificação do efeito estufa e para o consumo do ozônio estratosférico.^{44,45} O excesso de nitrogênio nos ecossistemas pode ainda ocasionar perda de biodiversidade.^{40,46,47}



A acidificação do solo decorrente da nitrificação pode provocar perda de cátions alcalinos e terrosos (K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺), nutrientes essenciais à biota terrestre do solo, por substituição por íons H⁺; a redução da capacidade de tamponamento do sistema e o aumento da mobilidade do alumínio na forma tóxica (*i.e.*: Al³⁺), comprometendo o desenvolvimento das raízes finas e micorrizas e a diminuição da absorção de nutrientes.⁴⁷

O aumento da disponibilidade de nitrogênio pode favorecer o aumento da população de espécies invasoras em detrimento das espécies nativas, que normalmente são adaptadas às condições de baixa disponibilidade de nitrogênio.⁴⁰ As briófitas epifíticas (musgos) são organismos muito sensíveis à poluição atmosférica e apresentam alterações na composição da comunidade, no crescimento e nas funções fisiológicas em resposta ao aumento da deposição de nitrogênio.^{47,48} Song e

associados verificaram,⁴⁹ através de experimentos de fertilização das copas das árvores (pulverização de solução de nitrogênio inorgânico), que a entrada excessiva de nitrogênio (>15 kg N ha⁻¹ ano⁻¹) em ecossistemas florestais pode conduzir ao declínio de briófitas, devido à degradação de seus pigmentos fotossintéticos.

A deposição de nitrogênio possui ligação indireta com o clima. A entrada excessiva de nitrogênio pode promover o aumento da produtividade dos ecossistemas e conseqüentemente o sequestro e a estocagem de carbono terrestre.⁵⁰ Por outro lado, a elevação da temperatura estimula o crescimento das plantas e o aumento da disponibilidade de nitrogênio acelera os processos biológicos de nitrificação no solo e as emissões do N₂O (subproduto desse processo) para a atmosfera.⁵¹

5. Aporte atmosférico de nitrogênio inorgânico no estado do Rio de Janeiro

No estado do RJ, as pesquisas direcionadas ao estudo das deposições atmosféricas de nitrogênio inorgânico foram realizadas na Ilha Grande, setor sobre forte influência oceânica,^{17,20} em áreas costeiras urbanas na RMRJ,¹⁶ em diversas unidades de conservação da Floresta Atlântica submontana, montana e campos de altitude (maciço do Itatiaia, maciço da Tijuca e Serra dos Órgãos) (Fig.1).^{16-18,21,22} Entretanto, poucos quantificaram os aportes via deposição úmida (chuva) e seca (partículas sedimentáveis) individualmente.^{18,20-22}

Algumas características geográficas dos locais nos quais estes estudos foram realizados encontram-se na tabela 1. Os regimes de chuvas são bastante variáveis, com precipitações anuais entre 1200 e 2800 mm. As precipitações anuais variam de 1200

a 1500 mm nas áreas próximas ao nível do mar e atingem valores de até 2800 mm nas áreas de floresta montana na Serra dos Órgãos, onde o efeito orográfico é marcante.⁵²

5.1. Deposição total de nitrogênio inorgânico

Os fluxos de deposição total de nitrogênio inorgânico no estado do RJ, com base nesses estudos, variam entre 4,3 e 17 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ (Fig. 2). Os maiores valores foram observados na Serra dos Órgãos (8,2 a 17 kg N ha⁻¹ ano⁻¹) em quatro altitudes (400, 700, 860 e 1000 m) da vertente sul (voltada para o Atlântico e para a RMRJ), enquanto que os menores ocorreram no maciço do Itatiaia a 2400 m de altitude (4,3 kg N ha⁻¹ ano⁻¹) e na Ilha Grande ao nível do mar (4,6 kg N ha⁻¹ ano⁻¹) (Figuras 1 e 2).

