

# Fluxos de Energia e de Materiais nos Ecossistemas

---

- ▶ Uma vez que o fluxo de materiais é um fluxo cíclico nos ecossistemas, é possível analisar estes fluxos usando as técnicas de **balanço de materiais**:

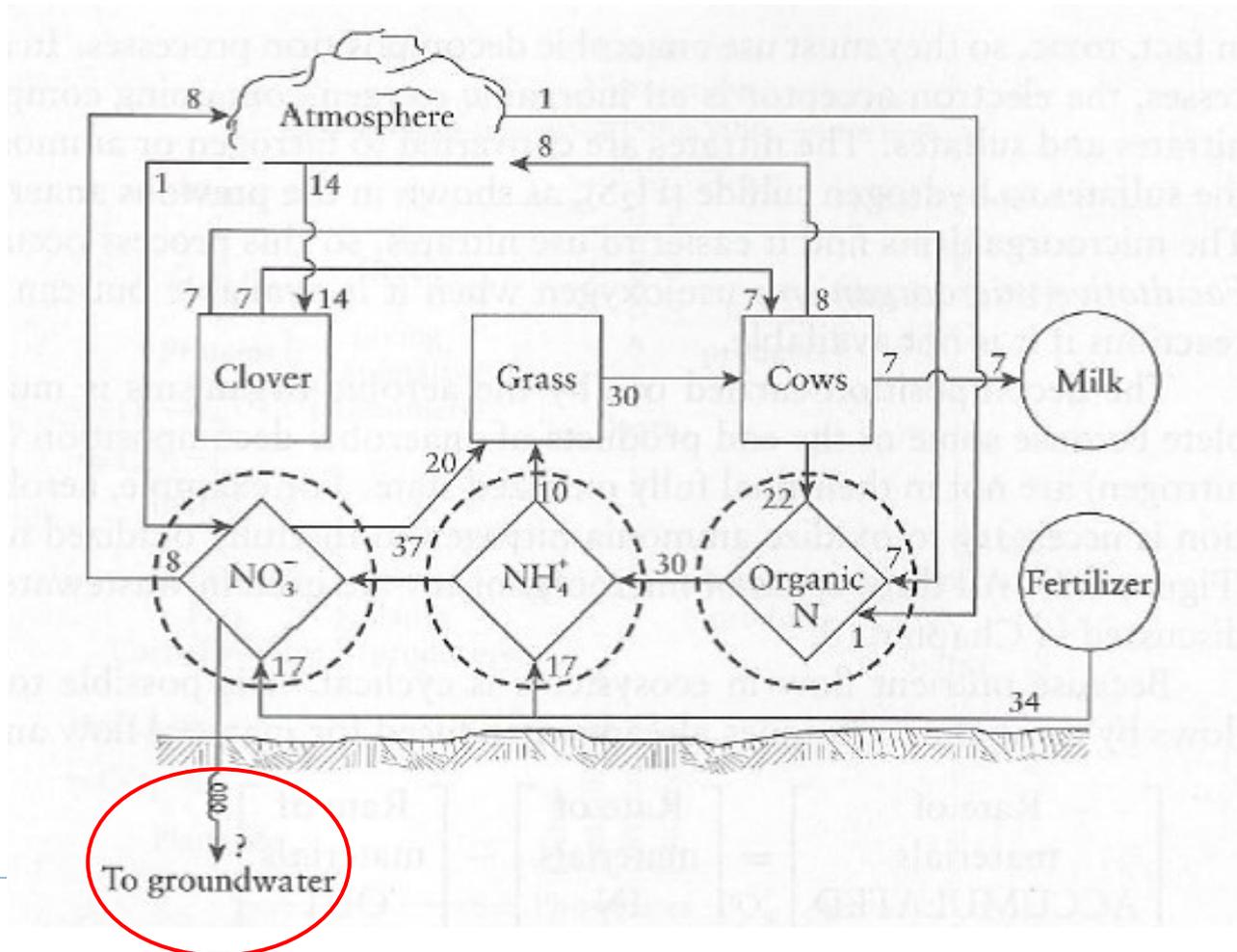
$$\begin{aligned} \text{[Taxa de Materiais Acumulada]} = & \text{[Taxa de Materiais de Entrada]} - \text{[Taxa de} \\ & \text{Materiais de Saída]} + \text{[Taxa de Materiais Produzidos]} - \text{[Taxa de Materiais} \\ & \text{Consumidos]} \end{aligned}$$



# Fluxos de Energia e de Materiais nos Ecossistemas

## Problema:

- ▶ Há uma enorme preocupação com o uso de fertilizantes já que levam à lixiviação de nitratos. Considere o seguinte sistema:



# Fluxos de Energia e de Materiais nos Ecossistemas

- ▶ Sabendo que a fertilização aplicada foi de  $34 \text{ g/m}^2/\text{ano}$  de  $\text{N-NH}_3$  e  $\text{N-NO}_3^-$  ( $17 + 17$ ) (ambos expressos em azoto), e tendo em conta os fluxos de azoto apresentados no diagrama, qual é a taxa de lixiviação de azoto no solo?

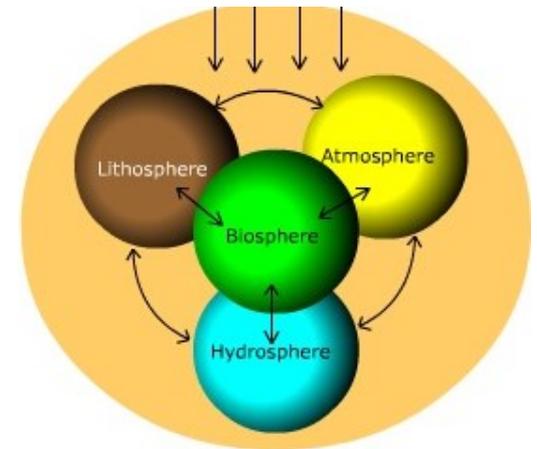
Uma vez que o fluxo de nutrientes é cíclico, a saída de azoto orgânico terá que ser igual à entrada, sendo que há 3 fontes: as vacas, a cultura de trevo e a atmosfera.

