



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LAQUAM - LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

**EMISSÕES SOLO-ATMOSFERA DOS GASES  
ESTUFA N<sub>2</sub>O E CO<sub>2</sub> E COMPORTAMENTO  
QUÍMICO DAS ESPÉCIES DE NITROGÊNIO  
REATIVO NA ATMOSFERA DO CERRADO BAIANO**

**CAROLINA LEONOR WILCHES ARCINIEGAS**

SALVADOR – BA

2017

**CAROLINA LEONOR WILCHES ARCINIEGAS**

**EMISSÕES SOLO-ATMOSFERA DOS GASES  
ESTUFA N<sub>2</sub>O E CO<sub>2</sub> E COMPORTAMENTO  
QUÍMICO DAS ESPÉCIES DE NITROGÊNIO  
REATIVO NA ATMOSFERA DO CERRADO BAIANO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química, da Universidade Federal da Bahia,  
como requisito parcial para obtenção do título de  
Doutor em Química Analítica.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Tânia Mascarenhas Tavares**  
**Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Telles de Oliva**

Salvador, BA, Brasil

2017

Wilches, Carolina  
Emissões solo-atmosfera dos gases estufa N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, e comportamento químico das espécies de nitrogênio reativo na atmosfera do cerrado baiano / Carolina Wilches. -- Salvador, 2015.

284 f. : il

Orientador: Tânia Mascarenhas Tavares.

Coorientador: Sergio Telles de Oliva.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2015.

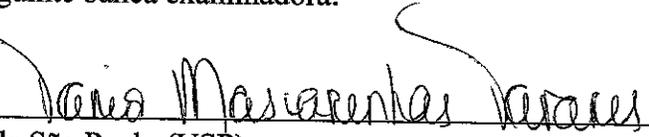
1. Ciclo do Nitrogênio. 2. Efeito Estufa. 3. Agrodiesel. 4. Mudança Climática. 5. Atmosfera. I. Mascarenhas Tavares, Tânia. II. Telles de Oliva, Sergio. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

CAROLINA LEONOR WILCHES ARCINIEGAS

“Emissões solo-atmosfera dos gases estufa N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> e comportamento químico das espécies de nitrogênio reativo na atmosfera do cerrado baiano”

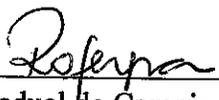
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Tânia Mascarenhas Tavares   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Sérgio Telles de Oliva   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Maria do Carmo Rangel Santos Varela   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Rosenira Serpa da Cruz   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual de Santa Cruz

Prof. Dr. Severino Soares Agra Filho   
Doutorado em Economia Aplicada Meio Ambiente, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 18 de dezembro de 2015.

***Este trabalho é dedicado:***

***Aos meus avós: Maria e Carlos pelo amor, acompanhamento e guia. Aos meus pais: Maria e Luis pelo amor e apoio incondicional.***

***Aos meus irmãos: Francy, Vilma, Juan Carlos, Jennifer e Jasleidy; pelo carinho, dedicação, compreensão e as risadas que nunca faltam. Ao querido Ignacio, meu segundo pai pelo carinho e incentivo constante.***

***Aos meus queridos sobrinhos: pelo carinho e exemplo, a cada dia aprendo um pouco mais com vocês.***

***Ao meu amado marido Hector Grajales, pela sua companhia, amor, entrega, dedicação, apoio e crescimento constante.***

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela benção, luz e guia constantes.

À Universidade Federal da Bahia e o Programa de Pós-graduação em Química.

À minha orientadora, Tania Tavares, quem contribuiu não só ao meu crescimento acadêmico, mas também pessoal, obrigada pela paciência, amizade, exemplo e guia.

Ao Professor Sergio Oliva quem me auxiliou desde meus primeiros dias no Brasil, sempre amável e compreensivo, contribuindo desde o começo no enriquecimento deste projeto.

À professora Dra. Vania Campos, pela ajuda, colaboração e aportes durante minha qualificação.

À professora Maria de Lourdes Botelho por seus conselhos, aporte e preocupação com meu bem-estar.

Ao Dr. Hugo Souto Portela e Dr. Benedito Carlos Lemos de Carvalho da Petrobras Biocombustível, pela ajuda na procura do local ideal para fazer a pesquisa.

Ao Engenheiro Valfredo Vilela Dourado e Engenheiro Marcus Aurelio da EBDA, da Comissão do Biodiesel em Barreiras, pelo acompanhamento e apoio durante a apresentação da proposta na Fundação Bahia.

Aos diretivos e pessoal da Fundação Bahia que abriram as portas para mim e me deram todo o apoio necessário nas campanhas de coleta, em especial ao Dr. Fabiano Andrei Bender da Cruz, Coordenador do CPTO.

Ao Senhor Manoel Silva do setor de transportes da UFBA, quem compartilho a aventura da longa viagem para fazer as amostragens.

A Sara Amoedo “Sarita” pela amizade, boa energia, motivação, apoio e alegria sempre presentes.

A Jorge Vitória pela imensurável ajuda ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Obrigada pela paciência, alegria e apoio nas longas e extenuantes campanhas de coleta.

A Diego Vasconcellos e a Camila Santos pela dedicação, esforço e competência na realização das atividades de laboratório deste estudo.

Aos colegas do LAQUAM Jacqueline Peixoto e Aline Santos que sempre diligentes me guiaram em vários processos no Laboratório. À professora Licia Cruz, Alexandre Freitas, Tadeu Costa, Joilma Menezes, Fernando Mota, Milena Gouveia, Eagles Alves e Angela Costa pela troca de experiências e auxílio.

Aos amigos queridos que ganhei durante este período no Brasil: Vanda, Sânela, Chico, Francisco, Carol, Cláudia, Silvia, Clara, Jacson, Gustavo, Stelyus, Tanguy, Camila, Dany, Beatriz, João, Karine, Rodrigo e todos aqueles que de uma u outra forma se converteram na minha família brasileira, obrigada pelo apoio.

Ao CNPQ e a FAPESB pela concessão da bolsa de estudo e auxílio financeiro do projeto.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
CI	Cromatografia Iônica
CONAMA	Conselho Nacional para Meio Ambiente
CPTO-BA	Centro de Pesquisa e Tecnologia do Oeste da Bahia
EPA	Environmental Protection Agency
EPSA	Espaço poroso saturado de água
FBN	Fixação biológica do nitrogênio
IQ	Instituto de Química
IPCC	Intergovernmental Panel of Climatic Change
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química da UFBA
MP	Material Particulado
MRC	Material de referência certificado
Nr	Nitrogênio reativo
PM10	Material Particulado < 10 µm
PC	Plantio convencional
PD	Plantio direto
UV-Vis	Ultravioleta - Visível
WHO	World Health Organization

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 O BIODIESEL NO BRASIL.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO .....</b>	<b>8</b>
<b>1.3 OBJETIVOS .....</b>	<b>11</b>
1.3.1 Objetivo Geral .....	10
1.3.2 Objetivos específicos .....	10
<b>2. EMISSÃO DE OXIDO NITROSO (N<sub>2</sub>O) E DIOXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>) DO SOLO, EM CULTURA DE SOJA NO OESTE BAIANO .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Gases Efeito Estufa (CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O), emitidos na interfase solo-atmosfera.....</b>	<b>11</b>
2.1.1 Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ).....	12
2.1.1.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de CO <sub>2</sub> .....	12
2.1.1.2 Ciclo do Carbono.....	14
2.1.1.3 Efeitos diretos e indiretos sobre o meio ambiente .....	17
<b>2.2 ÓXIDO NITROSO (N<sub>2</sub>O) .....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de Óxido Nitroso .....	18
2.2.2 Emissão indireta por deposição atmosférica.....	23
2.2.3 Caminho ambiental do Oxido Nitroso.....	24
2.2.4 Efeitos diretos e indiretos sobre o meio ambiente.....	27
2.2.5 Cultivo de soja no Cerrado .....	28
2.2.5.1 Soja no Brasil.....	29
2.2.6 Emissão De CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O na interface solo-atmosfera no Brasil.....	35
<b>2.3 METODOLOGIA.....</b>	<b>41</b>
2.3.1 Características edafo-climáticas da área de estudo.....	41
2.3.2 Áreas de estudo .....	43
2.3.3 Campanhas de colheita .....	45
2.3.4 Técnica de Amostragem.....	46
2.3.4.1 Conservação das amostras.....	49
2.3.5. Método cromatográfico .....	52
2.3.5.1 Validação do método .....	53
2.3.5.2 Linearidade .....	53
2.3.5.3 Precisão.....	56
2.3.5.4 Limite de detecção (LOD) .....	58
2.3.5.5 Limite de quantificação (LOQ) .....	59
2.3.6 Determinação dos fluxos de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> .....	60
2.3.6.1 Variabilidade diurna e temporal nos fluxos de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> .....	60
2.3.7 Amostragem do solo .....	62
2.3.8 Análises Estatísticas .....	64

<b>2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
2.4.1 Características físico-químicas do solo na cultura de Soja e no Cerrado .....	65
2.4.2 Emissão Diurna de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> na cultura de Soja .....	69
2.4.3 Variabilidade temporal dos fluxos dos gases .....	76
2.4.4 Emissão Diurna de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> na área de Cerrado nativo .....	77
2.4.5 Análises estatísticas .....	80
2.4.6 Comparação da emissão de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> das Áreas Avaliadas .....	85
2.4.7 Avaliação da Contribuição Nacional nas emissões de N <sub>2</sub> O .....	88
2.4.8 Estimativa da emissão de N <sub>2</sub> O em resíduos de soja .....	89
2.4.9 Estimativa do fator de emissão na cultura de soja (EF1) .....	91
2.4.10 Culturas de mamona e girassol .....	91
<b>2.6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>95</b>
<b>3. ESPECIAÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO NA ATMOSFERA DO CERRADO BAIANO .....</b>	<b>99</b>
3.1. AMÔNIA (NH <sub>3</sub> ) .....	100
3.1.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de Amônia .....	100
3.1.2 Caminho ambiental de NH <sub>3</sub> .....	104
3.1.3 Efeitos diretos e indiretos sobre o meio ambiente .....	106
3.2. ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO <sub>y</sub> ) .....	108
3.2.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) .....	108
3.2.2 Caminho ambiental dos Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) .....	109
3.2.3 Efeitos diretos e indiretos sobre o meio ambiente .....	112
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	113
3.4 METODOLOGIA .....	118
3.4.1 Metodologia amostral para especiação de nitrogênio reativo atmosférico e outros ácidos fortes e sais .....	118
3.4.2 Metodologia amostral para amônia .....	122
3.4.2.1 Preparação dos tubos denuder .....	122
3.4.3 Metodologia amostral para NO <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> .....	123
3.4.4 Metodologia analítica .....	124
3.4.4.1. Determinação dos Ânions por Cromatografia Iônica .....	125
3.4.4.2 Tubos denuder do sistema de termodifusão .....	126
3.4.4.3 Filtros do sistema de termodifusão .....	127
3.4.4.4 Determinação de SO <sub>2</sub> por cromatografia iônica .....	129

3.4.4.5 Determinação de NH <sub>3</sub> em tubo denuder e NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em Membranas do sistema de termodifusão, por Espectrofotometria Molecular UV-Vis .....	131
3.4.4.6 Determinação de NO <sub>2</sub> por Espectrofotometria Molecular UV-Vis .....	134
3.5 ANALISES ESTATÍSTICA .....	136
3.5.1 Igualdade de médias (TUKEY) .....	136
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	136
3.6.1 Fase gasosa e particulada (ácidos, amônia, sais e precursores) .....	136
3.6.2 NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> e seus produtos de transformação .....	142
3.6.3 SO <sub>2</sub> e seus produtos de transformação .....	142
3.6.4 HCl e suas sais .....	148
3.6.4 Partículas <2 μm e sais de amônio na atmosfera .....	150
3.6.5 Ácidos fortes, precursores e amônia .....	152
3.7 ESTUDOS DE ESPÉCIES NITROGENADAS AO REDOR DO MUNDO .....	154
3.8 CONCLUSÕES .....	165
4. ESTUDO SOBRE O MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DO CERRADO BAIANO .....	167
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	167
4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	167
4.2.1 Impactador em cascata tipo Berner .....	167
4.2.2 Metodologia amostral material particulado fraccionado por tamanho .....	169
4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA .....	171
4.3.1 Determinação dos Ânions por Cromatografia Iônica .....	171
4.3.2 Preparo das amostras e curva de calibração .....	172
4.3.3 Determinação de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> por Espectrofotometria Molecular UV-Vis .....	174
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	176
4.4.1 Cloreto .....	187
4.4.2 Nitrato .....	188
4.4.3 Sulfato .....	189
4.4.4 Amônio .....	191
4.5 CONCLUSÕES .....	196
5. DISCUSSÃO .....	198
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	203