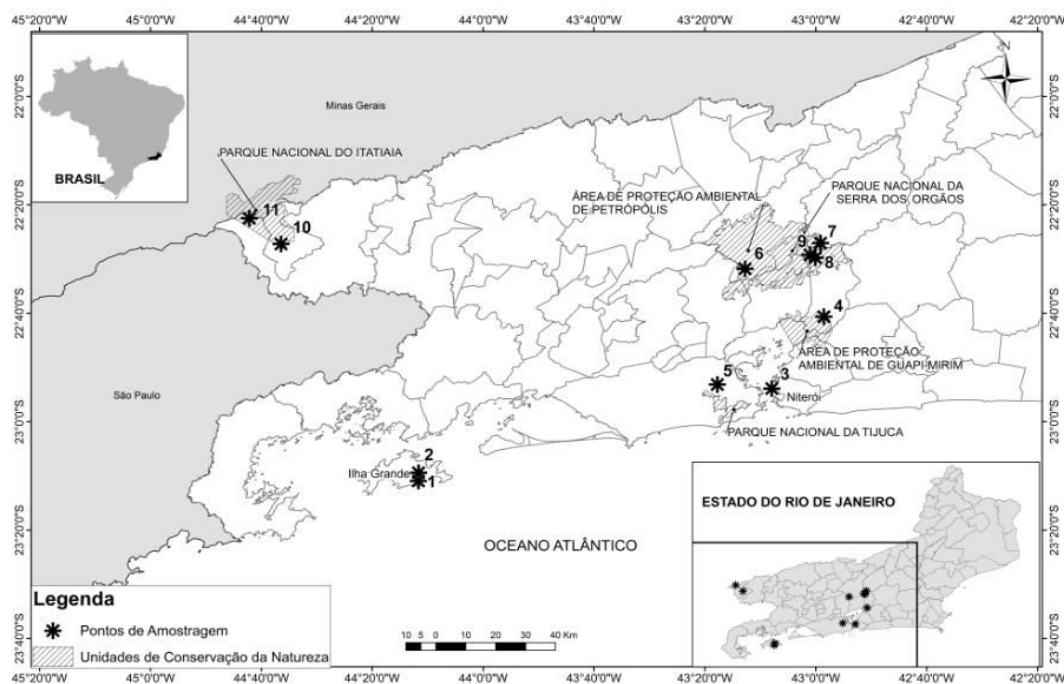


Figura 1. Mapa de localização dos pontos de amostragem dos estudos sobre deposição atmosférica realizadas nas regiões oceânica (1 e 2), costeira urbana (3 e 4) e de Floresta Atlântica submontana, montana e campos de altitude (5–11) no estado do Rio de Janeiro

Apesar das distâncias entre estes locais e os diferentes períodos de realização dos estudos, as disparidades nos fluxos de deposição de nitrogênio inorgânico no RJ podem ser atribuídas a alguns fatores como:

total anual de precipitação, uma vez que os fluxos de deposição estão relacionados diretamente com os índices pluviométricos, distância e magnitude das fontes emissoras e circulação atmosférica.^{16,52,53}

Tabela 1. Características dos locais de estudos de deposições atmosféricas realizados no estado do RJ

Refer. Fig.1	Local	Região	Distância do mar (km)	Alt. (m)	Prec. (mm)	Tipo de amostra	Referência
1	Ilha Grande	a	0	1	1500	DU e DS	20
2	Ilha Grande	a	3	800	1555	DT	17
3	Niterói	b	7	3	1220	DT-R	16
4	Guapimirim	b	30	2	1292	DT	16
5	Maciço da Tijuca	c	7	800	1137	DT-R	17
6	Serra dos Órgãos (oeste)	c	51	860	2791	DU e DS	21
7a	Serra dos Órgãos (leste)	c	58	1000	2800	DU e DS	22
7b	Serra dos Órgãos (leste)	c	58	1000	2549	DT	16
8	Serra dos Órgãos (leste)	c	53	400	2649	DT	16
9	Serra dos Órgãos (leste)	c	53	700	2539	DT-R	17
10	Maciço do Itatiaia	c	70	820	1653	DU e DS	18
11	Maciço do Itatiaia	c	81	2400	1851	DU e DS	18

a. Oceânica; b. Costeira urbana; c. Floresta Atlântica; Alt.: altitude; Prec.: precipitação; DU: Deposição úmida; DS: Deposição seca; DT: Deposição total; DT-R: Deposição total por coluna de resina de troca iônica.

Essas variáveis explicariam, por exemplo, o fato dos maiores fluxos de deposição de nitrogênio inorgânico ocorrer na Serra dos Órgãos e adjacências, onde a entrada atmosférica é influenciada pelo transporte de poluentes da RMRJ, devido à predominância dos ventos do quadrante sul, associados à brisa marítima e às entradas de frentes frias.^{16,54} Por outro lado, na Ilha Grande (ao nível do mar) e no Planalto do Itatiaia (2400 m) os fluxos mais baixos de nitrogênio inorgânico refletem, principalmente, a menor

contribuição do nitrogênio antrópico devido à maior distância das potenciais fontes emissoras. No Planalto do Itatiaia, o vento predominante é o de noroeste.¹⁸ Entretanto, no maciço do Itatiaia a *ca.* 820 m de altitude (nas proximidades da sede do Parque Nacional do Itatiaia), o aporte de nitrogênio inorgânico ($6,8 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) é próximo ao observado mais recentemente, em altitude semelhante, no maciço da Tijuca ($6,2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), floresta costeira, porém inserida no setor urbano da RMRJ (Figuras 1 e 2).