Tendo em conta as transferências de massa do diagrama, temos que:

$$[\text{Taxa}_{\text{IN}}] = [\text{Taxa}_{\text{OUT}}]$$

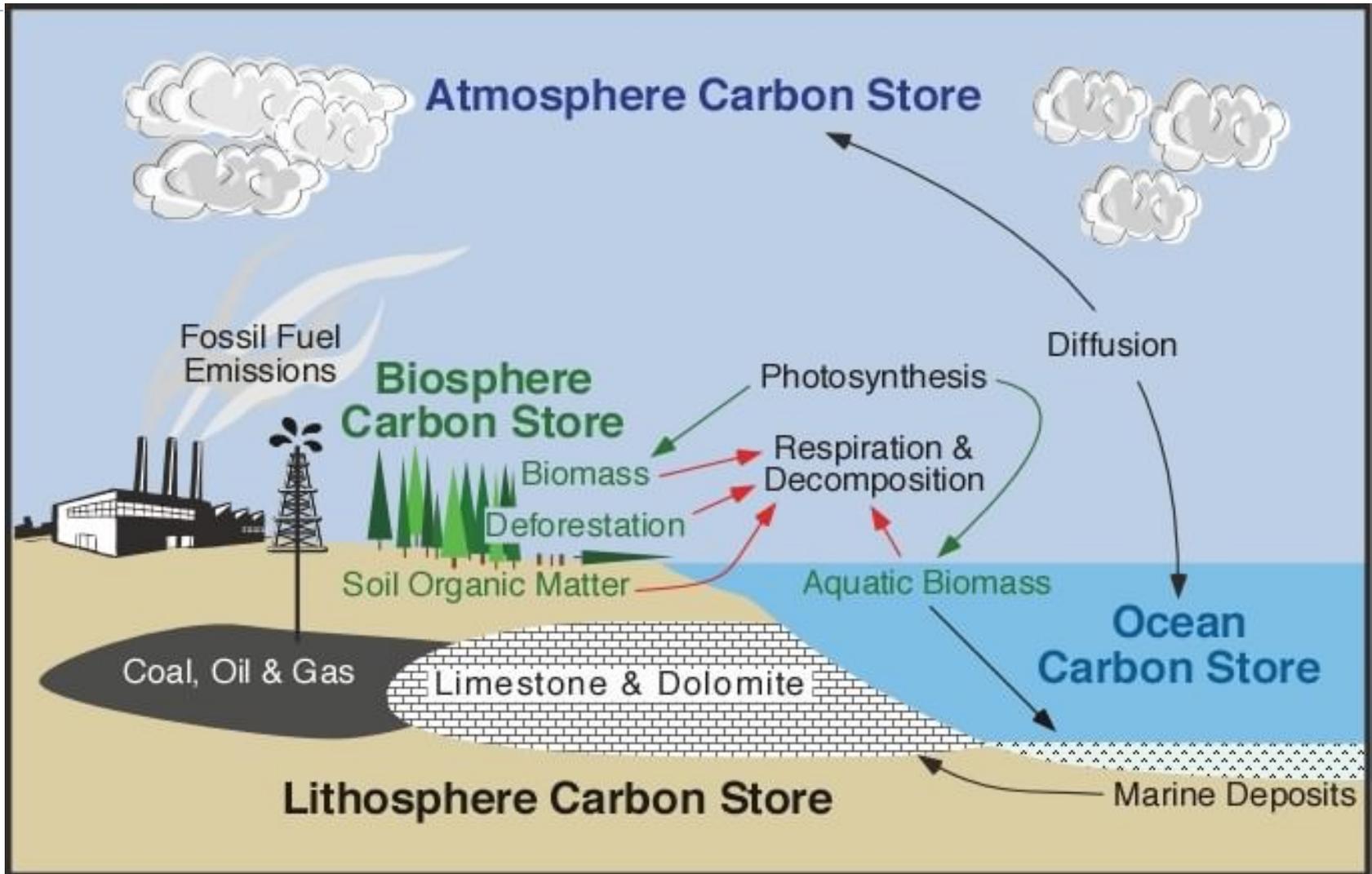
$$37 + 17 + 1 = 8 + 20 + \text{Taxa}_{\text{Lixiviado}}$$