APENDICE A. CICLO DE NITROGÊNIO .....	227
APENDICE B. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS Y ESTUDO DA VARIAÇÃO DIURNA DE N <sub>2</sub> O Y CO <sub>2</sub> .....	243
APENDICE C. EMISSÃO DIRETA DE N <sub>2</sub> O A PARTIR DOS RESÍDUOS DE SOJA, MAMONA E GIRASSOL. PARÂMETROS DO IPCC E FATORES DE EMISSÃO .....	198
APENDICE D. FORMULÁRIO DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO .....	268
APENDICE E. FORMULÁRIO DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO TOTAL .....	269
APENDICE F. PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DO ÍON AMÔNIO .....	270
APENDICE G. FORMULÁRIO DE CAMPO SISTEMA DE TERMODIFUSÃO (STRÖHLEIN) .....	272
APENDICE H. METODOLOGIAS DE COLETA E DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA .....	273

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo final energético de óleo diesel no Brasil .....	4
Figura 2. Produção e Exportação de produtos agropecuários.....	5
Figura 3. Potencialidade brasileira para produção de oleaginosas .....	6
Figura 4. Produção de soja por regiões.....	8
Figura 5. Distribuição espacial de produção de oleaginosas no estado da Bahia.....	9
Figura 6. Distribuição espacial das regiões produtoras de soja na Bahia .....	9
Figura 7. Ciclo do Carbono mediado por microrganismos.....	15
Figura 8. Componentes do efluxo de CO <sub>2</sub> em solos de floresta .....	17
Figura 9. Fontes de emissão de Oxido Nitroso .....	19
Figura 10. Relação entre o espaço poroso saturado de água e fluxos de N <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> .....	21
Figura 11. Distribuição vertical de N <sub>2</sub> O no período de 1987 a 1998 .....	24
Figura 12. Caminho ambiental do Oxido Nitroso .....	26
Figura 13. Fases fenológicas da soja.....	31
Figura 14. Precipitação mensal acumulada e temperatura media anual em Luis Eduardo Magalhães .....	43
Figura 15. Fotografia aérea da Fundação Bahia. A: área experimental de soja. B: relicto de Cerrado Nativo .....	44
Figura 16. . Sementes de soja. A: sem inocular. B: inoculada. C: raiz com formação de nódulos.....	45
Figura 17. Temperatura média, umidade relativa e precipitação dos períodos avaliados.....	46
Figura 18. Câmara estática instalada em campo .....	47
Figura 19. Subáreas de estudo na plantação de soja.....	48
Figura 20. Sistema Vacutainer® proposto para conservação de amostras gasosas.....	50
Figura 21. Variação na concentração de padrões de CO <sub>2</sub> (a) e N <sub>2</sub> O (b) ao longo do tempo.....	51
Figura 22. Curvas analíticas de calibração: (a)CO <sub>2</sub> (b)N <sub>2</sub> O.....	54
Figura 23. Vista geral dos cromatogramas dos padrões (a) CO <sub>2</sub> (b) N <sub>2</sub> O .....	56
Figura 24. Amostragem na cultura de soja em período pré-plantio .....	70
Figura 25. Amostragem na cultura de soja em período plantio.....	71
Figura 26. Amostragem na cultura de soja em período pré-colheita.....	72
Figura 27. Amostragem na cultura de soja em período pós-colheita .....	73
Figura 28. Fluxos de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> , e temperaturas registradas no estudo de variabilidade diurna na cultura de soja (a)pré-plantio (b) plantio .....	74
Figura 29. Fluxos de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> , e temperaturas registradas no estudo de variabilidade diurna na cultura de soja (a)colheita (b) pós- colheita.....	75
Figura 30. Amostragem na área de Cerrado época seca .....	77
Figura 31. Amostragem na área de Cerrado época chuvosa.....	78
Figura 32. Fluxos de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> , e temperaturas registradas no estudo de variabilidade diurna na área de Cerrado nativo, nas épocas de chuva e seca. ....	79
Figura 33. Correlação dos fluxos de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> com as temperaturas ambiente e do solo.....	83
Figura 34. Correlação dos fluxo de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> com o %EPPA.....	84
Figura 35. Correlação entre os fluxos de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> nas áreas a) soja: pré-plantio, plantio, pré-colheita, pós-colheita b) cerrado: época chuvosa e seca.....	85
Figura 36. Comparação das emissões de (a) N <sub>2</sub> O e (b)CO <sub>2</sub> nos diferentes períodos avaliados.....	86
Figura 37. Comparação das médias dos fluxos de (a) N <sub>2</sub> O e (b)CO <sub>2</sub> nas áreas avaliadas .....	88

Figura 38. Estimacão das emissões de amônia por atividade antrópica .....	100
Figura 39. Relaco $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ em funo do pH. ....	102
Figura 40. Caminho ambiental de $\text{NH}_3$ e $\text{NO}_x$ . ....	105
Figura 41. Contribuio estimada de $\text{NH}_3$ , $\text{NO}_x$ , $\text{SO}_2$ e material particulado em Europa (2020). ....	107
Figura 42. Fontes de emissão de $\text{NO}_x$ .....	108
Figura 43. Principais reaces de $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ e $\text{HNO}_3$ na atmosfera.....	110
Figura 44. Principais mecanismos sinóticos de influência nos regimes de vento na Bahia .....	113
Figura 45. Vetor vento médio  superfície no Nordeste do Brasil, nos meses de (a) enero-março, (b) abril-junho, (c) julho-setembro, (d) outubro- dezembro.....	115
Figura 46. Localizao espacial da Fundao Bahia (A) e do Polo Industrial de Barreiras (B).. ....	116
Figura 47. Complexo Industrial de Barreiras .....	116
Figura 48. Detalhe da localizao dos pontos de estudo: (C) Cerrado nativo. (S) Soja.....	117
Figura 49. reas de estudo: (a)Soja (b) Cerrado nativo .....	118
Figura 50. Esquema do sistema de termodifusão (Strlhein), utilizado para amostragem de ar. ....	119
Figura 51. Montagem do esquema de amostragem de ar no cerrado baiano ....	121
Figura 52. Esquema de amostrador passivo .....	123
Figura 53. Cromatografo iônico utilizado .....	125
Figura 54. Vista geral dos cromatogramas de padrões $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ . ....	128
Figura 55. Curva analítica de calibrao para determinao de $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ .....	129
Figura 56. Curva analítica de calibrao para determinao de $\text{SO}_4^{2-}$ por cromatografia iônica. ....	130
Figura 57 Curva de calibrao típica para determinao de amônio.....	133
Figura 58. Sequência de reaces no método de Griess.....	134
Figura 59. Curva de calibrao para determinao de $\text{NO}_2^-$ por espectrofotometria molecular UV-Vis. ....	135
Figura 60. Distribuo percentual de $\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2$ e de seus produtos de transformao ( $\text{HNO}_3$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3$ e outros $\text{NO}_3^-$ <2 m). rea de Soja: (a) período de chuva, (b) período seco. Cerrado nativo: (c) período de chuva, (d) período seco.....	142
Figura 61. Comparao das médias dos fluxos de (a) $\text{HNO}_3$ , (b) $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , (c) $\text{NO}_2$ e (d) $\text{NH}_3$ . ....	145
Figura 62. Distribuo percentual de $\text{SO}_2$ e produtos de sua transformao ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ e outros $\text{SO}_4^{2-}$ <2 m). rea de Soja: (a) período de chuva, (b) período seco. Cerrado nativo: (c) período de chuva, (d) período seco.....	146
Figura 63.Comparao das médias dos fluxos de (a) $\text{H}_2\text{SO}_4$ e (b) $\text{SO}_2$ .....	192
Figura 64. Distribuo percentual de $\text{HCl}$ e seus sais ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ e outros cloretos <2 m). rea de Soja: (a) período de chuva, (b) período seco. Cerrado nativo: (c) período de chuva, (d) período seco .....	194
Figura 65. Comparao das médias dos fluxos de (a) $\text{HCl}$ e (b) $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	150
Figura 66. Concentrao de partículas <2 m e sais de amônio na atmosfera ...	151
Figura 67. Concentrao de ácidos fortes, precursores e amônia em área de soja em período de chuva (dezembro 2010), período seco (abril 2011) e respectivas rosas dos ventos.....	152
Figura 68. Concentrao de ácidos fortes, precursores e amônia em Cerrado nativo em período seco (abril 2011), período de chuva (janeiro 2012). ....	154
Figura 69. Concentrao atmosférica (nmol m-3) de ácidos fortes, precursores e amônia no mundo .....	164

Figura 70. Impactador em cascata Berner.....	168
Figura 71. Montagem do esquema de amostragem de ar no cerrado baiano. ....	170
Figura 72. Cromatografo iônico utilizado .....	171
Figura 73. Vista geral dos cromatogramas de padrões Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	173
Figura 74. Curva analítica de calibração para determinação de Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	173
Figura 75. Curva de calibração típica para determinação de amônio.....	175
Figura 76. Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Bahiano. Área de soja - época de chuva .....	184
Figura 77. Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Bahiano. Área de soja - época seca .....	185
Figura 78. Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Bahiano.....	186
Figura 79. Distribuição de tamanho do Cloreto no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano .....	188
Figura 80. Distribuição de tamanho do Nitrato no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano.....	189
Figura 81. Distribuição de tamanho do Sulfato no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano .....	190
Figura 82. Distribuição de tamanho do Amônio no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano. ....	191
Figura 83. Valores médios ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos principais íons inorgânicos no aerossol atmosférico em diferentes áreas .....	262
Figura 84. Ciclo do Nitrogênio .....	202
Figura 85. Formação de nódulo por simbiose rizóbio – planta .....	204
Figura 86. Espécies químicas relacionadas com o ciclo do nitrogênio, mudanças no estado de oxidação e estabilidade .....	205
Figura 87. Fixação de Nitrogênio em plantas não simbióticas (A) e simbióticas (leguminosas) (B). ....	207
Figura 88. Esquema de transformações no ciclo do Nitrogênio. ....	208
Figura 89. Consumo global de fertilizante nitrogenado nos últimos 39 anos.....	209

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características de algumas culturas oleaginosas.....	7
Tabela 2. Concentração global de gases efeito estufa antropogênicos.....	11
Tabela 3. Níveis de ação de controle para as principais pragas de soja.....	31
Tabela 4. Propriedades químicas, granulométricas e hidrodinâmicas do Latossolo Vermelho (0 a 20 cm de profundidade) nas áreas de estudo.....	42
Tabela 5. Áreas dos picos CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O da calibração analítica e coeficientes de determinação .....	55
Tabela 6. Resultado do teste de repetibilidade e reprodutibilidade.....	57
Tabela 7. Equações e parâmetros para a determinação do limite de detecção do método analítico para N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> .....	59
Tabela 8. Características físico-químicas do solo avaliadas nas áreas sob estudo .....	63
Tabela 9. Associação linear de Pearson. ....	64
Tabela 10. Características físico-químicas do solo das áreas em estudo.....	66
Tabela 11. Emissão de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> na cultura de soja .....	76
Tabela 12. Emissão de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> no Cerrado nativo.....	80
Tabela 13. Análises estatísticas na cultura de soja, emissão de N <sub>2</sub> O.....	81
Tabela 14. Análises estatísticas na cultura de soja, emissão de CO <sub>2</sub> .....	81
Tabela 15. Análises estatísticas na área do Cerrado (N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> ).....	82
Tabela 16. Comparação das médias dos fluxos nas áreas avaliadas (Tukey). ....	87
Tabela 17. Estimativa da emissão de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> -equivalentes.....	89
Tabela 18. Emissão direta de N <sub>2</sub> O das culturas oleaginosas avaliadas .....	92
Tabela 19. Relação das emissões de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> de acordo com o uso e tipo de solo. ....	93
Tabela 20. Preparação dos tubos denuder .....	122
Tabela 21. Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção e quantificação (µg m <sup>-3</sup> ).....	124
Tabela 22. Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração e amostras extraídas do tubo denuder para análise de Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , por cromatografia iônica. ....	127
Tabela 23. Preparação de padrões da curva analítica de calibração e amostras de filtros para análise de Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , por cromatografia iônica. ....	128
Tabela 24. Preparação de padrões da curva analítica de calibração e amostras dos amostradores passivos para determinação de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , por cromatografia iônica. ....	130
Tabela 25. Preparação de padrões e amostras para análise de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> por espectrofotometria molecular UV-VIS.....	132
Tabela 26. Preparo de padrões e amostras extraídas dos amostradores passivos para análise de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> por espectrofotometria molecular UV-VIS.....	135
Tabela 27. Concentração em nmol m <sup>-3</sup> de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano. Período de chuva, dezembro 2010, Soja.....	138
Tabela 28. Concentração em nmol m <sup>-3</sup> de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano. Período seco, maio 2011, Soja.....	139
Tabela 29. Concentração em nmol m <sup>-3</sup> de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano. Período seco, maio 2011, Cerrado Nativo.....	140