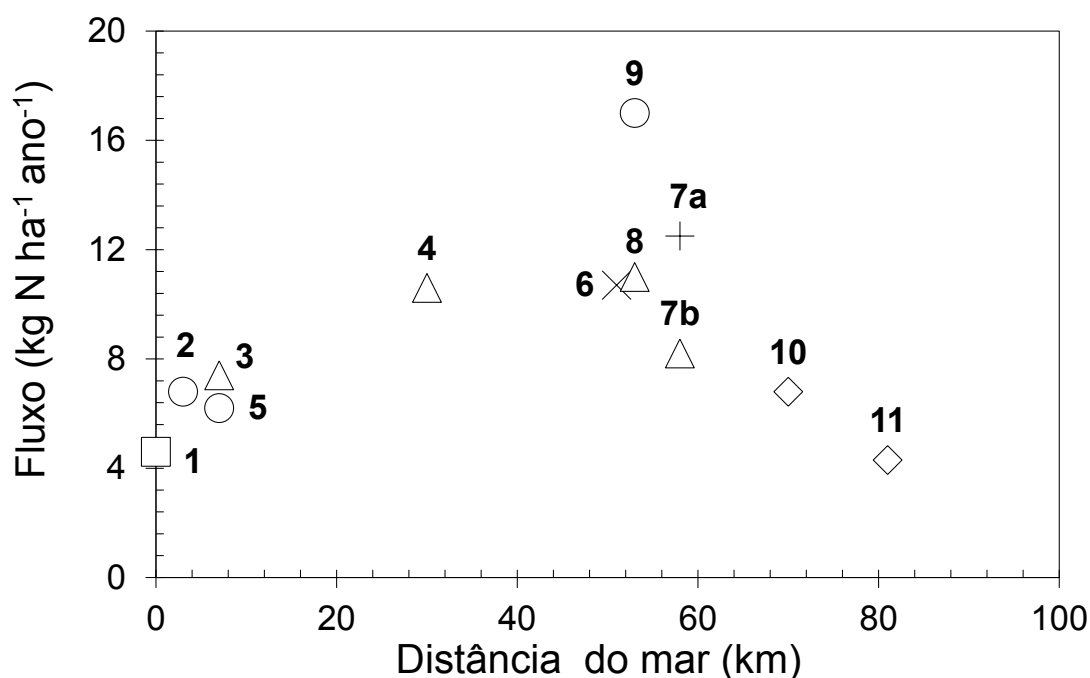


Figura 2. Distribuição espacial dos fluxos de deposição total de nitrogênio inorgânico no estado do Rio de Janeiro em relação ao distanciamento do mar. Os números (1–11) equivalem aos locais descritos na Tabela 1. Símbolos iguais representam estudos realizados no mesmo período

Os fluxos de deposição total de nitrogênio inorgânico no RJ são superiores ao fluxo de deposição médio terrestre global ($3,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) reportado por Phoenix et al.⁴⁶ Esses autores também estimaram que em meados da década de 1990, 32% da área de domínio da Floresta Atlântica no sudeste do Brasil receberam um aporte de aproximadamente $10 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e, que até 2050, é esperado que 95% e 68% desta área recebam aportes superiores a $10 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e a $15 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, respectivamente. Vale ressaltar que os aportes atmosféricos de nitrogênio inorgânico medidos, a partir de meados da primeira década deste século, em áreas da Serra dos Órgãos com cobertura de Floresta Atlântica, $8\text{--}17 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$,^{16,17,21,22} se assemelham ou excedem àqueles projetados por Phoenix et al.⁴⁶

5.2. Deposição atmosférica úmida e seca de nitrogênio inorgânico

A tabela 2 mostra os fluxos de deposição úmida, seca (partículas sedimentáveis) e total (úmida + seca) de nitrogênio inorgânico amostrados por meio de coletores automáticos em estudos realizados no estado do RJ. Em geral, os fluxos de deposição úmida foram superiores aos de deposição seca nestes ambientes. A deposição úmida contribuiu com 69% do total de nitrogênio inorgânico na Ilha Grande, 82 a 88% no maciço do Itatiaia e no setor oeste da Serra dos Órgãos (Área de Proteção Ambiental de Petrópolis), e 94% no setor leste da Serra dos Órgãos (Parque Nacional da Serra dos Órgãos).

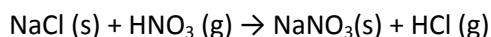
Tabela 2. Deposição atmosférica de nitrogênio inorgânico (NH_4^+ + NO_3^-) em $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ amostrada por meio de coletores automáticos de deposição úmida e seca (partículas sedimentáveis).

Local	Úmida	Seca	Deposição total (úmida + seca) ^a	Referências
Ilha Grande – nível do mar	3,1	1,4	4,6	20
Maçço do Itatiaia – 800 m	5,5	1,2	6,8	18
Maçço do Itatiaia – 2400 m	3,7	0,6	4,3	18
Serra dos Órgãos (oeste) – 863 m	9,4	1,3	10,7	21
Serra dos Órgãos (leste) – 1000 m	11,7	0,7	12,5	22

^aSoma das parcelas úmida e seca quantificadas individualmente.