$$\text{Taxa}_{\text{Lixiviado}} = 27 \text{ g/m}^2/\text{ano}$$

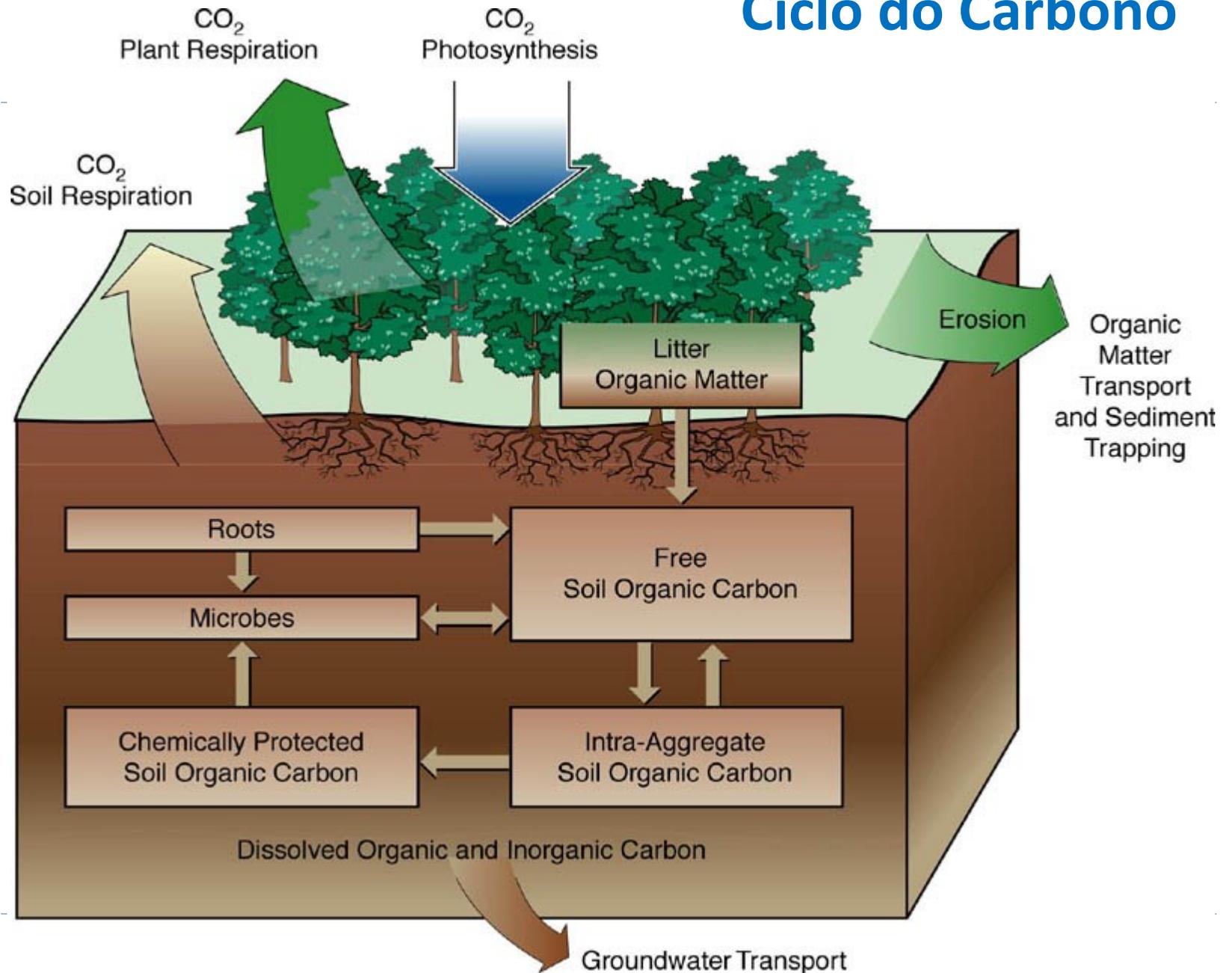


Ciclos Biogeoquímicos e suas implicações ao nível das emissões para a água, ar e solo.