<b>Tabela 30. Concentração em <math>\text{nmol m}^{-3}</math> de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano.</b>	
<b>Período de chuva, janeiro 2012, Cerrado Nativo.....</b>	<b>141</b>
<b>Tabela 31. Concentração atmosférica (<math>\text{nmol m}^{-3}</math>) de ácidos fortes, precursores e amônia em vários locais no mundo.....</b>	<b>160</b>
<b>Tabela 32. Preparo de padrões da curva analítica de calibração e amostras de filtros para análise de <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{NO}_3^-</math> e <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, por cromatografia iônica.....</b>	<b>172</b>
<b>Tabela 33. Preparo de padrões e amostras para análise de <math>\text{NH}_4^+</math> por espectrofotometria molecular UV-VIS.....</b>	<b>174</b>
<b>Tabela 34. Concentração <math>\text{ng m}^{-3}</math> (<math>\text{nmol m}^{-3}</math>), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área de soja - época de chuva.....</b>	<b>177</b>
<b>Tabela 35. Concentração <math>\text{ng m}^{-3}</math> (<math>\text{nmol m}^{-3}</math>), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área de soja - época seca. ....</b>	<b>179</b>
<b>Tabela 36. Concentração <math>\text{ng m}^{-3}</math> (<math>\text{nmol m}^{-3}</math>), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área de soja - época seca. ....</b>	<b>180</b>
<b>Tabela 37. Concentração <math>\text{ng m}^{-3}</math> (<math>\text{nmol m}^{-3}</math>), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área natural - época seca.....</b>	<b>181</b>
<b>Tabela 38. Concentração (<math>\text{mg m}^{-3}</math>), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área natural - época de chuva. ....</b>	<b>182</b>
<b>Tabela 40. Valores médios (<math>\text{mg m}^{-3}</math>), dos principais íons inorgânicos no aerossol atmosférico em vários locais no mundo. ....</b>	<b>192</b>
<b>Tabela 41. Espécies de Nitrogênio reativo (Nr).....</b>	<b>199</b>
<b>Tabela 42. Composição média do ambiente no solo superficial (20cm) e na atmosfera livre .....</b>	<b>200</b>
<b>Tabela 43. Relação das técnicas utilizadas na determinação de <math>\text{NH}_3</math>.....</b>	<b>200</b>

## ABSTRACT

Tropical savannas have been suffering of many changes mainly by human activities, almost one-fifth of the world's populations live in these regions. Agricultural intensification, over-grazing, and changes in fire regimes affect this ecosystem. Brazil is among the world leaders in biofuel production and soybean is the main source. The Brazilian savannas or Cerrado, cover an area of 158 million hectares, of which 4.6 % had been replaced by extensive plantations of soybean.

Presently savannas are experiencing increments in anthropogenic nitrogen deposition, but there is few information about fixation rates and nitrogen losses from this ecosystem. The objective of this study was identify the changes coming from the substitution of natural forest in Cerrado by soybean plantations and how it affects soils emissions of N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, and the atmospheric composition of inorganic reactive nitrogen, as indicator of losses and soil fixation

This study was carried out at Bahia Foundation – Brazil, in a Yellow-Red Latossol (Oxisol). Measurements were made at five different stages of planting cycle as well as in a nearby area covered with original savanna forest, both in wet and dry seasons, during the periods: (Dec16-21/2010), (May 04-09/2011) and (Jan18-22/2012).

N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> emitted from the soil were collected using static chambers, differencing the plantation's emission per line and interline. Samples were analyzed by gas chromatography with electron capture detection (GC-DCE). Volatile and semi-volatile nitrogen reactive species with NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, were sampling using a thermodifussion system, covered with NaF and linked to a particle collector. NH<sub>3</sub> was collected using diffusion tubes covered with citric acid. Passive samplers were used to collect NO<sub>2</sub>. The analytical methods were: ion chromatography to NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, molecular spectroscopy – indophenol blue reaction to NH<sub>3</sub> (λ=630 nm), and Griess-Saltzman reaction to NO<sub>2</sub> (λ=540 nm). Chlorhydric acid, sulfuric acid and their salts were collected with thermodifussion system and analyzed with the same technique as nitrate.

The weighted average N<sub>2</sub>O flux found in cerrado forest was 1.70 times higher than soybean area, with 178.13 KgCO<sub>2</sub>-eq e 299.75 KgCO<sub>2</sub>-eq respectively. This result is probably due to inoculation with *Bradyrhizobium japonicum*, The weighted average CO<sub>2</sub> flux in soybean area was 33.42% higher than in cerrado in natura (11.8 x 10<sup>3</sup> Kg CO<sub>2</sub> ha<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup>).

The replacement of cerrado in natura by soybean shows an increment in nitrogen reactive species, strong acids in the near soil atmosphere during the wet season but mainly during dry season (HCl 2.7 times; HNO<sub>3</sub> 1.6 times; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4.1times) and NH<sub>3</sub> two times, it shows soil acidification.

**Key words:** biofuel, greenhouse efect, climatic change, nitrogen cycle, agriculture, atmosphere.

## RESUMO

As savanas tropicais vêm apresentando diversas alterações devido a atividades antrópicas, pelo menos um quinto da população do mundo mora nesta região. Entre as atividades a intensificação agrícola, pastagem e queimadas são as que mais afetam este ecossistema. O Brasil se encontra entre os líderes mundiais na produção de biocombustível, sendo a principal matéria prima a soja. A savana brasileira conhecida como Cerrado, abrange uma área de 158 milhões de hectares, dos quais 4,6% já foi substituída por plantações extensivas de soja.

Atualmente as savanas experimentam aumentos na deposição antrópica de nitrogênio, no entanto as informações sobre as taxas de fixação e as perdas de Nr para a atmosfera neste ecossistema são escassas. Este trabalho teve como objetivo identificar as mudanças decorrentes da substituição da floresta de cerrado por plantação de soja nas emissões solo-atmosfera de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> e na composição atmosférica dos compostos reativos inorgânicos do nitrogênio, como indicativo de perdas e fixação no solo de Nr inorgânico.

Este estudo foi conduzido na Fundação Bahia em Latossolo Amarelo-Vermelho durante cinco diferentes estádios do ciclo da plantação assim como em área de floresta de cerrado nativo, em período de chuva e seco: (Dez16-21/2010), (Maio 04-09/2011) e (Jan18-22/2012).

Na determinação dos fluxos de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> solo-atmosfera foram utilizadas câmaras estáticas, distinguindo-se as emissões nas fileiras e nas entrelinhas no caso das plantações. As amostras foram analisadas por Cromatografia de Gases com Detector de Captura de Elétrons (GC-DCE). A amostragem de espécies de nitrogênio reativo voláteis e semi-voláteis contendo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi realizada mediante um sistema de termodifusão recobertos com NaF e acoplados a um coletor de partículas. A Amônia foi coletada em tubos de difusão recobertos com ácido cítrico. Foram utilizados amostradores passivos na coleta de NO<sub>2</sub>. As técnicas analíticas utilizadas para a determinação das espécies foram: cromatografia iônica para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, espectroscopia molecular pelo método do indofenol para NH<sub>3</sub> (λ=630 nm) e Griess-Saltzman para NO<sub>2</sub> (λ=540 nm). Ácido clorídrico e sulfúrico e seus sais foram também coletados de forma especiada no sistema de termodifusão e analisadas de forma semelhante ao nitrato.

O fluxo médio no cerrado *in natura* foi 1,70 vezes maior que na área de soja, o que representa 178,13 e 299,75 kgCO<sub>2</sub>-equivalente respectivamente. É provável que esse fato se deva à substituição do uso de fertilizantes nitrogenados por sementes previamente inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*. O fluxo médio de CO<sub>2</sub> em soja foi 33,42% maior que no cerrado *in natura* (11,8 x 10<sup>3</sup> kg CO<sub>2</sub> ha<sup>-2</sup>ano<sup>-1</sup>).

A substituição da floresta original por atividades agrícolas resulta no incremento dos níveis das espécies de nitrogênio reativo no ar. Essas perdas são maiores na estação seca do que na estação úmida. (HCl 2.7 vezes; HNO<sub>3</sub> 1.6 vezes; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4.1vezes) e NH<sub>3</sub> dos vezes, indicando aumento da acidificação do solo por deposição seca.

**Palavras chave:** agrodiesel, efeito estufa, mudança climática, ciclo de nitrogênio, produção agrícola, atmosfera.

## PREFÁCIO

A motivação inicial deste estudo foi medir as mudanças nos fluxos de  $N_2O$  ao substituir a cobertura vegetal natural do cerrado por plantação de soja, no contexto da afirmação realizada pelo Paul Crutzen, que mostra como desvantagem da produção de agrobiodiesel o aumento de gases estufa pela contribuição de  $N_2O$  (Crutzen et al, 2008). Devido ao Brasil ser o segundo líder mundial na produção de biodiesel utilizando como matéria prima a soja, com aporte de 3,3 bilhões de litros, foi importante estabelecer a contribuição real em termos de emissão de  $N_2O$  (REN21, 2015).

O primeiro trabalho que realizei foi no Recôncavo Baiano, apoiando a dissertação de um aluno do LAQUAM na determinação da emissão de  $N_2O$  em paralelo com as oleaginosas girassol e mamona, em cultura familiar de aipim e em floresta original de Mata Atlântica. As três agriculturas apresentaram fluxos mais baixos de  $N_2O$  do que na floresta (GUARÍN, 2010).

Estes resultados poderiam apoiar a afirmação que o biodiesel não contribui significativamente nas emissões de  $N_2O$  e que a preocupação de Crutzen no caso brasileiro era infundada. No entanto gerar uma conclusão deste tipo representava uma grande responsabilidade já que poderia ser mal interpretada, no sentido que substituir florestas por áreas agrícolas não afetava a emissão de gases estufa, como se fosse o único aspecto a ser considerado. Por este motivo foi amplado o escopo deste estudo incluindo medidas de  $CO_2$ , ácidos fortes e de  $NH_3$  que por deposição seca ocasionam acidificação do solo e fontes de água, assim como redução da biodiversidade.

Neste estudo se estabeleceu um trabalho em paralelo com um área de soja que foi preparada por primeira vez exclusivamente para este trabalho e a floresta nativa do cerrado, sob as mesmas condições de solo e meteorológicas. Até o momento todos os trabalhos consultados na literatura de medidas de emissão de  $N_2O$  e  $CO_2$  foram realizados em culturas ou florestas em forma individual. Desta forma este estudo em paralelo no bioma do cerrado é o primeiro no gênero, incluindo medidas de espécies

químicas inorgânicas do nitrogênio na atmosfera, para verificar a possível contribuição na acidificação do solo.

O programa de biodiesel é vantajoso para a mudança climática quanto ao  $N_2O$ , no que corresponde a Mata Atlântica e Cerrado, já que este tipo de florestas emitem mais  $N_2O$  do solo do que as agrícolas de oleaginosas avaliadas. No entanto as medidas de  $CO_2$  mostraram um resultado inverso, sendo os fluxos na floresta menores do que os do campo de soja, assim pode se concluir que a substituição de floresta de cerrado por cultura de soja aumenta as emissões de gases estufa.

Foi encontrada uma maior concentração de ácidos fortes e de  $NH_3$  na atmosfera da cultura de soja do que na floresta do cerrado, indicando que a substituição de floresta favorece a acidificação do solo.

O presente trabalho apresenta os seguintes tópicos:

1. Favorecimento para a mudança de clima em termos de emissão de solo de  $N_2O$  da substituição da floresta original de cerrado por soja.
2. Desfavorecimento para a mudança de clima em termos de emissão de solo de  $CO_2$  da substituição da floresta original de cerrado por soja.
3. Incremento dos níveis de espécies de nitrogênio reativo no ar quando se substitui a floresta por soja, indicando perdas da fertilização do solo e acidificação.
4. Como contribuição, se mostra que os fatores de emissão do IPCC utilizados nos inventários de emissões dos gases estufa no Brasil não correspondem com o impacto real, pelo menos no caso das oleaginosas mamona, girassol e soja.

## 1. INTRODUÇÃO

O ciclo global do nitrogênio representa um dos mais importantes ciclos de nutrientes que sustenta a vida na terra. Atualmente, o homem adiciona 150% mais nitrogênio do que o envolvido em processos naturais, por meio da combinação da agricultura e o uso de combustível fóssil. Existe uma interação clara das atividades antrópicas e o clima, como descrito pelo IPCC (2014).

A agricultura constitui-se como a principal causa de alteração no ciclo do nitrogênio, contribuindo com 75% das emissões antrópicas (3-8 Tg N ano<sup>-1</sup>). Quando o solo passa a ser cultivado, sofre degradação em suas características físicas, químicas e biológicas, alterando os ciclos biogeoquímicos naturais com a consequente emissão de compostos químicos à atmosfera e às fontes de água próximas.