A contribuição da deposição seca para o total de nitrogênio inorgânico depositado foi maior na Ilha Grande (31%) comparada aos demais locais (6–18%). Acredita-se que a deposição de N inorgânico nesta região resulte da dissolução de partículas grossas (> 2,5 μm de diâmetro) constituídas de NaNO_3 ,

decorrente da combinação de processo natural e antrópico. Partículas com essa composição formam-se na atmosfera de ambientes costeiros pela reação do ácido nítrico gasoso sobre a superfície de aerossóis de cloreto de sódio de origem marinha,^{3,55} conforme mostrado na equação 2:



Eq. 2

Os fluxos de deposição úmida contribuem com 83–94% do aporte total de NH_4^+ e 57–95% do NO_3^- , enquanto que os fluxos de deposição seca contribuem com 6–17% do aporte de NH_4^+ e 5–43% do NO_3^- (Fig. 3). Estes resultados mostram que a deposição úmida representa a principal via de remoção do nitrogênio inorgânico da atmosfera.

Além disso, observa-se a tendência da predominância do NH_4^+ em relação ao NO_3^- para o total de nitrogênio inorgânico depositados em áreas próximas à RMRJ, devido possivelmente à maior influência das fontes antrópicas emissoras de NH_3 , tais como as águas superficiais poluídas da Baía de Guanabara,³⁸ as áreas de pastagem na porção leste da RMRJ e outras potencialmente importantes fontes cujos fluxos de emissão de NH_3 ,¹⁶ não foram

quantificados até hoje.

Em uma estimativa,⁵⁶ para o ano de 2001, foi constatado que as áreas continentais do globo terrestre receberam, via deposição atmosférica um total de quase 80 Tg N, dos quais 56% ocorreram nas formas reduzidas (NH_4^+ e NH_3) e 44% nas formas oxidadas (NO_3^- e HNO_3). Para a América do Sul, estes autores estimaram 61% para as formas reduzidas e 39% para as formas oxidadas de nitrogênio. Em contrapartida, em áreas agrícolas no estado de SP verificaram que 90–95 % da deposição seca de nitrogênio são constituídos por NO_3^- ,^{8,57} resultantes das emissões da queima de biomassa, no período da safra da cana-de-açúcar, com contribuições também de emissões veiculares.

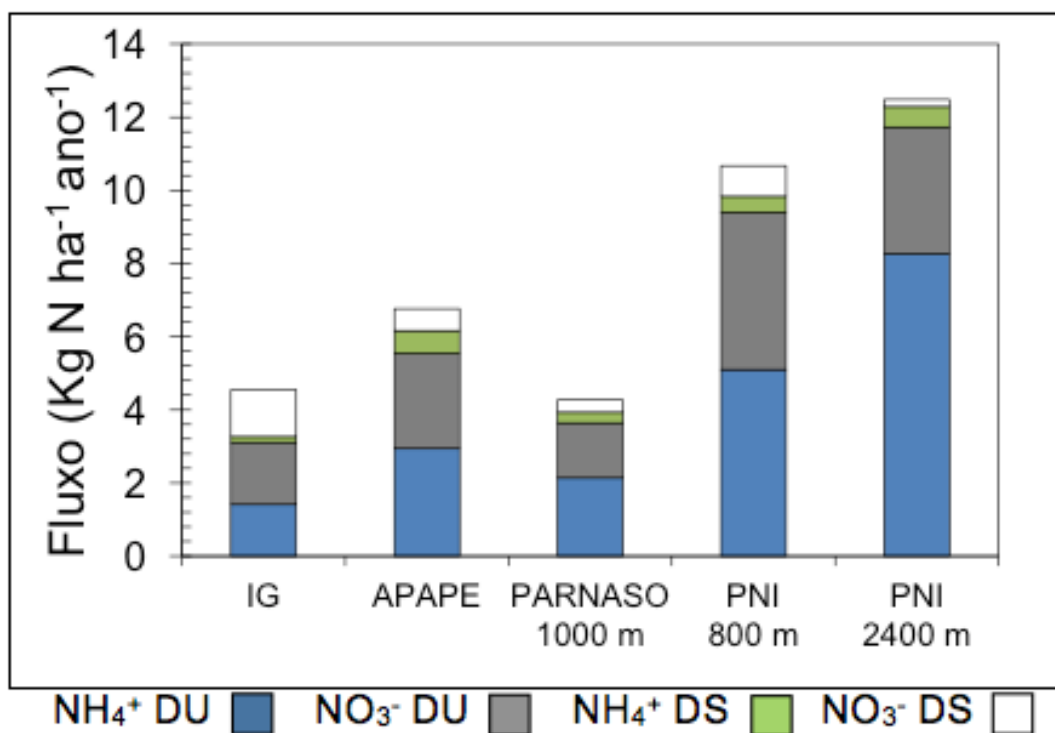


Figura 3. Comparação dos fluxos de deposição de úmida e seca de NH_4^+ e NO_3^- na Ilha Grande (IG),²⁰ no setor leste da Serra dos Órgãos (APAPE;²¹ PARNASO²²) e no maciço do Itatiaia (PNI¹⁸)