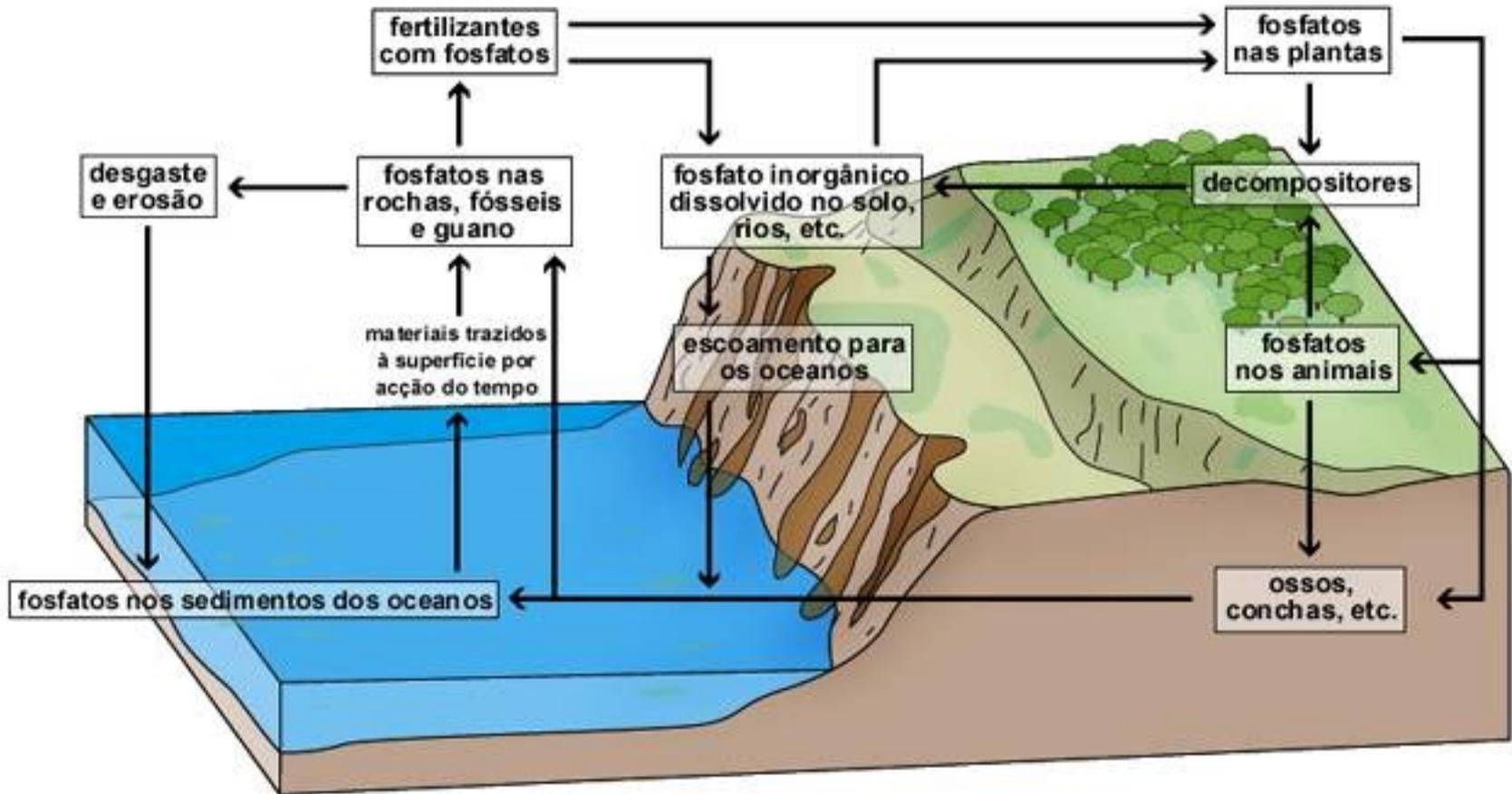
# Ciclo do Carbono



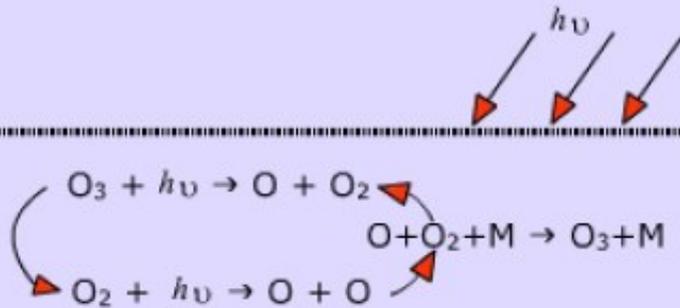
# Ciclo do Carbono



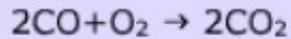
# Ciclo do fósforo



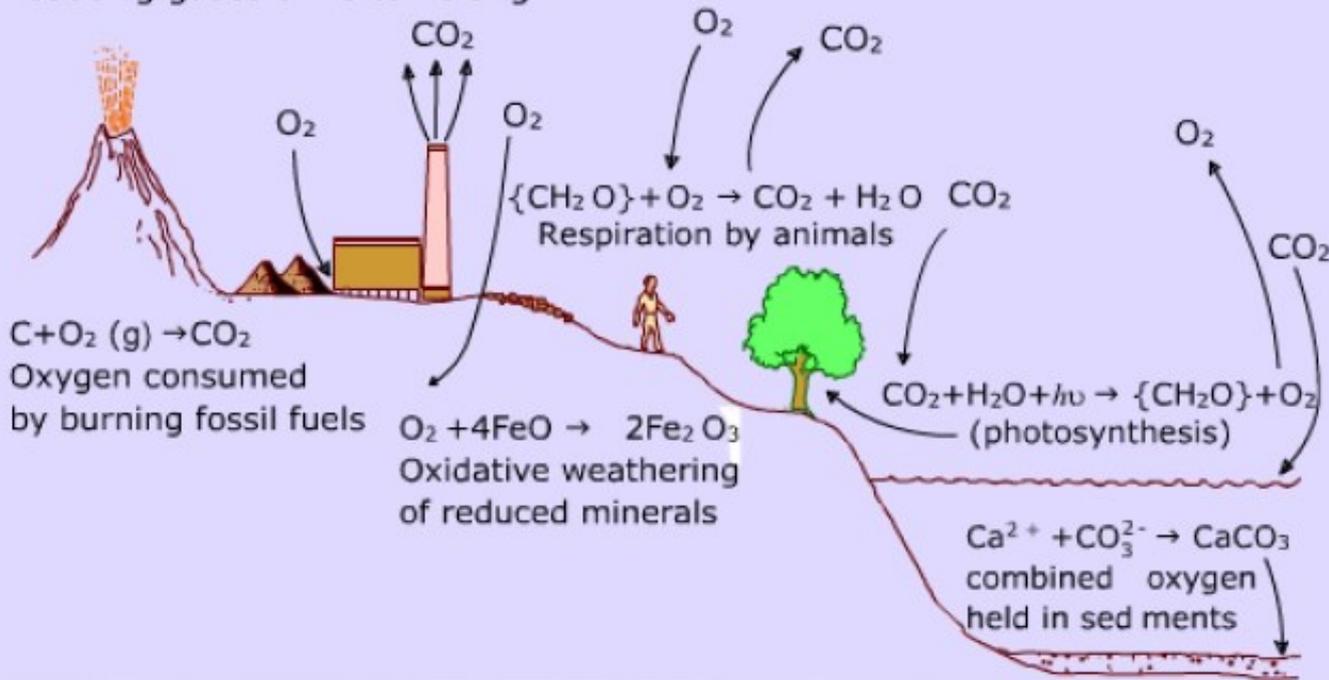
# Ciclo do Oxigénio



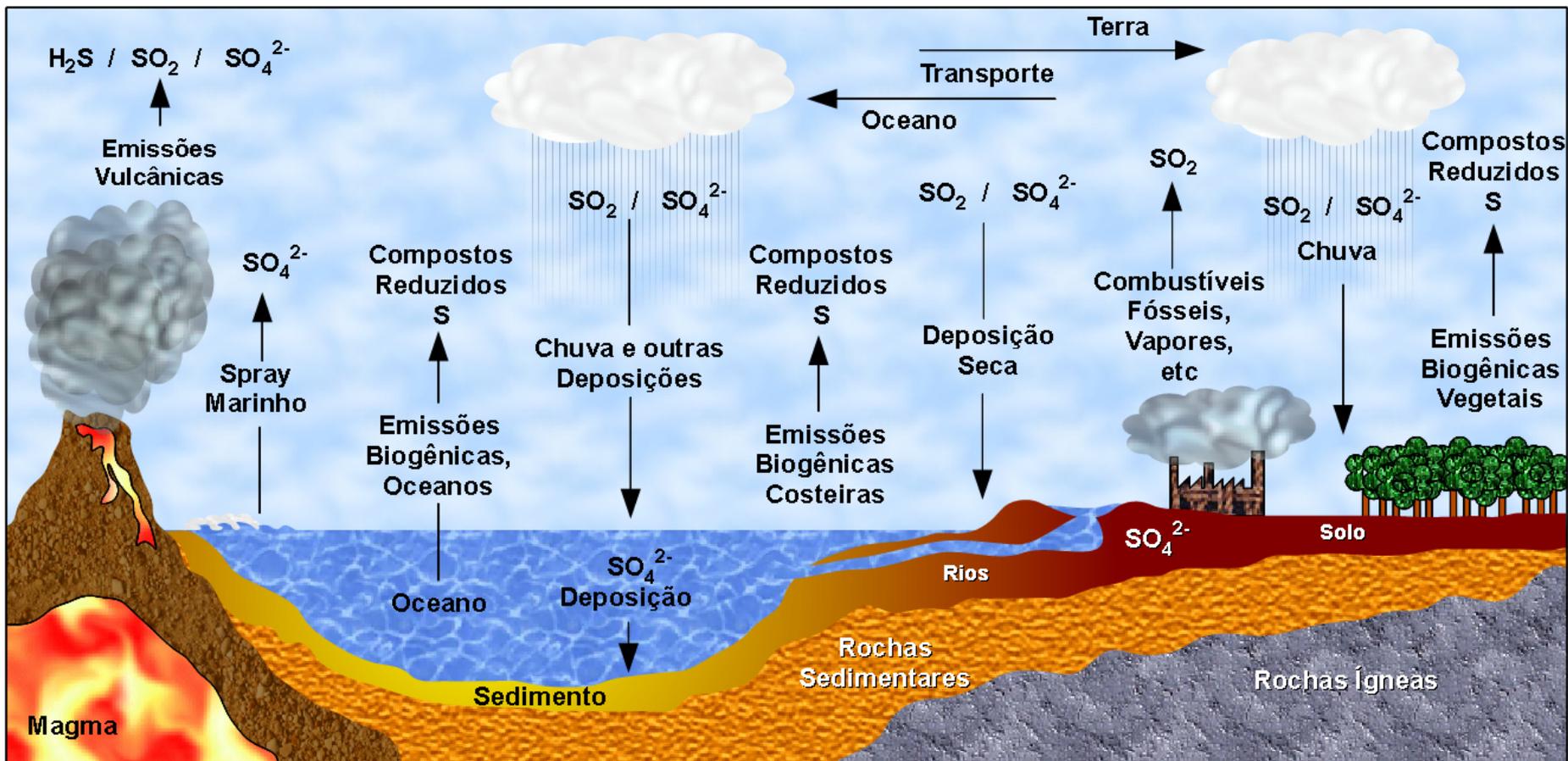
Ozone shield: absorption of ultraviolet radiation from 220 nm to 330 nm