Atualmente, existem duas técnicas para o preparo do solo: o plantio convencional (PC) e o plantio direto (PD). O PC utiliza as técnicas tradicionais de preparo do solo e exige que a terra seja arada e gradeada para efetuar o plantio. No PD, a palha e demais restos são deixados na superfície do solo se o revolvimento não é realizado entre a colheita e o plantio do cultivo seguinte. As operações que geram maior compactação do solo (aragem e gradagem) são eliminadas, portanto oferecem mais vantagens em termos de controle de erosão, aumento de matéria orgânica, redução das perdas de água, aumento da atividade biológica e sequestro de carbono no solo, entre outras. Esta técnica foi adotada no Brasil na década de 1970, ajudando na diminuição das perdas do solo devido à erosão ocasionada pelas fortes chuvas características das regiões tropicais (ZOTARELLI, 2008; NETO *et al.*, 2009).

A alteração no ciclo do Nitrogênio tem sido atribuída a diversos fatores, incluindo mudanças no uso do solo, incremento no uso de fertilizantes e incremento das atividades pecuárias (MOSIER *et al.*, 2002; GALLOWAY *et al.*, 2004). Os fertilizantes sintéticos são formas quimicamente reativas que aumentam a produtividade agrícola, no entanto, devido ao seu uso ineficiente, parte do nitrogênio sofre perdas para o meio

ambiente. Anualmente, estima-se que existem perdas globais para a atmosfera na forma de  $\text{N}_2\text{O}$  (1,2%),  $\text{NO}$  (0,8%) e  $\text{NH}_3$  (14,4%), tendo como origem a aplicação de fertilizantes sintéticos ao solo (PEOPLES et al., 2004).

O nitrogênio apresenta reações sequenciais de tal forma que um átomo desse elemento pode ter vários efeitos em diversos compartimentos ambientais, depois de ser convertido da forma não reativa em reativa; este processo se denomina a cascata do nitrogênio (GALLOWAY et al., 2003). Em regiões agrícolas e áreas nativas florestais, também devem ser consideradas as emissões provenientes de fontes próximas que podem afetar o equilíbrio local. Entre as principais emissões se encontram o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ),  $\text{CO}$ , hidrocarbonetos, amônia, compostos reduzidos de enxofre, material particulado etc., os quais podem se transformar na atmosfera em outros gases e/ou partículas por processos químicos ou físicos (BASHKIN, 2003).

Esses compostos são os maiores contribuintes para o *smog* fotoquímico, poluição do ar, acidificação de ecossistemas, eutrofização dos corpos de água e aquecimento global. Nos ecossistemas, o *smog* pode danificar produções agrícolas e florestais e a acidificação causa múltiplas mudanças ecológicas tanto em ecossistemas terrestres quanto aquáticos. Estas mudanças podem afetar a biodiversidade, favorecer o desenvolvimento de espécies exóticas invasivas e danificar a base econômica dos sistemas ambientais (BASHKIN, 2003).

Algumas regiões do mundo apresentam desequilíbrios preocupantes na deposição de nitrogênio reativo. Na África subsaariana, a deficiência de nutrientes do solo é o principal limitante para a produção de alimentos, causando a prevalência da má nutrição (SANCHEZ; SWAMINATHAN, 2005). Por outro lado, existem regiões cuja deposição de  $\text{N}$  excede  $30 \text{ kg ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ , causando problemas ambientais como acidificação e ocasionando a perda de cátions, eutrofização dos estuários e poluição das águas subterrâneas (MATSON; HARRIS, 1995; ZHENG et al., 2002; TOWNSEND et al., 2003).

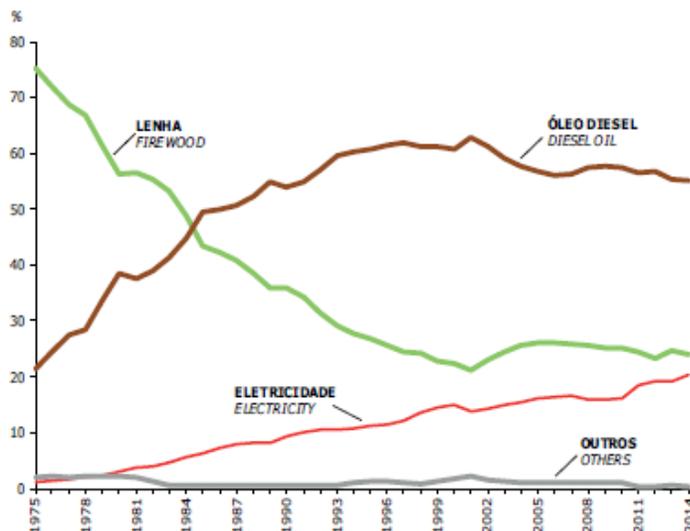
O impacto ocasionado pelo nitrogênio reativo de fontes antrópicas está longe de diminuir. Projeta-se um incremento substancial de deposição de nitrogênio nas regiões tropicais em desenvolvimento, como o sudeste de Ásia e América Latina. Estima-se que, para o ano 2050, algumas regiões apresentem deposição de até 50 kg N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, 100 vezes maior do que a deposição em condições naturais (GALLOWAY *et al.*, 2008).

Dentre as sub-regiões de alto impacto encontra-se o bioma do cerrado que cobre grandes áreas em América do Sul, América Central, África, Austrália e Índia. O cerrado é uma das áreas onde a deposição de nitrogênio reativo (Nr) mais aumenta. Aproximadamente um quinto da população mundial mora nesta sub-região. Na América do Sul, existem duas grandes áreas - uma ao norte e outra ao sul do equador -, sendo a região do cerrado brasileiro a principal ao sul do equador, com uma cobertura aproximada de 2 milhões km<sup>2</sup> (SOLBRIG *et al.*, 2012). Atualmente, o cerrado brasileiro vem sofrendo transformações no uso do solo pela implantação de grandes extensões de monocultura de oleaginosas, parte delas para produção de biodiesel.

## 1.1 O BIODIESEL NO BRASIL

O consumo de energia primária no Brasil apresentou grande crescimento ao longo da década de 70, de acordo com a série histórica encontrada nos relatórios do Balanço Energético Nacional (BEN). No ano de 2014, o consumo final energético de óleo diesel foi de 58% (MME, 2015) (Figura 1).

**Figura 1** – Consumo final energético de óleo diesel no Brasil



Fonte: MME (2015)

Na atualidade mundial, estão surgindo novos sistemas energéticos altamente eficientes, baseados em recursos renováveis. Existe grande expectativa de que a biomassa de origem agrícola, florestal e marinha tenha um papel importante na transição da economia do petróleo a uma bioeconomia (JENSEN, 2012). No Brasil se encontram vários programas que visam incorporar o uso de novos sistemas energéticos, como o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), o qual tem como objetivo implementar de modo sustentável, técnico e econômico a produção e uso do biodiesel no país.

De acordo com o *ranking* brasileiro de produção e exportação de produtos agropecuários, o Brasil é um dos principais produtores e fornecedores de produtos agropecuários do mundo, sendo que a soja ocupou um dos primeiros lugares entre os anos 2013 e 2014 (Figura 2).

**Figura 2** - Produção e Exportação de produtos agropecuários



Fonte: Adaptado de MAPA (2010, apud USDA, 2015)

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira a partir da lei de nº 11.097, de 2005, na qual se estabelece que o biodiesel seja:

“biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. (BRASIL, 2005)

A Lei 11.097 estabelece percentuais de mistura do biodiesel ao diesel comercializado. Assim, foi determinado que o uso de B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel) seria opcional de 2005 a 2007. O percentual de biodiesel (B100) adicionado ao óleo diesel A (puro), desde janeiro de 2008, foi de 2% e, atualmente, é de 7%, desde 11/2014 (ANP, 2015).

A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende de fatores geográficos. O potencial de cada região varia com base nas indicações para o plantio encontradas no zoneamento agrícola de risco climático. Na Figura 3, se observam as regiões brasileiras de produção das principais oleaginosas, com base em indicações realizadas pelo MAPA, considerando que as condições edafoclimáticas brasileiras são heterogêneas (SEBRAE, 2007).

**Figura 3** - Potencialidade brasileira para produção de oleaginosas



Fonte: SEBRAE (2007)

O complexo agroindustrial da soja no Brasil envolve a constante incorporação de novas técnicas e o surgimento de novas variedades resistentes às principais doenças e pragas, que resultam em maior potencial de produção (MARION, 2004). Desde sua criação, no ano 2005, o PNPB busca incentivar o plantio de oleaginosas na agricultura familiar com o intuito de gerar inclusão social e desenvolvimento regional, com o uso de diversas oleaginosas (Tabela 1).

**Tabela 1** - Características de algumas culturas oleaginosas

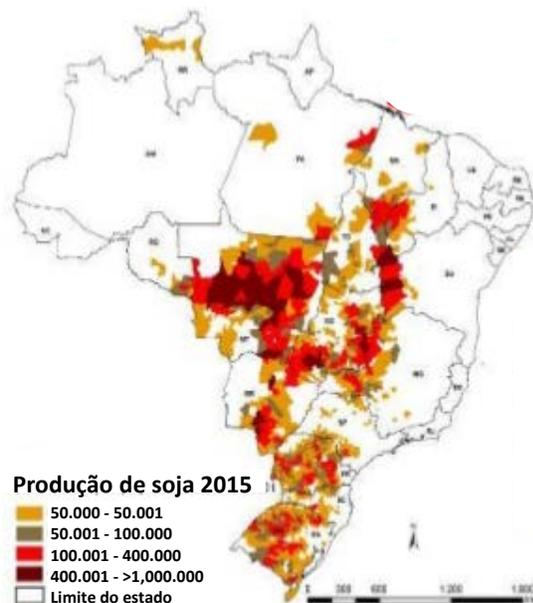
<b>Espécie</b>	<b>Origem do óleo</b>	<b>Teor de óleo aprox. (% m/m)</b>	<b>Produtividade aprox. (kg ha<sup>-1</sup>)</b>	<b>Produção de óleo (lt<sup>-1</sup>)</b>
Algodão	Caroço	48	1500	270
Amendoim	Grão	39	1800	702
Babaçu	Amêndoa	6	12000	720
Canola	Grão	38	1800	684
Dendê	Amêndoa	20	15000	2000
Gergelim	Grão	39	1000	390
Girassol	Grão	42	1600	672
Mamona	Grão	48	1500	720
Pinhão manso	Grão	50	8000	1000
Soja	Grão	18	2200	396

Fonte: Cadernos NAE (2005); SEAGRI (2006); PORTELA (2010)

De acordo com a Associação Nacional do Petróleo (ANP), no ano 2015, 82% do biodiesel produzido no Brasil teve como fonte a soja. A nível mundial, o destaque econômico da soja começou a partir da Segunda Guerra Mundial, devido ao seu papel importante socioeconômico com o aumento da população e à necessidade de obter óleo e proteína de forma mais rápida e econômica. De acordo com a Embrapa (2007), a soja - planta de origem asiática - foi introduzida no Brasil pelo professor Gustavo Dutra da Escola de Agronomia da Bahia, trazida dos Estados Unidos.

A soja (*Glycine max*) é considerada a espécie que melhor se desenvolve em temperatura ambiente, entre 20-30°C. Entre os fatores determinantes para o desenvolvimento e crescimento da planta se encontra o fotoperíodo, que resulta em um aumento da área foliar e maior interceptação da radiação solar, o que implica aumento na eficiência fotossintética (CÂMARA, 1991; EMBRAPA SOJA, 2007).

**Figura 4** - Produção de soja por regiões



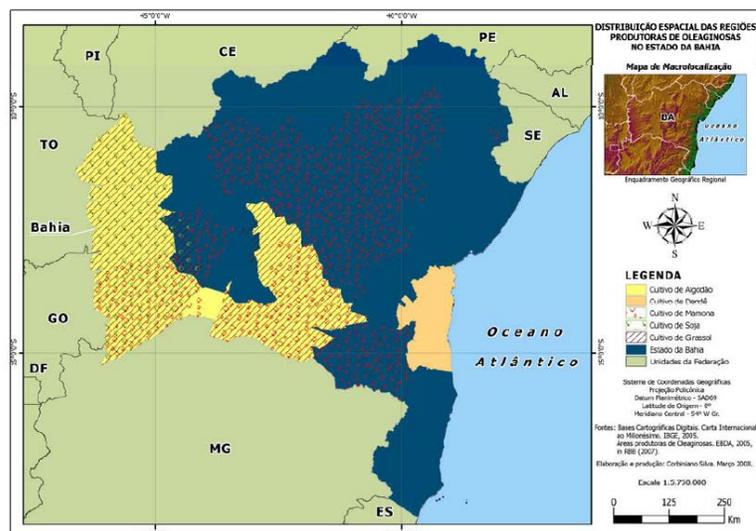
Fonte: CONAB (2015)

A produção de soja no Brasil se concentra principalmente em regiões como o Centro-Oeste e Sul (Figura 4). A região Nordeste ocupa o terceiro lugar em área ocupada e tem um histórico de aumento gradual na produção de soja (CONAB, 2015).