5.3. Deposição atmosférica do nitrogênio inorgânico no Sudeste do Brasil

A tabela 3 apresenta os fluxos de nitrogênio inorgânico amostrados por coletores de deposição total nos estados do RJ e SP. É importante ressaltar que a deposição seca de nitrogênio inorgânico obtida através dos métodos usados nos estudos mencionados subestima o aporte real de N transferido da atmosfera para a superfície via deposição seca. Isto se deve principalmente ao tipo de superfície receptora. Por exemplo, foi demonstrado que o dossel da floresta funciona como melhor superfície receptora para a deposição seca de NO_3^- , SO_4^{2-} e Na^+ comparada à superfície do funil do coletor de deposição total.⁵⁸ Em outro estudo, foram estimadas as diferenças nos fluxos de deposição seca de N (HNO_3 , NH_3 , NH_4^+ , NO_3^-) sobre superfícies: aquosa, de floresta tropical e de plantação de cana-de-açúcar, sendo os maiores valores observados

para o primeiro.⁵⁷

Os fluxos de deposição total de nitrogênio inorgânico na Serra dos Órgãos no estado do RJ foram, em geral, bem menores que àqueles reportados em área de Floresta Atlântica em Cunha, localizada a 1050 m de altitude, e para uma área de floresta urbana inserida na cidade de São Paulo (800 m de altitude);¹⁵ bem como por para áreas de florestas do Parque Nacional da Serra do Mar em Mogi das Cruzes (150 m de altitude), Itutinga–Pilões (150 m de altitude) e Paranapiacaba (850 m de altitude) (Tabela 3).⁵⁹ Estes autores atribuem o alto aporte atmosférico de nitrogênio inorgânico nesses locais às intensas emissões veiculares e industriais provenientes da cidade de São Paulo e do complexo industrial de Cubatão. Esses resultados indicam a suscetibilidade dos remanescentes de Floresta Atlântica no Sudeste do Brasil frente às atividades antrópicas.

Tabela 3. Deposição atmosférica de nitrogênio inorgânico ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$; $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) amostrada por meio de coletor de deposição total (chuva e partículas sedimentáveis juntas) no sudeste do Brasil

Local–altitude	Nitrogênio inorgânico	Referência
Rio de Janeiro		
Ilha Grande – 700 m	6,8	17
Maciço da Tijuca – 800 m	6,2	17
Niterói – 3 m	7,4	16
Guapimirim – nível mar	10,6	16
Serra dos Órgãos (leste) – 400 m	11,0	16
Serra dos Órgãos (leste) – 1000 m	8,2	16
Serra dos Órgãos (leste) – 700 m	17,0	17
São Paulo		
Mongi das Cruzes– 150 m	52,8	59
Itutinga-Pilões – 150 m	12,8	59
Paranapiacaba – 850 m	20,0	59
Cunha – 1050 m	20,1	15
São Paulo – 798 m	77,4	15

6. Conclusões

Neste trabalho foram compilados dados de deposição atmosférica total, úmida e seca de nitrogênio inorgânico de seis estudos realizados em onze locais distribuídos em áreas oceânicas, costeiras urbanas e de Floresta Atlântica no estado do RJ. O aporte atmosférico de nitrogênio inorgânico apresentou variabilidade espacial, com fluxos de deposição total de nitrogênio inorgânico variando entre 4,3 e 17 $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$. Os maiores valores foram encontrados na vertente sul da Serra dos Órgãos, onde a entrada de Nr é influenciada pelo transporte de poluentes emitidos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), e os menores na Ilha Grande e no maciço do Itatiaia, locais mais distantes das potenciais fontes emissoras das áreas urbanas do RJ.

A contribuição da deposição úmida (69–94%) foi superior à contribuição da deposição

seca (6–18%) para o total (úmida + seca) de nitrogênio inorgânico depositado nas áreas estudadas, exceto na Ilha Grande. A deposição úmida representou a principal via de remoção de nitrogênio inorgânico da atmosfera, compreendendo 83–94% do NH_4^+ e 57–95% do NO_3^- depositados. A predominância do NH_4^+ comparado ao NO_3^- indica a maior influência das emissões das fontes antrópicas de NH_3 para esta região, como as águas superficiais da baía de Guanabara e as áreas de pastagens da porção leste da RMRJ, e outras ainda não quantificadas, porém potencialmente relevantes.