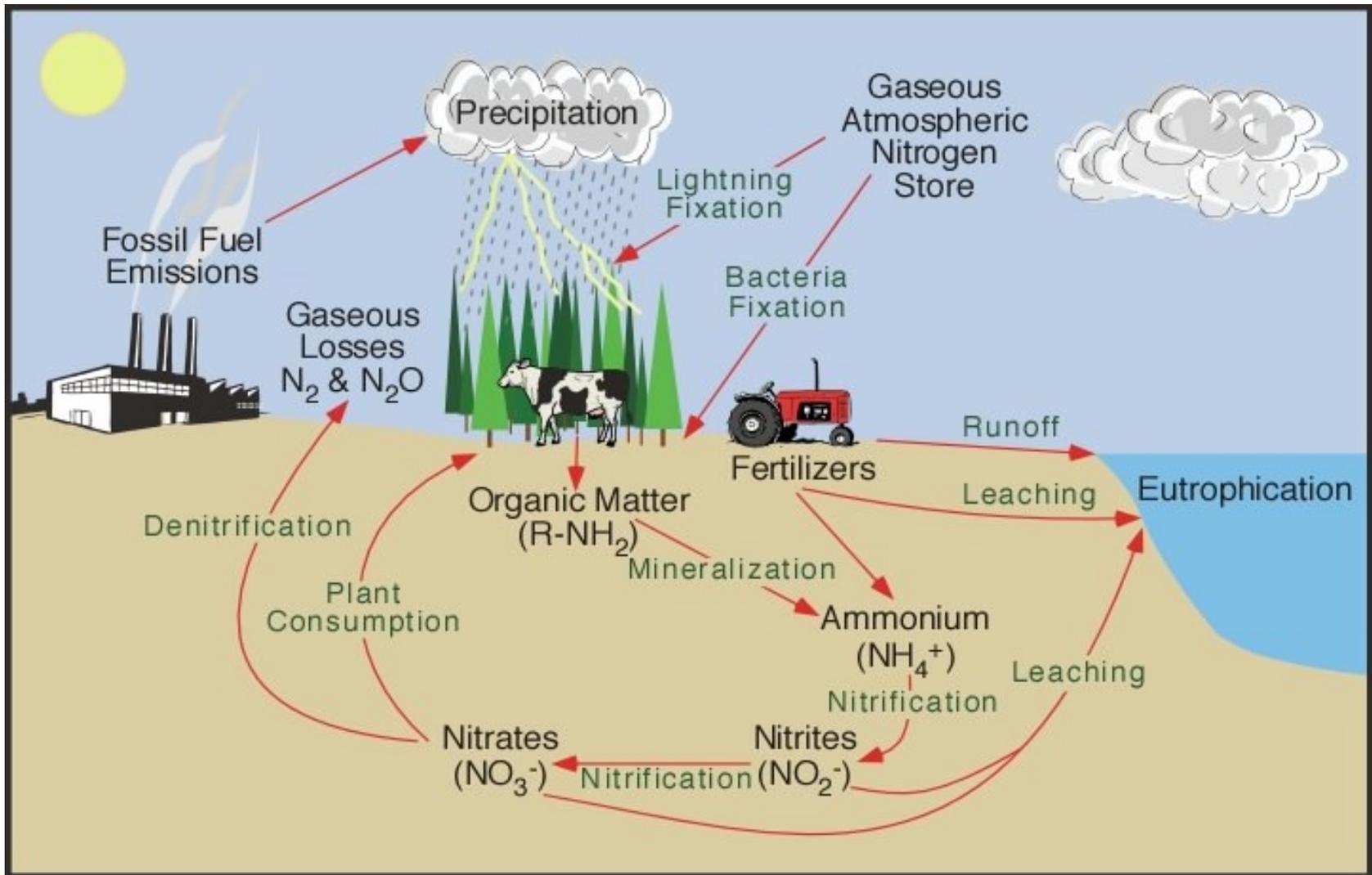
oxygen consumed by reducing gases of volcanic origin