## 1.2 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

No Estado da Bahia, o programa de biodiesel tem como objetivo produzir combustível proveniente de matéria-prima 100% renovável, como parte do programa de matriz energética estadual, ampliando a produção e processamento de oleaginosas no estado e incentivando a implantação de usinas de biodiesel. A figura 5 mostra as áreas de produção de oleaginosas no estado baiano (AVZARADEL, 2008).

**Figura 5** - Distribuição espacial de produção de oleaginosas no estado da Bahia



Fonte: Avzaradel (2008)

O Oeste da Bahia está conformado por duas áreas bem definidas: Vale e Cerrado. A região do Cerrado é a principal produtora agrícola do Estado, que responde por 100% da produção de soja estadual. A figura 6 mostra os municípios do cerrado baiano produtoras de soja (EBDA, 2005).

**Figura 6** - Distribuição espacial das regiões produtoras de soja na Bahia



Fonte: EBDA (2005)

As características próprias da região - tais como quantidade total de chuvas, energia solar abundante, clima, topografia e solos profundos de boa drenagem que favorecem a mecanização - levam a produtividade de soja a 56 sacas por hectare, a mais alta registrada no Brasil até o momento (LEDRU, 1993; AIBA, 2011).

Devido à expansão na fronteira agrícola na região do cerrado, a qualidade do ar vem sendo modificada. Existem alguns estudos na região do cerrado de emissão solo-atmosfera de gases estufa de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O solo. Vários destes estudos têm abordado as modificações no ciclo de nitrogênio do componente ambiental solo-água. No entanto, este constitui o primeiro estudo no Brasil abordando o componente atmosférico do ciclo do nitrogênio no cerrado baiano.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Objetivo Geral

Identificar as mudanças decorrentes da substituição da floresta de cerrado por plantação de soja nas emissões solo – atmosfera de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> e na composição atmosférica dos compostos reativos inorgânicos do nitrogênio como indicativo de perdas e fixação no solo de nitrogênio reativo inorgânico.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

1. Estimar o impacto ambiental derivado do uso do solo, determinando as emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O na interface solo-atmosfera, em área agrícola destinada à produção de soja e em área de Cerrado nativo.
2. Implantar e aperfeiçoar uma metodologia analítica para a determinação das emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O.
3. Estimar o impacto das composições de nitrogênio reativo inorgânico e compostos inorgânicos associados, nas fases gasosa e particulada na interface solo-atmosfera, no cerrado nativo e substituído por cultura de soja.

## 2. EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO (N<sub>2</sub>O) E DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>) DO SOLO EM CULTURA DE SOJA NO OESTE BAIANO

### 2.1 GASES EFEITO ESTUFA (CO<sub>2</sub> E N<sub>2</sub>O) EMITIDOS NA INTERFACE SOLO-ATMOSFERA

O aumento das concentrações de Gases de Efeito Estufa (GEE) de origem antrópica, iniciado na Revolução Industrial, tem sido apontado como o principal agente das mudanças climáticas. As concentrações dos três principais GEEs, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O aumentaram aproximadamente 143%, 254% e 121% respectivamente, entre 1750 e 2014 (WMO, 2015). Os níveis de CO<sub>2</sub>, que se mantiveram durante milênios na faixa de 270 ppm, passaram para 370 ppm nos últimos 150 anos e continuam crescendo a uma taxa anual de 0,5% (LAL, 2004).

As evidências científicas apontam que, caso a concentração de CO<sub>2</sub> continue crescendo às taxas atuais, a temperatura média da terra poderá aumentar aproximadamente 6°C até 2100. Estes efeitos são ainda mais perigosos e de difícil controle, uma vez que o tempo de permanência do CO<sub>2</sub> na atmosfera é alto (de 50 a 200 anos). É preciso considerar que as emissões atuais surtirão efeito ao longo dos próximos séculos (XIAOFENG et al., 2008).

**Tabela 2** - Concentração global de gases efeito estufa antropogênicos.

<b>Espécie</b>	<b>Concentração média 2014</b>	<b>Aumento com relação a 1750</b>
CO <sub>2</sub> (ppm)	397,7 ± 0,1	143%
CH <sub>4</sub> (ppb)	1833 ± 1	254%
N <sub>2</sub> O (ppb)	327,1 ± 0,1	121%

Fonte: WMO (2015)

No ano 2014, a concentração global de N<sub>2</sub>O foi de 327,1 ppb, incrementando cerca de 121% desde o ano 1750, devido principalmente às atividades agrícolas (WMO, 2015), conforme aponta a Tabela 2.

### 2.1.1 Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

Existem quatro reservatórios principais para o armazenamento de carbono (C). O principal reservatório é o geológico (90.000.000 Pg)<sup>1</sup>, seguido pelo compartimento oceânico (38.000 Pg), pelo reservatório terrestre (solo: 2.500 Pg, biomassa vegetal: 550 Pg) e, finalmente, a atmosfera (750 Pg) (COPPOCK et al., 2004).

O reservatório terrestre é o termo utilizado para descrever o carbono armazenado em ecossistemas terrestres composto por biomassa em decomposição, sobre e abaixo da superfície do solo, junto com quantidades insignificantes de biomassa animal.

A biomassa sobre a superfície do solo inclui a serapilheira (caules, galos, folhas, frutos, flores, sementes, resíduos lenhosos, restos de animais, excretas e material fecal) em diferentes estágios de decomposição. A biomassa abaixo da superfície do solo, por sua vez, inclui raízes vivas e mortas, fauna do solo e a comunidade microbiana. Também existe um grupo grande de C orgânico em forma de húmus, assim como carbono proveniente de queimadas (HAIRIAH et al., 2010).

#### 2.1.1.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de CO<sub>2</sub>

Desde o começo da era industrial, o homem tem produzido energia através da queima de combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás), emitindo grandes quantidades de CO<sub>2</sub> na atmosfera. A emissão a partir de combustíveis fósseis e produção de cimento foi de  $7,8 \pm 0,6 \text{ PgC ano}^{-1}$ , entre 2000 e 2009. A segunda maior contribuição é causada por mudanças no uso da terra (IPCC, 2013). A emissão a partir de desmatamento e conversão de vegetação nativa em cultivos foi de  $1,1 \text{ PgC ano}^{-1}$ , entre 2000 e 2009.

---

<sup>1</sup> Pg: petagrama ( $10^{15}\text{g}$ )

Diversos fatores afetam a emissão de CO<sub>2</sub> na interface solo-atmosfera. A seguir, discorreremos brevemente sobre os fatores mais importantes.

**a. Temperatura:** o aumento da temperatura do solo está diretamente relacionado com a atividade microbiana. O CO<sub>2</sub> é produzido no solo através de respiração de organismos heterotróficos e das raízes das plantas. O aumento da temperatura do solo aumenta a atividade microbiana e, portanto, a respiração heterotrófica e os níveis de emissão de CO<sub>2</sub>, o que leva a uma diminuição do carbono orgânico (GLIŃSKI et al., 2011).

De acordo com Rastogi et al. (2002), existe uma forte relação entre o CO<sub>2</sub> e as temperaturas médias diárias do solo. Entre 0 e 10°C, não existe um aumento na emissão, seguido por um aumento logarítmico na emissão entre 20 e 40°C, embora em temperaturas superiores a 50°C exista um declínio considerável na emissão. Em altas temperaturas, existe uma inibição parcial da respiração microbiana, devido à inativação dos sistemas biológicos de oxidação.

**b. pH:** o pH do solo influi no tipo de população microbiana celulolítica que realiza a degradação dos compostos orgânicos. Quando o pH é inferior a 5,5, predominam os fungos filamentosos; a pH 5,7-6,2 intervem na degradação da celulose de diversas espécies de fungos e bactérias do gênero *Cytophaga*. Os fluxos de N<sub>2</sub>O decrescem com o aumento da acidez. Quando o pH é neutro ou alcalino, predominam algumas espécies de *Vibrio* e fungos (ATLAS; BARTHA, 2002).

**c. Umidade do solo:** a água atua como um meio de difusão disponibilizando C aos microrganismos. Os eventos de chuva levam à diminuição de O<sub>2</sub> nos poros do solo, favorecendo a respiração anaeróbica e a emissão de CO<sub>2</sub>. O espaço poroso saturado de água (EPSA), ótimo para a produção de CO<sub>2</sub>, encontra-se em torno de 60% (LINN; DORAN, 1984).

**d. Matéria orgânica:** a adição de matéria orgânica à superfície do solo leva ao aumento das emissões de CO<sub>2</sub> devido ao aumento da taxa de respiração, em decorrência do fornecimento de substrato para a degradação por microrganismos (SMITH, 1997).

**e. Textura do solo:** a textura do solo explica a variabilidade espacial no fluxo de CO<sub>2</sub> em regiões com o mesmo clima. Solos com conteúdos de argila em torno de 63% estão relacionados com aumento no fluxo de CO<sub>2</sub>. A argila facilita a agregação do solo e aumenta a estabilidade dos agregados, o que minimiza a flutuação na temperatura e no conteúdo de água. Como resultado, a atividade microbiana aumenta e, portanto, a emissão de CO<sub>2</sub> (HASSINK, 1993). Conteúdos de argila superiores a 63% limita a disponibilidade de matéria orgânica para a decomposição, o que resulta em diminuição do fluxo de CO<sub>2</sub>.

#### *2.1.1.2 Ciclo do Carbono*

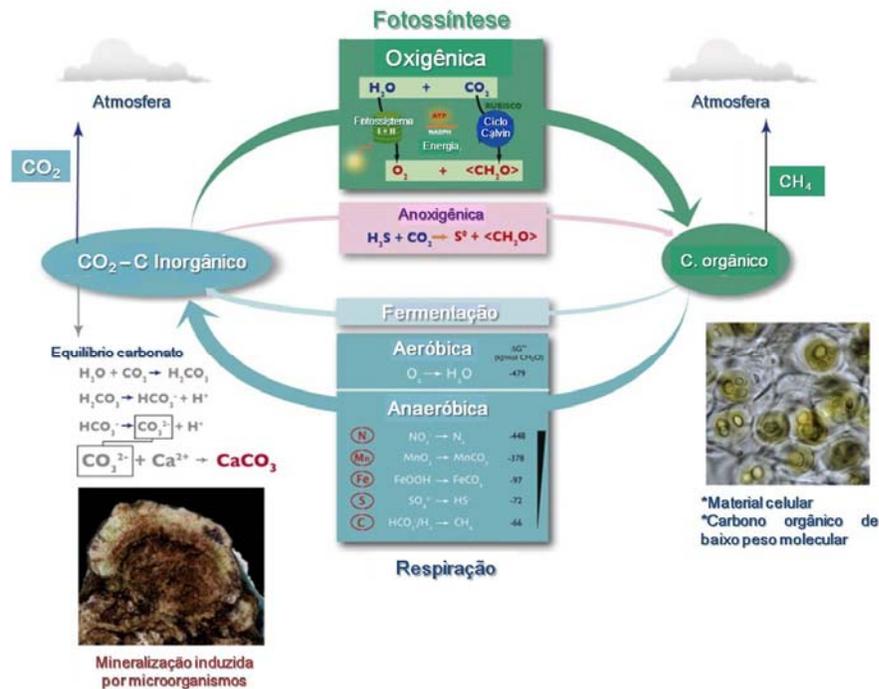
A quantidade total de CO<sub>2</sub> na atmosfera é de aproximadamente 700x10<sup>9</sup>t<sup>1</sup>C. A emissão natural de CO<sub>2</sub> é estimada em aproximadamente 150x10<sup>9</sup> t C ano<sup>-1</sup>, sendo proveniente do processo de respiração e decomposição, assimilado na fotossíntese tanto em solos e oceanos, assim como a dissolução no mar (KONDRATYEV et al., 2003).

A dissolução do CO<sub>2</sub> atmosférico é controlada principalmente pela temperatura e salinidade na superfície dos oceanos. Devido ao fato de o CO<sub>2</sub> se dissolver na superfície da água, o pH diminui e pode acontecer acidificação dos oceanos (ORR et al., 2005). Por sua vez, os solos conservam carbono orgânico e inorgânico e são considerados como sumidouros potenciais para CO<sub>2</sub>.