Referências Bibliográficas

- ¹ Galloway, J. N.; Dentener, F. J.; Capone, D. G.; Boyer, E. W.; Howarth, R. W.; Seitzinger, S. P.; Asner, G. P.; Cleveland, C. C.; Green, P. A.; Holland, E. A.; Karl, D. M.; Michael, A. F.;

- Porter, J. H.; townsend, A. R.; Vörösmarty, C. J. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry* **2004**, *70*, 153. [[Link](#)]
- ² Galloway, J. N.; Aber, J. D.; Erisman, J. W.; Seitzinger, S. P.; Howarth, R. W.; Cowling, E. B.; Cosby, B. J. The Nitrogen Cascade. *BioScience* **2003**, *53*, 341. [[CrossRef](#)]
- ³ Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons Inc. 2006.
- ⁴ Paiva, R. P.; Pires, M. A. F.; Munita, C. S.; Andrade, M. F.; Gonçalves, F. L. T.; Massambani, O. A preliminar study of the anthropogenic contribution to São Paulo rainfall. *Ipen* 1997. [[Link](#)]
- ⁵ Figueirêdo, D. V. Influence of Calcareous Soil Particulates on Acid Rain: Belo Horizonte Metropolitan Region, Brazil. *Royal Swedish Academy of Sciences* **1999**, *28*, 514. [[Link](#)]
- ⁶ Mello, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution* **2001**, *114*, 235. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Lara, L. B. L. S.; Artaxo, P.; Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Krusche, A.; Ayers, G. P.; Ferraz, E. S. B.; Ballester, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 4937. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Rocha, F. R.; Fracassim A.; Silva, J. A. F.; Lago, C. L.; Fornaro, A.; Gutz, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, 105. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Leal, T. F. M.; Fontenele, A. P. G.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova* **2004**, *27*, 855. [[Link](#)]
- ¹⁰ Santos, M. A.; Illanes, C. F.; Fornaro, A.; Pedrotti, J. J. Acid Rain in Downtown São Paulo City, Brazil. *Water Air Soil Pollut: Focus* **2007**, *7*, 85. [[Link](#)]
- ¹¹ Fontenele, A. P. G.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. *Química Nova* **2009**, *32*, 839. [[CrossRef](#)]
- ¹² Coelho C. H.; Allen, A. G.; Fornaro, A.; Orlando, E. A.; Grigoletto, T. L. B.; Campos, M. L. A. M. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 5260. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Conceição, F. T.; Sardinha, D. S.; Navarro, G. R. B.; Antunes, M. L. P.; Angelucci, V. A. Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia do Alto Sorocaba (SP). *Química Nova* **2011**, *34*, 610. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Vieira-Filho, M. S.; Lehmann, C.; Fornaro, A. Influence of local sources and topography on air quality and Rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* **2015**, *101*, 200. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Forti, M. C.; Bourotte, C.; Cicco, V.; Arcova, F. C. S.; Ranzini, M. Fluxes of solute in two catchments with contrasting deposition loads in Atlantic Forest (Serra do Mar/SP-Brazil). *Applied Geochemistry* **2007**, *22*, 1149. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ de Souza, P. A., Ponette-González, A. G., de Mello, W. Z., Weathers, K. C., Santos, I. A. Atmospheric organic and inorganic nitrogen inputs to coastal urban and montane Atlantic Forest sites in southeastern Brazil. *Atmospheric Research* **2015**, *160*, 126. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Ponette-González, A. G.; Perroni, Y.; Weathers, K. C.; de Souza, P. A.; Garcia-Oliva, F.; de Mello, W. Z. Nitrogen cycling in tropical Atlantic Forest differing in exposure to urban atmospheric nitrogen deposition. *Plant and Soil* 2017, *418*, 1. [[Link](#)]
- ¹⁸ Almeida, M. D. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. 2001. [[Link](#)]
- ¹⁹ Mello, W. Z.; de Almeida, M. D. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environmental Pollution* **2004**, *129*, 63. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Souza, P. A.; de Mello, W. Z.; Maldonado, J.; Evangelista, H. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Química Nova* **2006**, *29*, 471. [[Link](#)]