# Ciclo do enxofre

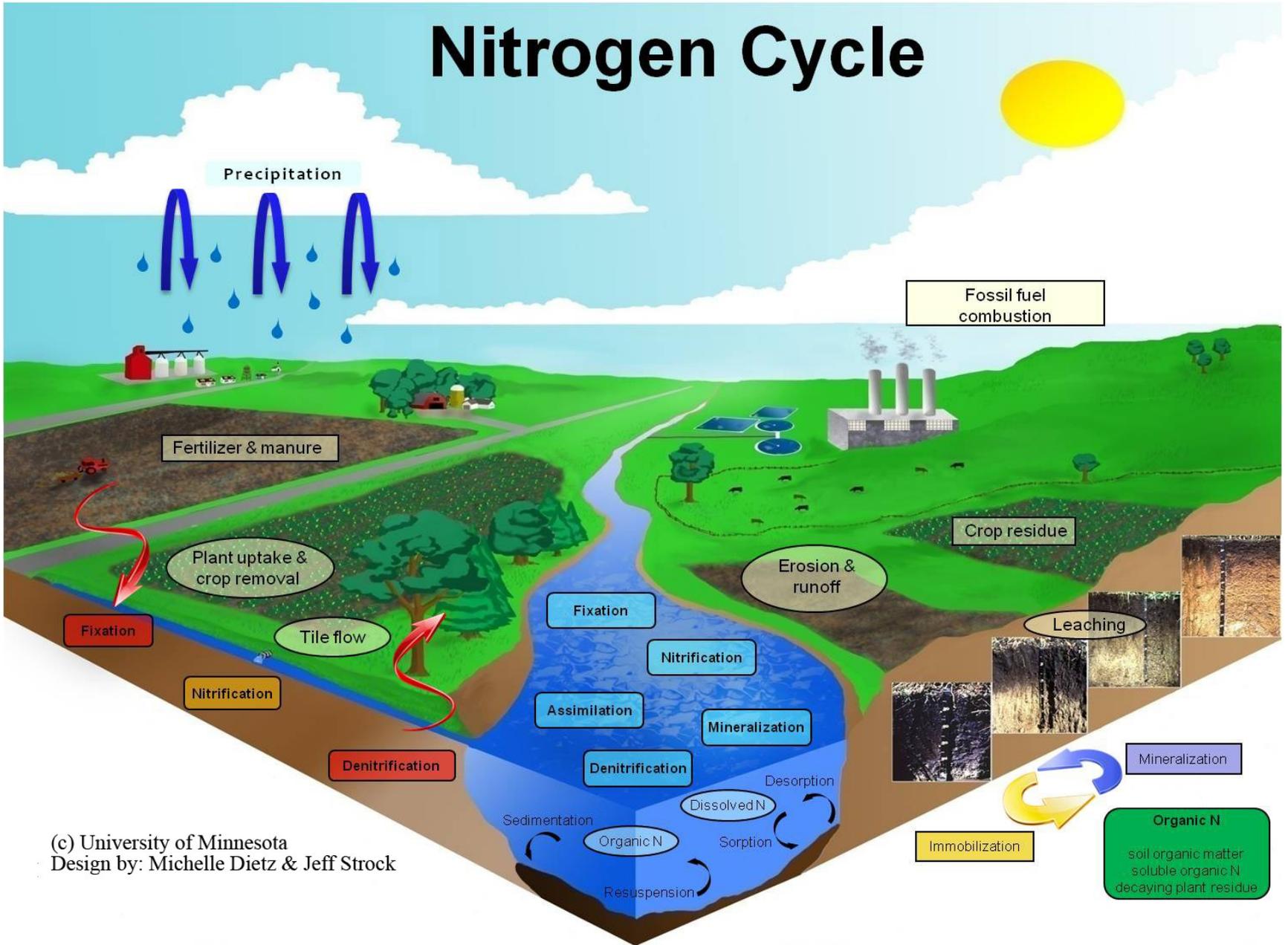


# Ciclo do Azoto



# Ciclo do Azoto

# Nitrogen Cycle



(c) University of Minnesota  
Design by: Michelle Dietz & Jeff Strock

# Ciclo do Azoto

---

- ▶ O azoto (N) é um elemento omnipresente com **nove estados de oxidação diferentes**;
- ▶ **As bactérias** do solo são as maiores responsáveis pelas transformações do azoto;
- ▶ A velocidade a que ocorrem as transformações do N está dependente de variáveis ambientais, tais como a **humidade do solo, a temperatura** e as **concentrações de oxigénio**, dependendo todas elas das condições climáticas;



# Ciclo do Azoto

---

## Exercício:

Escreva os nove estados de oxidação do azoto

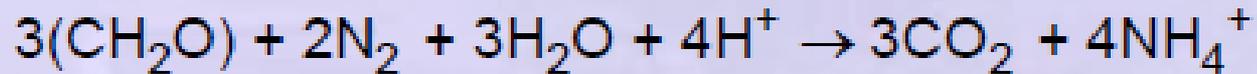
The Nine Oxidation States of Nitrogen		
<u>Oxidation State</u>	<u>Species</u>	<u>Name</u>
-3	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$	ammonia, ammonium ion
-2	$\text{N}_2\text{H}_4$	hydrazine
-1	$\text{NH}_2\text{OH}$	hydroxylamine
0	$\text{N}_2$	nitrogen gas
+1	$\text{N}_2\text{O}$	nitrous oxide (laughing gas)
+2	$\text{NO}$	nitric oxide
+3	$\text{HNO}_2, \text{NO}_2^-$	nitrous acid, nitrite ion
+4	$\text{NO}_2$	nitrogen dioxide
+5	$\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-$	nitric acid, nitrate ion



# Ciclo do Azoto

- ▶ A maior parte do N existe como gás ( $N_2$ ) na atmosfera, e **é a esta forma estável que retornam todos os compostos de azoto;**

- ▶ O azoto atmosférico é fixado segundo a seguinte reação:



- ▶ Nos sistemas agrícolas, o N elementar pode transformar-se em formas orgânicas através das plantas leguminosas e certas bactérias e algas.
- ▶ O N orgânico (o que fica nas plantas e na biomassa microbiana do solo) é o maior “reservatório” de N no solo;
- ▶ Um solo mineral típico em climas temperados contém cerca de
- ▶ **3 a 5 t N/ha** nos 0,3 a 0,5 m da camada superior;



# Ciclo do Azoto

---

- ▶ As plantas não utilizam o N orgânico, é necessário que haja **mineralização** ou transformação das formas inorgânicas presentes nas plantas, pelas bactérias do solo, a uma velocidade anual de aproximadamente de 2 a 3%;
- ▶ A **mineralização** é um **processo de oxidação**, portanto nos solos **bem arejados** o N (cuja origem podem ser os fertilizantes, resíduos ou matéria orgânica do solo) tende a transformar-se em **nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)** por ação dos microrganismos do solo.



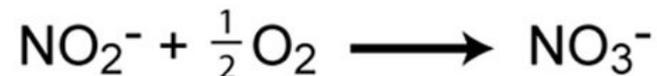
# Nitrificação:

---

- ▶ **1º Passo:** O íon amónio presente na água ou solo é **oxidado**, sob condições **aeróbias, a nitrito** via o intermediário **hidroxilamina**. O pH ótimo para a nitrificação está entre 6,5 e 8.



- ▶ **2º Passo:** oxidação do nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )



# Ciclo do Azoto

---

- ▶ O N na forma de nitrato permanece na solução do solo e se não for utilizado pelas plantas, pode percolar (lixiviação) alcançando as águas subterrâneas;
- ▶ A lixiviação do nitrato é mais provável em solos de drenagem livre (por exemplo, solos arenosos);
- ▶ A **imobilização**, é o processo contrário à mineralização (a transformação de **azoto inorgânico** a **azoto orgânico**), consegue-se através da ação dos microrganismos do solo e das plantas quando incorporam N inorgânico no tecido microbiano;



# Ciclo do Azoto

---

- ▶ O N elementar presente na atmosfera pode ser transformado a estados inorgânicos de forma natural através da radiação.
- ▶ O N inorgânico ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ) é convertido nas formas orgânicas mediante a mineralização ou através da adição de fertilizantes, está disponível nas plantas para as transformações químicas e biológicas no solo.
- ▶ Nos solos mais húmidos, onde o **oxigénio seja limitado**, as bactérias heterotróficas podem **transformar o  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  em N gasoso** através de um processo de redução designado de **desnitrificação**.



# Desnitrificação:

---

- ▶ **Redução** de nitrato (em condições anóxicas) com a formação de azoto gasoso;
- ▶ O processo envolve várias etapas e é levado a cabo por várias bactérias heterotróficas:



- ▶ Desta forma há a reposição de azoto gasoso na atmosfera, sendo a sua concentração mantida relativamente constante.
- 



# Ciclo do Azoto

---

- ▶ A emissão de gases de N como amoníaco pode ocorrer mediante um processo denominado **volatilização** quando o ião amónio ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ) se liberta do solo devido à aplicação de fertilizantes químicos, resíduos da atividade pecuária ou como resultado de outras transformações;
- ▶ O processo de desnitrificação e a volatilização são os caminhos que proporcionam que o azoto nos sistemas agrícolas retorne à atmosfera.