Mediante transformações metabólicas, os microrganismos influem no balanço entre compostos reduzidos (CH<sub>2</sub>O) e oxidados (CO<sub>2</sub>) do carbono. O carbono orgânico é formado via fotoautotrófica. Durante esse processo, o CO<sub>2</sub> é reduzido (fixado) em compostos orgânicos usando energia solar e água e

produzindo O<sub>2</sub> (fotossíntese oxigênica). Também podem ser usados compostos de enxofre como doadores de elétrons (fotossíntese anoxigênica), produzindo enxofre elementar (Figura 7).

**Figura 7** - Ciclo do Carbono mediado por microrganismos



Fonte: Adaptado de Dupraz (2009)

Nas plantas, no solo e nas comunidades microbianas, o carbono orgânico é combinado usualmente de forma covalente com o nitrogênio, formando uma união covalente de C-N. Por essa razão, a proporção C:N é relativamente constante entre a biomassa microbiana, plantas e o solo. O material celular, substâncias poliméricas extracelulares e o carbono orgânico de baixo peso molecular são reciclados eficientemente (oxidados) por vários grupos de bactérias heterotróficas, as quais realizam diferentes tipos de respiração (processo reverso à fotossíntese). A principal entrada de carbono orgânico nos solos é realizada através das plantas. Como consequência da atividade microbiana, o dióxido de carbono é reintroduzido na atmosfera, formando materiais húmicos e compostos

orgânicos mais simples, que ficam acessíveis para outras populações (ATLAS, 2002).

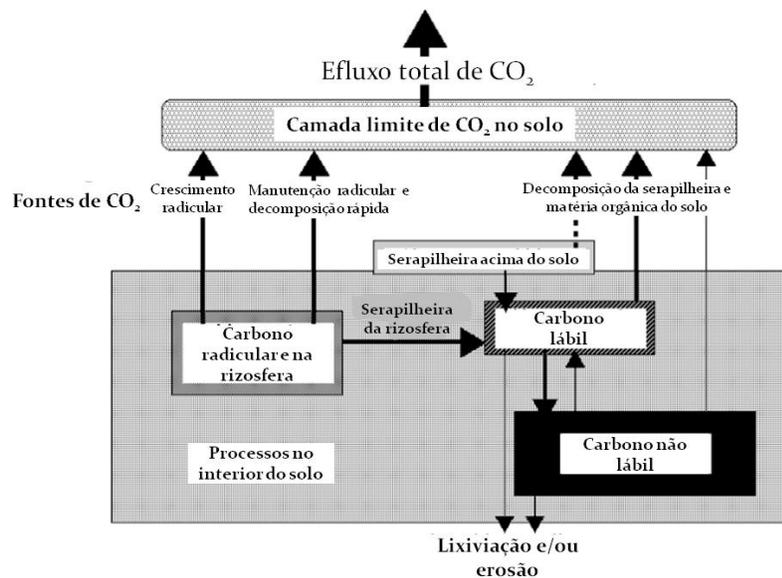
Entre os polímeros biogênicos reciclados principalmente pela degradação microbiana do solo, se encontra a celulose, a hemicelulose e a quitina. No solo, algumas variedades de fungos como *Aspergillus*, *Fusarium*, *Phoma* e *Trichoderma*, assim como bactérias dos gêneros *Cytophaga*, *Vibrio*, *Polyangium*, *Cellulomonas*, *Streptomyces* e *Nocardia*, manifestam atividade celulolítica significativa. Diversos basidiomicetes são degradadores importantes da celulose encontrada na serapilheira. A respiração aeróbica utiliza  $O_2$  como receptor de elétrons. Os elétrons são doados pela oxidação de matéria orgânica ou alternativamente a partir de doadores de elétrons inorgânicos como:  $H_2$ ,  $HS^-$ ,  $NH_4^+$ . A respiração anaeróbica pode usar um amplo número de receptores finais de elétrons como:  $Fe(III)/Mn(IV)$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . A energia produzida ( $\Delta G^\circ$ ) é uma função da diferença do potencial padrão entre o doador de elétrons e o receptor.

A degradação da celulose não é afetada pela concentração de oxigênio. Dessa forma, a degradação acontece tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas. Em condições anaeróbicas, diferentes membros do gênero *Clostridium* são os principais fermentadores de celulose. Na fermentação anaeróbica da celulose, se formam ácidos graxos de baixo peso molecular, assim como  $CO_2$ , água e biomassa celular. Geralmente, os fungos desempenham um papel secundário na degradação da celulose em condições de anaerobioses (ATLAS, 2002).

O  $CO_2$  produzido durante a respiração é emitido para a atmosfera. Em algumas regiões, parte do  $CO_2$  pode formar íons carbonato que se unem a cátions para formar minerais carbonato (mineralização induzida por microrganismos). O ciclo do carbono mediado por microrganismos está estreitamente relacionado com outros ciclos de elementos como S, N, Fe e O, que funcionam como doadores ou receptores de elétrons (HUI & LUO, 2004; DUPRAZ, 2009).

De acordo com Hanson e colaboradores (2000), em florestas, a emissão de  $\text{CO}_2$  na interface solo-atmosfera é igual à produção de  $\text{CO}_2$  nas raízes por atividade dos microrganismos heterótrofos na rizosfera e no solo, e por decomposição da serapilheira quando existem condições de equilíbrio. A decomposição da serapilheira é um processo dinâmico altamente dependente do conteúdo de água (figura 8).

**Figura 8** - Componentes do efluxo de  $\text{CO}_2$  em solos de floresta



Fonte: Adaptado de Hanson *et al.* (2000)

### 2.1.1.3 Efeitos diretos e indiretos sobre o meio ambiente

O  $\text{CO}_2$  e o  $\text{O}_2$  competem pelos locais de reação da enzima Rubisco<sup>2</sup>. O aumento de  $\text{CO}_2$  na atmosfera resulta em dois efeitos na reação da enzima: aumenta a carboxilação (reação com  $\text{CO}_2$ ) e diminui a oxigenação, elevando as taxas de fotossíntese. Isto faz com que as plantas se desenvolvam mais rápido, atingindo o tamanho final ou massa em menor tempo, resultando em aumento nos estoques de carbono. O aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  pode também estimular a fixação de nitrogênio (MASLE, 2000; VITOUSEK, 1999).

<sup>2</sup> Rubisco: Enzima fotossintética relacionada com a fixação de carbono.

Na atmosfera, o CO<sub>2</sub> é praticamente inerte e não influencia na química atmosférica diretamente. No entanto, há uma pequena fonte de CO<sub>2</sub> proveniente da oxidação de CH<sub>4</sub>, CO e VOC (IPCC, 2003).

O CO<sub>2</sub> é o principal gás efeito estufa associado com as mudanças climáticas. A terra absorve radiação do sol e esta energia é redistribuída à atmosfera e oceanos e irradiada de volta ao espaço em forma de radiação infravermelha. Qualquer fator que altere a radiação recebida do sol, a radiação que retorna ao espaço ou que altere a redistribuição de energia entre a atmosfera, terra e oceanos pode afetar o clima. Uma mudança na energia radiativa disponível no sistema atmosfera-terra se denomina forçante radiativa. Desta forma, uma forçante radiativa positiva tende a aquecer a superfície da terra e a baixa atmosfera, enquanto uma forçante negativa resulta em resfriamento.

Parte da radiação terrestre é absorvida pelo CO<sub>2</sub> na atmosfera e reemitida, o que resulta em forçante radiativa positiva (1.46 W m<sup>-2</sup>), com o consequente aquecimento da superfície da terra e a baixa atmosfera (IPCC, 2003).

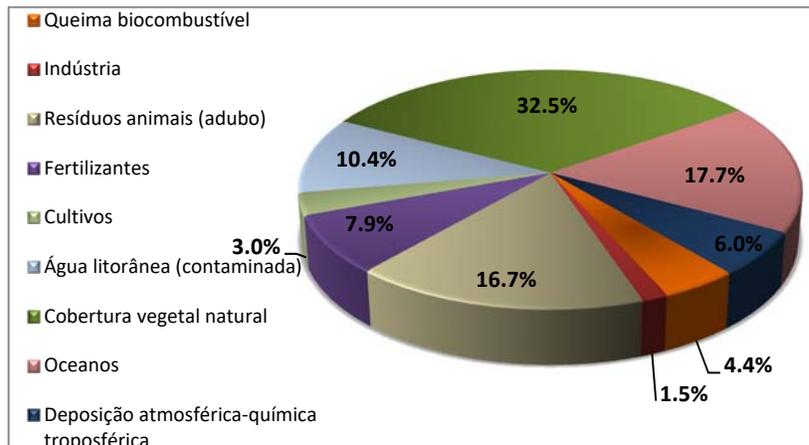
O metano (CH<sub>4</sub>) tem 21 vezes o potencial de aquecimento global do CO<sub>2</sub> e o seu tempo de vida na atmosfera é menor que o CO<sub>2</sub>. O metano é emitido por fontes naturais, como pantanais, e atividades humanas, como o vazamento nos sistemas de gás natural e a cria de gado. Outras pequenas fontes são as térmitas, oceanos, sedimentos, vulcanos e incêndios florestais.

## 2.2 ÓXIDO NITROSO (N<sub>2</sub>O)

### 2.2.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de Óxido Nitroso

Nos anos 2006 e 2011, a principal fonte antropogênica de N<sub>2</sub>O foi a agricultura com um aporte médio de 4.1 Tg N<sub>2</sub>O-N ano<sup>-1</sup>, por causa da utilização de fertilizantes e sistemas de produção animal. As principais fontes de emissão natural de N<sub>2</sub>O foram os solos com vegetação natural e os oceanos com 6,6l e 3,8Tg N<sub>2</sub>O-N ano<sup>-1</sup>, respectivamente. (Figura 9).

**Figura 9** - Fontes de emissão de Óxido Nitroso



Fonte: Adaptado IPCC (2013)

De acordo com Xiaofeng e colaboradores (2008), existe uma correlação positiva linear entre as emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O do solo nos diferentes ecossistemas estudados. A convergência entre os ecossistemas reflete um acoplamento estreito do carbono do solo e a ciclagem do nitrogênio, assim como impactos similares por processos ambientais. Este estudo confirma que a teoria estequiométrica não se aplica unicamente para pontos individuais, mas sim para ecossistemas completos em grande escala.

Os resultados de Xiaofeng e demais colaboradores (2008) foram obtidos mediante modelo empírico solo-atmosfera. No entanto, como sugerido por Nobre e outros (2010), é importante desenvolver sistemas de análises e modelos de predição que considerem os processos físicos, químicos e biológicos em um sistema acoplado atmosfera-oceano-terra-gelo. Com este tipo de modelo, será possível desenvolver sistemas de controle e predição que integrem os processos físicos, bioquímicos e sociais que levem à mitigação e adaptação a futuras mudanças no sistema terrestre.

Entre os fatores que afetam a emissão de N<sub>2</sub>O do solo, os mais importantes são:

**a. Fertilizantes:** o uso de fertilizantes aumenta a produção de  $N_2O$  pela fertilização durante a nitrificação e desnitrificação. Alguns estudos mostram que a emissão é maior quando se utiliza a uréia, seguido por sulfato de amônio e, em menor quantidade, nitrato de cálcio com um teor de água de 60%. Outros estudos relatam que fertilizantes com  $NH_3$ -anidra podem aumentar a emissão até 13 vezes quando comparada com  $NH_3$ -aquosa e uréia. Este resultado se deve a amônia anidra ser aplicada por injeção no solo, formando zonas altamente alcalinas e resultando em altas emissões de  $N_2O$  (MOSIER *et al.*, 1998).

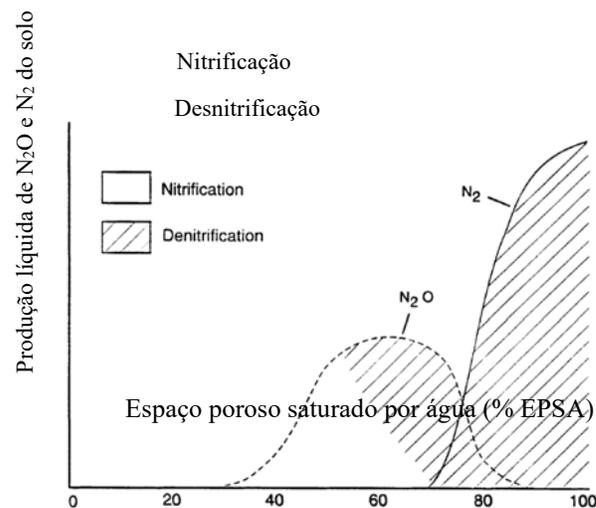
Eichner e outros (1990) estimaram a emissão de  $N_2O$  pela fertilização do solo com amônia anidra (2.7%), nitrato de amônia (0,44%), amônio (0,25%), uréia (0,11%) e nitrato (0,05%). Em campos alagados como os de arroz, as emissões são baixas e não apresentam aumento, quando se utiliza a uréia (LINDAU *et al.*, 1990). O uso de calcários, como  $CaCO_3$  para a correção de pH, pode aumentar as emissões de  $N_2O$  sob condições aeróbicas.