- ²¹ Perry, I. G. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2007. [\[Link\]](#)
- ²² Rodrigues, R. A. R., de Mello, W. Z., de Souza, P. A. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta Ombrófila Densa Montana na Serra dos Órgãos, RJ. *Química Nova* **2007**, *30*, 1842. [\[CrossRef\]](#)
- ²³ Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; Wiatr, A. G.; Machado, C. M. D.; Paterlinia, W. C.; Baker J. Influence of Intensive Agriculture on Dry Deposition of Aerosol Nutrients. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21*, 87. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁴ Fowler, D.; Pilegaard, K.; Sutton, M. A.; Ambus, P.; Raivonen, M.; Duyzer, J.; Simpson, D.; Fagerli, H.; Fuzzi, S.; Schjoerring, J. K.; Granier, C.; Nefel, A.; Isaksen, I. S. A.; Laj, P.; Maione, M.; Monks, P. S.; Burkhardt, J.; Daemmgen, U.; Neiryneck, J.; Personne, E.; Butterbach-Bahl, K.; Flechard, C.; Tuovinen, J. P.; Coyle, M.; Gerosa, G.; Loubet, B.; Altimir, N.; Gruenhage, L.; Ammann, C.; Cieslik, S.; Paoletti, E.; Mikkelsen, T. N.; Ro-Poulsen, H.; Cellier, P.; Cape, J. N.; Horva'th, L.; Loreto, F.; Niinemets, U.; Palmer, P. I.; Rinne, J.; Misztal, P.; Nemitz, E.; Nilsson, D.; Pryor, S.; Gallgher, M. W.; Vesala, T.; Skiba, U.; Brüggemann, N.; Zechmeister-Boltenstern, S.; Williams, J.; O'Dowd, C.; Facchini, M. C.; Leeuw, G.; Flossman, A.; Chaumerliac, N.; Erisman, J.W. Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 5193. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁵ Mohan, S. M. An overview of particulate dry deposition: measuring methods, deposition velocity and controlling factors. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2016**, *13*, 387. [\[Link\]](#)
- ²⁶ Jia, Y., Yu, G., Gao, Y., He, N., Wang, Q., Jiao, C., Zuo, Y. Global inorganic nitrogen dry deposition inferred from ground and space-based measurements. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1. [\[Link\]](#)
- ²⁷ Ross, H. B.; Lindberg, S. E. Atmospheric Chemical Input to Small Catchments. Moldan, B.; Cerny, J., eds.; Biogeochemistry of Small Catchments: A Tool for Environmental Research, 1994, cap.3.
- ²⁸ DADP - National Atmospheric Deposition Program. National trends network site operation manual. 1999. [\[Link\]](#)
- ²⁹ Dämmgen, U.; Erisman, J. W.; Cape, J. N.; Grünhage, L.; Fowler, D. Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. *Environmental Pollution* **2005**, *134*, 535. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁰ Fenn, M. E.; Poth, M. A.; Arbaugh, M. J. A Throughfall Collection Method Using Mixed Bed Ion Exchange Resin Columns. *The Scientific World Journal* **2002**, *2*, 122. [\[CrossRef\]](#)
- ³¹ Fenn, M. E.; Poth, M. A. Atmospheric Pollutants and Trace Gases Monitoring Nitrogen Deposition in Throughfall Using Ion Exchange Resin Columns: A Field Test in the San Bernardino Mountains. *Journal of Environmental Quality* **2004**, *33*, 2007. [\[Link\]](#)
- ³² Olivier, J. G. J.; Bouwman, A. F.; Hock, V.; Berdowski, J. J. M. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃, and N₂O in 1990. *Environmental Pollution*, **1998**, *102*, 135. [\[CrossRef\]](#)
- ³³ Bouwman, A. F.; Lee, D. S.; Asman, A. H.; Dentener, F. J.; Van Der Hoek, K. W.; Olivier, J. G. J. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *GLOBAL Biogeochemical Cycles* **1997**, *11*, 561. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁴ INEA - Instituto Estadual do Ambiente. Relatório Anual de Qualidade do Ar. 2009. [\[Link\]](#)
- ³⁵ Siciliano, A. M.; Silva, C. E. F. C.; Corrêa, S. M. Ozone Forming Potential at Rio de Janeiro Petrochemical Complex, Brazil. *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 1004. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁶ ANAC – Agência Nacional de Aviação Civil. Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas da Aviação Civil, 2014. [\[Link\]](#)
- ³⁷ Pontes, A. S. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. [\[Link\]](#)
- ³⁸ Guimarães, G. P.; de Mello, W. Z. Estimativa do fluxo de amônia na interface ar-mar na Baía de Guanabara – estudo preliminar. *Química Nova* **2006**, *29*, 54. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁹ Compton, J. E.; Harrison, J. A.; Dennis, R. L.; Greaver, T. L.; Hill, B. H. Ecosystem services altered by human changes in the nitrogen