# Ciclo do Azoto

---

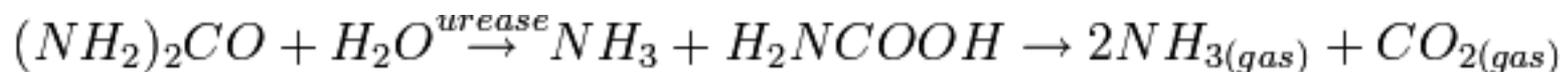
- ▶ Os animais consomem o **N orgânico** presente nas plantas (como proteínas), incorporam este nutriente nos tecidos e nos ossos, e excretam o resto como resíduos (fezes e urina) na forma orgânica e inorgânica.
- ▶ A **mineralização** e os processos químicos (hidrólise da ureia presente na urina) transformam o N orgânico dos resíduos da atividade pecuária em formas inorgânicas assimiláveis pelas plantas ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  e  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ).



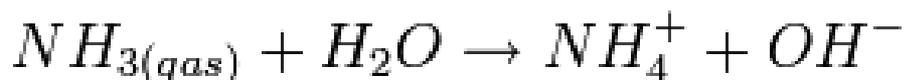
# Ciclo do Azoto

---

- ▶ O N da ureia presente na urina converte-se quase imediatamente a  $NH_3$ , que se liberta:



- ▶ A não ser que reaja com a água originando  $NH_4^+$



- ▶ Como **regra geral**, **50% do N orgânico** dos resíduos da atividade pecuária converte-se em  $NH_4^+$  - N no **espaço de 12 meses**, apesar da velocidade real de transformação depender das condições ambientais.



# Óxidos de azoto: $\text{NO}_x$

---

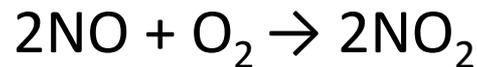
- ▶ **Os óxidos de azoto incluem:**
- ▶  $\text{NO}$  – óxido nítrico
- ▶  $\text{NO}_2$  – dióxido de azoto
- ▶  $\text{NO}_3$  - trióxido de azoto
- ▶  $\text{N}_2\text{O}$  - óxido nitroso
- ▶  $\text{N}_2\text{O}_5$  – pentóxido de azoto
  
- ▶ **Assim como as respectivos ácidos:**
- ▶  $\text{HNO}_2$  – ácido nitroso
- ▶  $\text{HNO}_3$  - ácido nítrico



# Óxidos de azoto: NO<sub>x</sub>

---

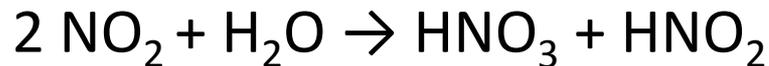
- ▶ Os **NO<sub>x</sub>** produzem-se devido à queima dos combustíveis fósseis: gasolina, carvão, madeira e gás natural;
- ▶ Os denominados «**NO<sub>x</sub>** dos carburantes» resultam da **oxidação** do azoto contido nestes produtos pela acção do oxigénio;
- ▶ A maioria das emissões de NO<sub>x</sub> encontra-se na forma de NO que rapidamente se oxida a NO<sub>2</sub> em presença de O<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub> de acordo com as seguintes reacções:



# Óxidos de azoto: NO<sub>x</sub>

---

- ▶ O NO<sub>2</sub> é mais pesado do que o ar e mais solúvel em água. O NO<sub>2</sub> pode dissociar-se em NO ou oxidar-se a HNO<sub>3</sub> ou HNO<sub>2</sub> segundo as seguintes reacções:



- ▶ O NO<sub>2</sub> pode reagir com compostos orgânicos produzindo nitrato de peroxiacetilo (PAN, Peroxyacetyl Nitrate): PAN ( H<sub>3</sub>C-CO – O – O – NO<sub>2</sub> )
  - ▶ O PAN é um gás lacrimogéneo (produtor de lágrimas) forte e causa dificuldades respiratórias.
- 



# Óxidos de azoto: $\text{NO}_x$

---

- ▶ Também pode reagir com hidrocarbonetos (HC) na presença da radiação solar para produção por «smog»:

$\text{HC} + \text{NO}_x + \text{radiação solar} = \text{nuvem fotoquímica} = \text{«smog»}$



# Óxido nitroso: $N_2O$

---

- ▶ O óxido nitroso ( $N_2O$ ) absorve a radiação térmica no mesmo comprimento de onda que o metano, aproximadamente  $7,6 \mu m$ .
- ▶ Produz-se durante o ciclo do azoto mediante a desnitrificação: de  $NH_4^+$  a  $N_2$  e  $N_2O$ .
- ▶ O seu tempo de residência é de aproximadamente 150 anos e cerca de 200 vezes mais potente que  $CO_2$  como gás com efeito de estufa.
- ▶ As quantidades de  $N_2O$  produzidas são insignificantes em comparação com as emissões de  $CO_2$ , e aparecem nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR), indústrias e nos gases de combustão.



# Alterações climáticas: Gases com efeito de estufa

---

- ▶ Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )
- ▶ Clorofluorcarbonetos: CFC
- ▶ Metano:  $\text{CH}_4$
- ▶ O metano é um gás que se gera na natureza em condições anaeróbias. O processo tem lugar em lagos, campos de arroz, pecuárias e na produção e consumo dos combustíveis fósseis. Tal como os CFC, o  $\text{CH}_4$  podem ter um tempo de residência de cerca de 10 anos, depois do qual pode oxidar-se pela ação de radicais OH. O  $\text{CH}_4$  absorve no comprimento de onda numa banda entre 3,2 e 7,6  $\mu\text{m}$ .