**b. pH do solo:** o pH ótimo para a emissão de  $N_2O$  por desnitrificação varia com a espécie, idade do microrganismo e a concentração de  $NO_3^-$ , mas a maioria dos desnitrificadores tem pH ótimo entre 6 e 8. Em solos com pH ácido, foram encontradas contribuições consideráveis devido aos microrganismos ácido tolerantes (HOU *et al.*, 2000). O incremento da acidez do solo apresenta os seguintes mecanismos que podem afetar os processos de nitrificação e desnitrificação, controlando a emissão de  $N_2O$ :

- Diminuição da taxa de decomposição de matéria orgânica e, portanto, redução da disponibilidade de N para a produção de  $N_2O$ .
- Redução da disponibilidade de molibdênio, o que inibe a síntese de  $NO_3^-$  redutase.
- Inibição da  $N_2O$  redutase, resultando em maior produção de  $N_2O$  do que de  $N_2$  durante a desnitrificação (WEIER *et al.*, 1986).
- Solubilização de alumínio ou manganês que pode causar efeitos tóxicos nas plantas.
- Produção química de  $N_2O$  a partir de  $NO_2$ .

**c. Umidade do solo:** o teor de água no solo influencia o processo de desnitrificação direta ou indiretamente, disponibilizando C e N. A água atua como um meio de difusão, através do qual os substratos são disponibilizados aos microorganismos e restringe a quantidade de  $O_2$  nos microssítios, ocupando os poros do solo e produzindo condições anaeróbicas.

**Figura 10** - Relação entre o espaço poroso saturado de água e fluxos de  $N_2O$  e  $N_2$



Fonte: Adaptado de Smith (1997)

Como se observa na figura 10, a proporção de  $N_2O$  e  $N_2$  produzido tanto na nitrificação como na desnitrificação é fortemente influenciada pelo conteúdo de água no solo, predominando o  $N_2O$  com 60% do espaço poroso saturado de água (EPSA). Um aumento na produção de  $N_2$  pode ser observado acima de 80% do EPSA (ABAO *et al.*, 2000; ADHYA, 2000).

Em geral, as taxas de desnitrificação aumentam após irrigação, precipitação e em regiões com ciclos de congelamento-descongelamento. Este ciclo parece estimular a liberação de substratos precisos para a desnitrificação, resultando em alagamento, o que leva à criação de condições anaeróbicas (FLESSA *et al.*, 1995).

**d. Oxigênio:** o oxigênio inibe as enzimas envolvidas no processo de desnitrificação, mas o limite crítico varia entre diferentes espécies bacterianas. O teor de oxigênio depende do EPSA, do tipo de solo e da compactação. Durante a nitrificação, o  $N_2O$  produzido tem uma correlação inversa com a concentração de  $O_2$  dissolvido. Os aumentos nos níveis de  $O_2$  podem resultar em produção de  $N_2O$  a partir de  $N_2$  durante a desnitrificação (ABAO *et al.*, 2000; ADHYA *et al.*, 2007).

**e. Matéria orgânica:** os microrganismos desnitrificadores utilizam compostos de carbono orgânico como fonte energética, resultando em maior consumo de oxigênio e conseqüente favorecimento das condições anaeróbias (RUSSOW *et al.*, 2007).

A incorporação de resíduos de plantas e de adubo, assim como a fertilização verde incrementam as taxas de desnitrificação, sendo o teor de N o fator limitante. Assim a desnitrificação pode ser reduzida devido à imobilização de N causada por decomposição dos resíduos (BEAUCHAMP *et al.*, 1989).

**f. Temperatura:** a emissão de  $N_2O$  aumenta proporcionalmente com a temperatura do solo de 5 a 40°C. Porém a temperatura ótima para a denitrificação se encontra entre 60-70°C. As altas temperaturas ótimas para a denitrificação se devem à combinação de reações biológicas e químicas. Uma vez atingida a temperatura termofílica, predomina a respiração de microrganismos termofílicos e as reações de quimiodenitrificação (PATHAK, 1999). Em climas como o do Cerrado, as primeiras precipitações na época de chuva podem aumentar as emissões de  $N_2O$  significativamente, devido à estimulação da atividade microbiana como resultado da disponibilidade de Nitrogênio inorgânico acumulado no solo durante a época seca (HENAULT *et al.*, 1998).

**g. Textura do solo:** em solos com textura fina, a emissão de  $N_2O$  é maior assim como em solos compactados, especialmente em condições de umidade. O fenômeno leva à redução na porosidade do solo, retardando a infiltração de água

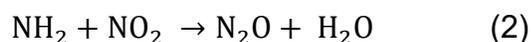
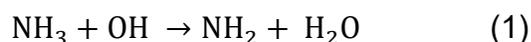
e a difusividade dos gases, provocando, por exemplo, a diminuição da concentração de O<sub>2</sub> e gerando uma anaerobiose parcial (MOSIER *et al.*,1998).

**h. Plantas:** as plantas afetam a emissão de N<sub>2</sub>O através da assimilação de carbono e nitrato, ficando este último indisponível para a desnitrificação. Na matéria orgânica proveniente das raízes, observa-se um efeito indireto, já que se pode originar mais nitrato continuando a via da desnitrificação, podendo acontecer também a imobilização, reduzindo seus níveis (DEL GROSSO *et al.*, 2000). Diversos estudos mostraram que algumas plantas podem constituir uma via de emissão de N<sub>2</sub>O: em campos alagados de arroz a emissão de N<sub>2</sub>O acontece predominantemente através da planta. O trigo é outro exemplo, onde ocorre a emissão de N<sub>2</sub>O através da folhagem. As culturas de leguminosas apresentam maiores taxas de desnitrificação do que as plantas monocotiledôneas devido às associações simbióticas que se encontram nas raízes, o que resulta em altas taxas de emissão de N<sub>2</sub>O (HAKATA *et al.*,2003; ZOU *et al.*, 2005).

## 2.2.2 Emissão indireta por deposição atmosférica

A deposição atmosférica de compostos de nitrogênio como (NO<sub>x</sub>) e amônia, em solos e superfícies de água, promove a formação biogênica de N<sub>2</sub>O, considerada como emissão indireta. Também tem sido proposta a formação de N<sub>2</sub>O na atmosfera a partir da oxidação de NH<sub>3</sub> e a reação subsequente do radical intermediário NH<sub>2</sub> com o NO<sub>2</sub> (DENTENER E CRUTZEN, 1993). Ver Apêndice A.

As reações mais importantes de produção de N<sub>2</sub>O são dadas por:



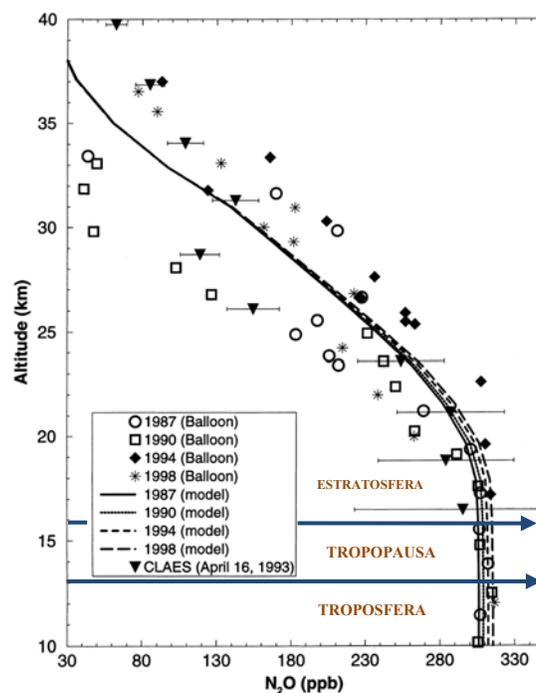
A reação homogênea de NH<sub>3</sub> com o radical OH é bastante lenta e é importante em regiões com altas concentrações de OH e baixas de partículas de

sulfato. Mais do 95% do  $\text{NH}_3$  oxidado por OH acontece entre as latitudes  $30^\circ\text{N}$  e  $30^\circ\text{S}$  (IPCC, 1996).

### 2.2.3 Caminho ambiental do óxido nitroso

O principal sumidouro de  $\text{N}_2\text{O}$  conhecido é a estratosfera, através de fotodissociação (~90%) e reações com átomos de oxigênio excitados  $\text{O}(^1\text{D})$  (~10%). Na estratosfera, a concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  diminui com a altura, estabelecendo um gradiente vertical devido à fotodissociação (Figura 11).

**Figura 11** - Distribuição vertical de  $\text{N}_2\text{O}$  no período de 1987 a 1998

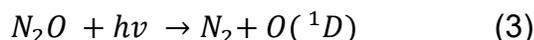


Fonte: Adaptado de Lal & Sheel (2000)

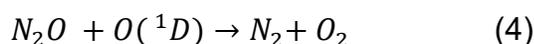
Assim, a taxa de mistura do  $\text{N}_2\text{O}$  diminui a partir de 310 ppbv na troposfera a 50 ppbv na região de 30-35km de altura. O gradiente vertical é mais acentuado na região de 20-34 km (GARCIA & SOLOMON 1994; ESTUPIÑÁN *et al.*, 2000).

Uma fração de  $\text{N}_2\text{O}$  emitido na superfície sofre decomposição, principalmente por fotólise ultravioleta ao penetrar na estratosfera (BATES &

HAYS, 1967 *apud* GONÇALVES, 2002). A fotólise do N<sub>2</sub>O ocorre através da reação:



A reação (3) torna-se eficiente em comprimentos de onda menores que 220 nm, mas ocorre principalmente na “janela atmosférica” próxima a 200 nm (CÓNSUL *et al.*, 2004). O segundo processo que contribui para a perda de N<sub>2</sub>O por oxidação são as seguintes reações:

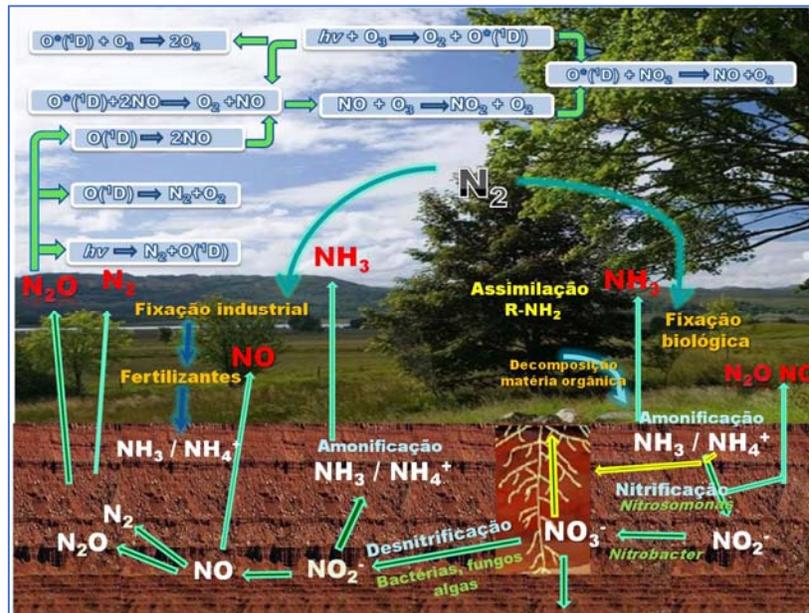


Os átomos de oxigênio excitados são produzidos principalmente na fotodissociação do ozônio, na região do comprimento de onda entre 200-300 nm. Os dois processos (reações 3 e 4) têm probabilidades iguais de ocorrerem. Contudo, a reação (5) é o processo mais eficiente de introdução de óxido nítrico (NO) na estratosfera (HARRISON, 1995) (Figura 12).

Estima-se que as perdas anuais de N<sub>2</sub>O através da foto-dissociação na estratosfera e da produção de óxido nítrico (NO), são aproximadamente 12,3 Tg N<sub>2</sub>O e 1,2 Tg NO (TOHJIMA, 2000).

Existem poucos estudos sobre outros sumidouros de N<sub>2</sub>O. A maioria está relacionada com sistemas aquáticos e terrestres que possuem o potencial de atuar como sumidouros temporários. Geralmente, estes sistemas atuam como fonte de N<sub>2</sub>O. No entanto, quando as disponibilidades de nitrogênio e oxigênio são baixas, podem atuar como sumidouros do N<sub>2</sub>O atmosférico. Tal situação pode ser encontrada em alguns solos e lagos, assim como em certas regiões do oceano (PUNSHON *et al.*, 2004; REAY *et al.*, 2007).