- cycle: a new perspective for US decision making. *Ecology Letters* **2011**, *14*, 804. [CrossRef]
- ⁴⁰ Porter, E. M.; Bowman, W. D.; Clark, C. M.; Compton, J. E.; Pardo, L. H.; Soong, J. L. Interactive effects of anthropogenic nitrogen enrichment and climate change on terrestrial and aquatic biodiversity. *Biogeochemistry* **2013**, *114*, 93. [CrossRef]
- ⁴¹ Lovett, G. M. Critical issues for critical loads. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2013**, *110*, 1. [CrossRef]
- ⁴² Tian, D.; Wang, H.; Sun, J.; Niu, S. Global evidence on nitrogen saturation of terrestrial ecosystem net primary productivity. *Environmental Research Letters* **2016**, *11*, 1. [CrossRef]
- ⁴³ Erisman, J. W.; Galloway, J. N.; Seitzinger, S.; Bleeker, A.; Dise, N. B.; Petrescu, A. M. R.; Leach, A. M.; Vries, W. Consequences of human modification of the global nitrogen cycle. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* **2013**, *368*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁴ Baron, J. S.; Hall, E. K.; Nolan, B. T.; Finlay, J. C.; Bernhardt, E. S.; Harrison, J. A.; Chan, F.; Boyer, E. W. The interactive effects of excess reactive nitrogen and climate change on aquatic ecosystems and water resources of the United States. *Biogeochemistry* **2013**, *114*, 71. [CrossRef]
- ⁴⁵ Pinder, R. W.; Bettez, N. D.; Bonan, G. B.; Greaver, T. L.; Wieder, W. R.; Schlesinger, W. H.; Davidson, E. A. Impacts of human alteration of the nitrogen cycle in the US on radiative forcing. *Biogeochemistry* **2013**, *14*, 25. [CrossRef]
- ⁴⁶ Phoenix, G. K.; Hick, W. K.; Cinderby, S.; Kuylenstierna, J. C. I.; Stock, W. D.; Dentener, F. J.; Gillerk, K. E.; Austin, A.; Lefroy, R. D. B.; Gimenez, B. S.; Ashmore, M. R.; Ineson, P. Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: the need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. *Global Change Biology* **2006**, *12*, 470. [Link]
- ⁴⁷ Bobbink, R.; Hicks, K.; Galloway, J.; Spranger, T.; Alkemade, R.; Ashmore, M.; Bustamante, M.; Cinderby, S.; Davidson, E.; Dentener, F.; Emmett, B.; Erisman, J-W.; Fenn, M.; Gilliam, F.; Nordin, A.; Pardo, L.; Vries, W. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis. *Ecological Applications* **2010**, *20*, 30. [Link]
- ⁴⁸ Mitchell, R. J.; Sutton, M. A.; Truscott, A. M.; Leith, I. D.; Cape, J. N.; Pitcairn, C. E. R.; Vandijk, N. Growth and tissue nitrogen of epiphytic Atlantic bryophytes: effects of increased and decreased atmospheric N deposition. *Functional Ecology* **2004**, *18*, 322. [CrossRef]
- ⁴⁹ Song, L.; Liu, W. Y.; Ma, W. Z.; Qi, J. H. Response of epiphytic bryophytes to simulated N deposition in a subtropical montane cloud forest in southwestern China. *Oecologia* **2012**, *170*, 847. [CrossRef]
- ⁵⁰ Erisman, J. W.; Galloway, J.; Seitzinger, S.; Bleeker, A.; Butterbach-Bahl, K. Reactive nitrogen in the environment and its effect on climate change. *Current Opinion in Environmental Sustainability* **2011**, *3*, 281. [CrossRef]
- ⁵¹ Zaehle, S. Terrestrial nitrogen-carbon cycle interactions at the global scale. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* **2013**, *368*, 1. [CrossRef]
- ⁵² Oliveira, M. R. P.; Galvani, E. Avaliação do efeito orográfico na variação das precipitações no perfil longitudinal Paraty (RJ) e Campos do Jordão (SP). *Entre-Lugar* **2015**, *11*, 1. [Link]
- ⁵³ Weathers, K. C., Lovett, G. M., Likens, G. E., Lathrop, R. The effect of landscape features on deposition to Hunter Mountain, Catskill Mountains, New York. *Ecological Applied* **2000**, *10*, 528. [CrossRef]
- ⁵⁴ Pimentel, L. C. G.; Marton, E.; da Silva, M. S.; Jourdan, P. Caracterização do regime de vento em superfície na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2014**, *19*, 121. [CrossRef]
- ⁵⁵ Pryor, S. C.; Sørensen, L. L. Nitric Acid–Sea Salt Reactions: Implications for Nitrogen Deposition to Water Surfaces. *Journal of Applied Meteorology* **2000**, *39*, 725. [CrossRef]
- ⁵⁶ Vet, R., Artz, R. S., Carou, S., Shawa, M., Roa, C.-U., Aas, W., Baker, A., Bowersox, van C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A.,

Pienaar, J. J., Gilletti, R., Forti, M. C., Gromov, S., Hara, H., Khodzher, T., Mahowald, N. M., Nickovic, S., Rao, P. S. P., Reid, N. W. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment* **2014**, *93*, 3. [\[CrossRef\]](#)

⁵⁷ Allen, A. G.; Machado, C. M. D.; Cardoso, A. A. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. *Environmental Pollution* **2011**, *159*, 1190. [\[CrossRef\]](#)

⁵⁸ Balestrini, R.; Arisci, S.; Brizzio, M. C.; Mosello, R.; Rogora, M.; Tagliaferri, A. Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. *Atmospheric Environment*, **2007**, *41*, 745. [\[CrossRef\]](#)

⁵⁹ Mayer, R.; Liess, S.; Lopes, M. I. M. S.; Kreutzer, K. Atmospheric pollution in a tropical rain forest: effects of deposition upon biosphere and hydrosphere ii. fluxes of chemicals and element budgets. *Water, Air, and Soil Pollution* **2000**, *121*, 79. [\[CrossRef\]](#)