# Ciclo do Azoto

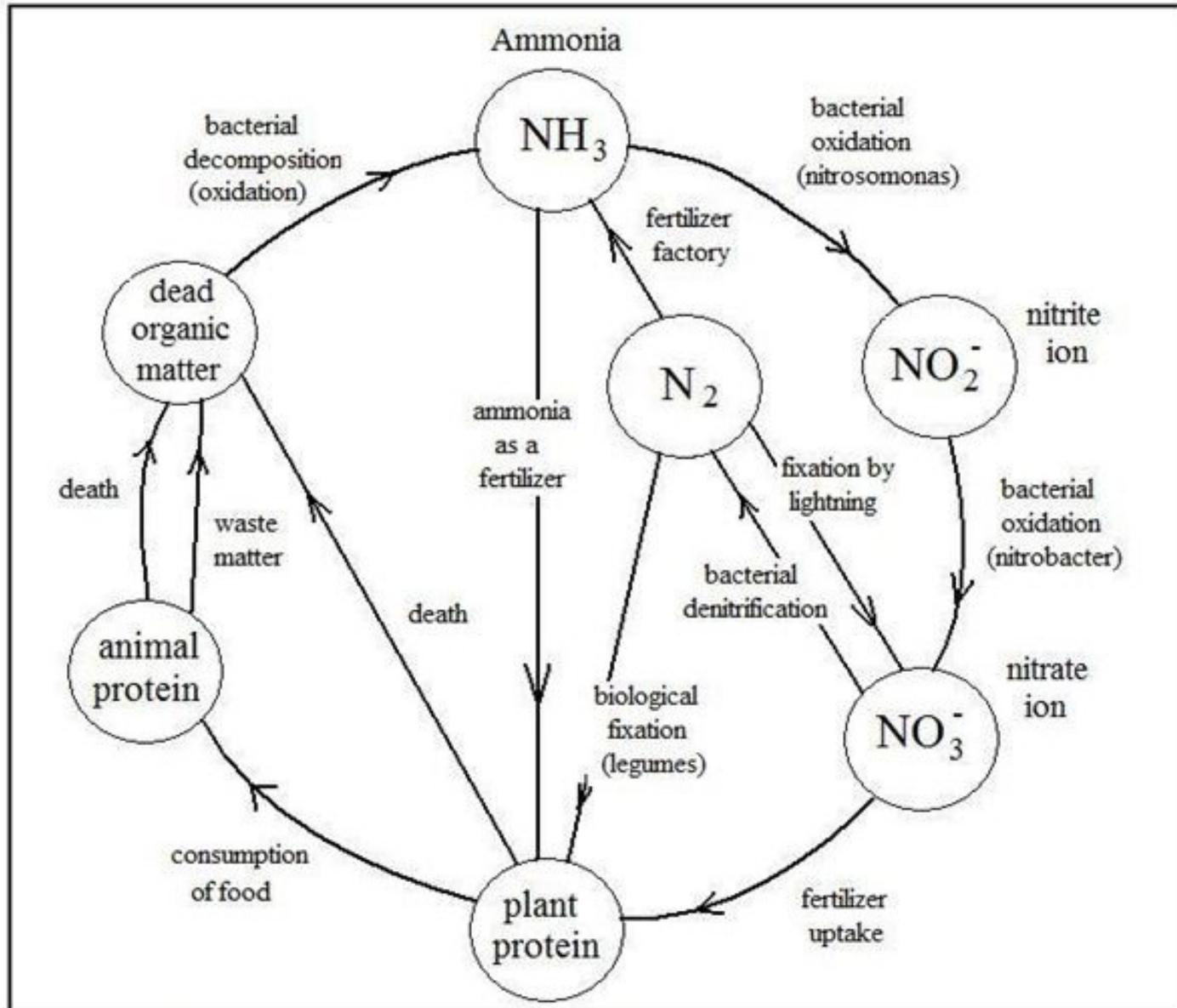
---

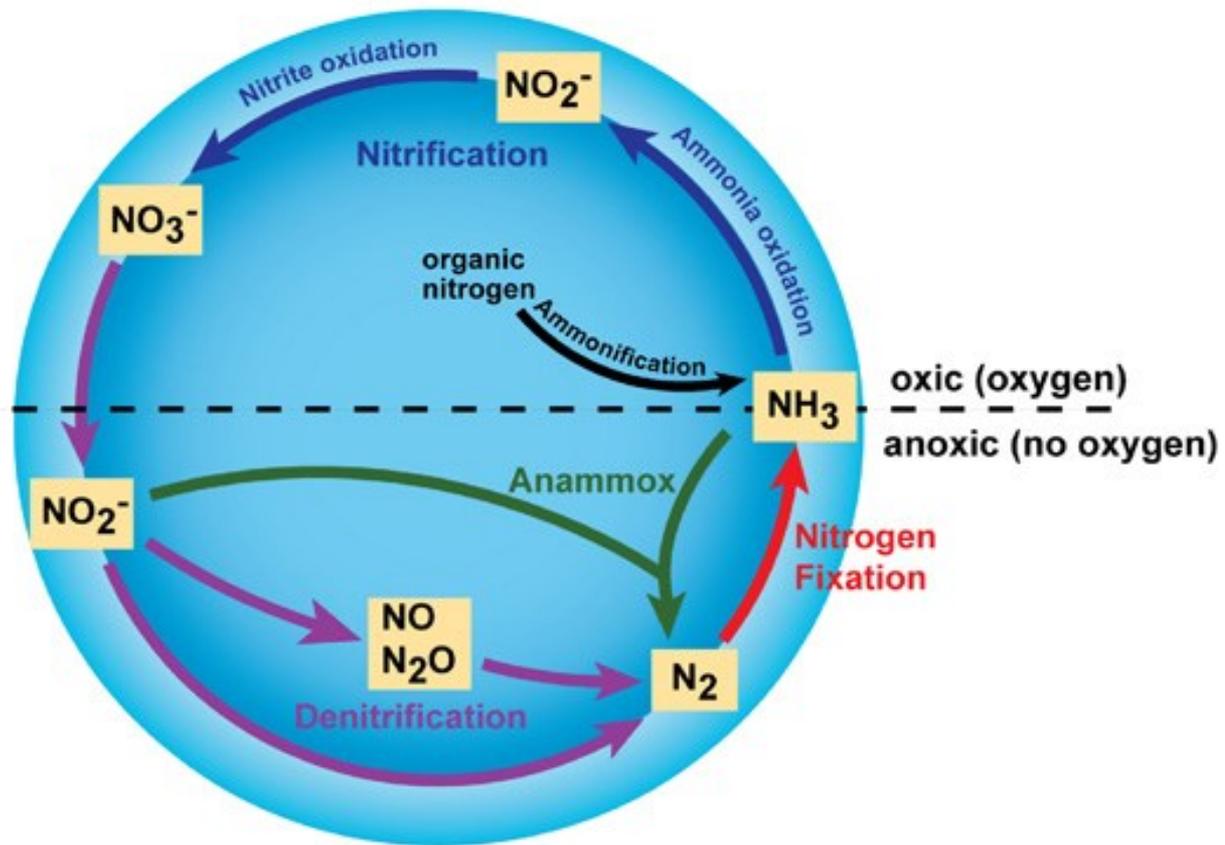
## Exercício:

- ▶ Faça um esquema simplificado da conversão entre as várias formas de azoto, indicando se correspondem a reduções ou oxidações.



# Ciclo do Azoto





<http://www.nature.com>