Figura 12 - Caminho ambiental do Óxido Nitroso



Fonte: Autora (2011)

Como os solos agrícolas são geralmente fertilizados, não são considerados como sumidouros de  $N_2O$ . Os solos de florestas são considerados geralmente como fontes de  $N_2O$ , mas existem estudos que mostram que as florestas podem atuar como sumidouros também, como encontrado em estudo realizado na Alemanha e na Bélgica (PAPEN *et al.*, 2001; GOOSENS *et al.*, 2001). Nestes casos, se observaram fluxos negativos de  $N_2O$  a baixo pH do solo (3,8), o que mostra que a nitrificação é inibida em períodos que o EPSA (Espaço Poroso Saturado de Água) é superior a 35%. No entanto, como as taxas de produção são usualmente maiores que as taxas de consumo, a maioria de estudos se concentra na produção de  $N_2O$ , esquecendo a possibilidade de consumo (CHAPUIS *et al.*, 2006).

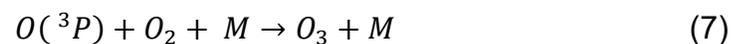
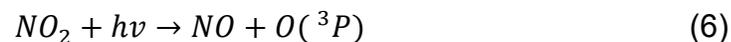
De acordo com Ryden (1983), o solo pode ser sumidouro de  $N_2O$  quando os níveis de  $NO_3^-$  são de aproximadamente  $1 \text{ mgNkg}^{-1}$ , o conteúdo de umidade  $>20\%$  e temperaturas mais baixas do que  $5-8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Também se sugere que a captação de  $N_2O$  está frequentemente mascarada pela grande produção de  $N_2O$  e, portanto, pode ser muito mais importante do que o assumido normalmente.

Porém, é preciso métodos não intrusivos para determinar a quantidade de N<sub>2</sub>O captado *in situ* e sua contribuição ao balanço global de N<sub>2</sub>O (CHAPUIS *et al.*, 2006). Outros estudos mostram que boa parte do N<sub>2</sub>O produzido na coluna do solo pode não atingir a superfície. As baixas emissões de N<sub>2</sub>O podem ser explicadas pela diminuição na difusividade do gás o que leva ao consumo deste (ARAH *et al.*, 1991).

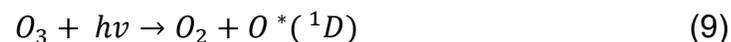
#### 2.2.4 Efeitos diretos e indiretos do N<sub>2</sub>O sobre o meio ambiente

O N<sub>2</sub>O é um importante gás de efeito estufa devido a sua alta capacidade de absorção da radiação infravermelha emitida pela superfície da terra, refletindo-a e aumentando a temperatura terrestre. Seu potencial de aquecimento global é 310 vezes mais efetivo do que o CO<sub>2</sub> em 100 anos e tem um tempo médio de vida de 130 a 150 anos (CRUTZEN & EHAL, 1977; IPCC, 1997).

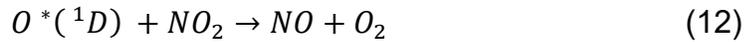
O óxido nitroso também é responsável pela destruição indireta do ozônio estratosférico, a partir da formação do poluente secundário, o NO. O NO formado na reação (6) é rapidamente oxidado pelo ozônio e forma NO<sub>2</sub>, que – fotolisado – regenera o NO, através da sequência de reações:



Nas reações (6) e (8), a soma de NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub> permanece inalterada. A importância do NO<sub>x</sub> para o ozônio estratosférico está na competição entre NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> por átomos de oxigênio e na sua destruição pelo NO, em uma atmosfera rica em oxigênio:



Isto leva à sequência de reações de competição:



Os NO<sub>x</sub> não são consumidos e agem como catalisadores na destruição de ozônio. Devido à sua velocidade, o ciclo catalítico se processa diversas vezes, enquanto a perda de ozônio devido a outros mecanismos ocorre apenas uma vez (CRUTZEN, 1970).

### 2.2.5 Cultivo de soja no Cerrado

As savanas (cerrado) são um tipo intermediário entre vegetação arbórea (floresta) e vegetação herbácea das estepes e da tundra. Estas formações vegetais de três metros de altura se encontram nas regiões intertropicais e recebem nomes diversos como: Savana (Estados Unidos e África), Cerrados ou Sertão (Brasil), Llanos (Venezuela), Parque (África Oriental), Chaparral (México), Bosques (Sudão Africano) e Jungle (Índia) (MARTINS, 1992).

O Cerrado é o segundo bioma em extensão no Brasil, depois da Floresta Amazônica. Sua extensão original de cerca de dois milhões de quilômetros quadrados localizados no Brasil Central representa 23% do território nacional. São classificados como savanas úmidas, representando uma vegetação *sui generis* com características de estrutura e composição própria, que podem variar desde campos de gramíneas até matas bem fechadas (IICA, 2010).

A maioria dos solos do cerrado é do tipo Latossolo, que é altamente intemperizado e com baixa fertilidade natural. São solos ácidos que apresentam baixas disponibilidades de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, zinco, boro e cobre, assim como alta saturação por alumínio. Entre as características limitantes à produção se encontram: a) estação seca bem definida entre abril e setembro, b) ocorrência de períodos secos durante a estação chuvosa (verânicos), geralmente associados a altas taxas de evapotranspiração, c) baixa capacidade

de retenção de água e d) limitado desenvolvimento radicular da maioria das culturas (LOPES & GUIMARÃES, 1994).

Na década de 90, com o aumento do preço da soja no mercado internacional, associado ao esgotamento de áreas produtoras tradicionais, outras áreas do cerrado foram intensivamente ocupadas para produção de soja, destacando-se Luís Eduardo Magalhães-BA, Balsas - MA e Pedro Afonso – TO (RODRIGUES *et al.*, 2009).

No Oeste do Estado da Bahia, predomina o bioma cerrado, que é responsável pela maior produção baiana de soja e milho, além do algodão (INGÁ, 2010). Nesta região, tradicionalmente, a melhor época de semeadura para a cultura de soja se inicia no mês de novembro até à primeira quinzena de dezembro. Este curto intervalo para a semeadura, aliado à vasta extensão territorial e variações climáticas indesejáveis, comuns na região, acarretam semeaduras mais tardias além deste período preferencial (CRUZ, 2010).

#### 2.2.5.1 Soja no Brasil

Originalmente, os solos brasileiros são isentos de bactérias fixadoras de N<sub>2</sub>, capazes de formar uma simbiose efetiva com a soja. Com a expansão da cultura, foi necessário importar inoculantes. Desta forma, foi avaliado o desempenho simbiótico de diversas estirpes, selecionando as mais eficientes com os cultivares brasileiros de soja.

A inoculação de sementes de soja com a bactéria *Bradyrhizobium japonicum* substitui a adubação nitrogenada. As bactérias associam-se com as raízes das plantas de soja e ambas conseguem aproveitar o nitrogênio do ar, o que nem as plantas e nem as bactérias poderiam fazer isoladamente. Este processo é conhecido como Fixação Biológica do Nitrogênio (FBN).

A inoculação deve ser feita à sombra e no mesmo dia da semeadura, mantendo a semente inoculada protegida do sol e do calor excessivo. A distribuição do inoculante turfoso ou líquido deve ser uniforme em todas as sementes utilizando máquinas apropriadas ou tambor giratório. Para melhor aderência dos inoculantes turfosos, recomenda-se umedecer a semente com 300 ml/50 kg semente de água açucarada a 10% (EMBRAPA SOJA, 2007).

A preparação do solo consiste em correções e adubação com micronutrientes, de acordo com a análise química do solo, e baseada na recomendação de acordo com a Embrapa, como se apresenta a seguir:

Calcário: 2-8t ha<sup>-1</sup>  
Adubação fosfatada corretiva: 180-240 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>  
Gesso: 0,5-3,0t ha<sup>-1</sup>  
Adubação potássica corretiva: 50-100kg ha<sup>-1</sup>  
Adubação corretiva das deficiências em micronutrientes nos solos de cerrado:  
B: 0,5 a 1,0 kg ha<sup>-1</sup>  
Cu: 0,2 a 2,0 kg ha<sup>-1</sup>  
Mn: 2,5 a 6,0 kg ha<sup>-1</sup>  
Zn: 4,0 a 6,0 kg ha<sup>-1</sup>

Para o uso de herbicidas, deve ser realizado o reconhecimento prévio das plantas invasoras. O manejo na entressafra de invasoras requer utilização de produtos à base de paraquat, paraquat + diuron, glifosato, 2-4-D, cholorimuron e cafentrazone (aproximadamente 0,58 i.a ha<sup>-1</sup>).

Os inseticidas são utilizados somente quando forem atingidos os níveis de danos de acordo com a Tabela 3.

**Tabela 3** - Níveis de ação de controle para as principais pragas de soja

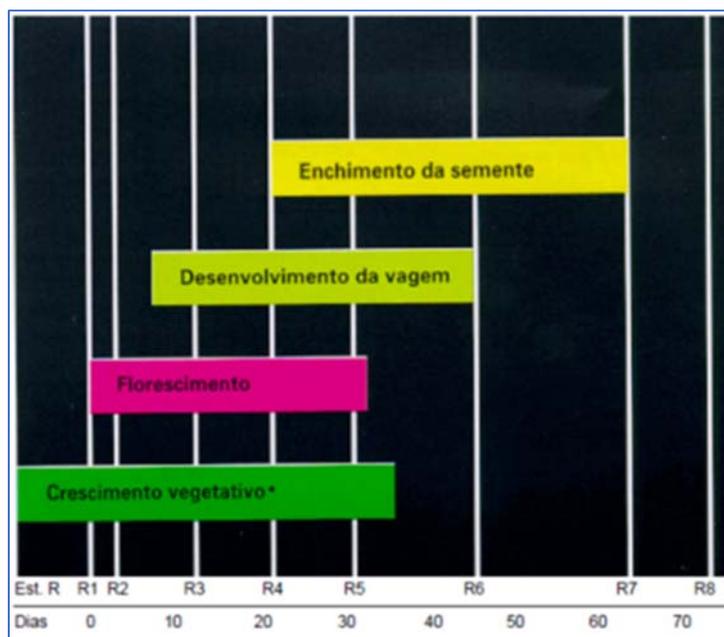
Emergência	Período vegetativo	Floração	Formação de vagens	Enchimento de vagens	Maturação
	30% de desfolha ou 40 lagartas/ pano-de-batida*		15% de desfolha ou 40 lagartas/ pano-de-batida*		
	Lavouras para consumo		4 percevejos / pano-de-batida**		
	Lavouras para semente		2 percevejos / pano-de-batida**		
Broca-das axilas: a partir de 25-30% das plantas com ponteiros atacados					
Tamanduá-da-soja: até V3 1 adulto/m linear. De V4 a V6 2 adultos m/linear					
			Lagartas-das-vagens: a partir de 10% de vagens atacadas		

\*Maiores de 1,5cm

\*Maiores de 0,5cm

Fonte: INPI, 2012

De acordo com o INPI (2012), as fases fenológicas da soja estão conformadas por emergência das plântulas, este estágio ocorre uma a duas semanas após a semeadura, dependendo das condições de umidade, temperatura do solo e profundidade da semeadura.

**Figura 13** - Fases fenológicas da soja

Fonte: (INPI, 2012)

As reservas nutritivas armazenadas nos cotilédones suprem as necessidades da planta jovem durante os primeiros 7 a 10 dias depois da emergência (VE). Depois da emergência, a planta apresenta as seguintes fases fenológicas: início da floração (R1-R2), desenvolvimento da vagem (R3-R4), início do enchimento de grãos (R5-R6), maturação fisiológica (R7) e início de desfolha (R8) (Figura 13).

O grupo de maturidade relativa de cada cultivar, de acordo com o sistema americano de classificação, permite ao produtor ter um padrão de referência para a decisão por ciclo das cultivares. O grupo de maturidade para a região Oeste da Bahia é de 9.3 estabelecido como “ciclo médio”, este grupo apresentando um ciclo aproximado de 125 dias nas regiões de altitude acima de 500m (EMBRAPA SOJA, 2011).

Em média, o intervalo entre a colheita da soja e a plantação da cultura em inverno é de 60 a 65 dias. Este tempo é muito longo e o solo descoberto está sujeito a sofrer erosão, portanto, se faz semeadura de outras plantas. Esta técnica é conhecida como rotação de culturas.

A rotação e/ou sucessão de culturas é um requisito importante no plantio direto. Por isso ela deve ser previamente planejada, pois nas condições de cerrado, temperaturas elevadas associadas à adequada umidade promovem a rápida decomposição dos resíduos vegetais tanto daqueles que são incorporados quanto os que ficam na superfície do solo. Por isso, é importante utilizar plantas que tenham maior relação C/N em seus resíduos, pois sua decomposição será mais lenta (TORRES, 2003).

A Embrapa recomenda o uso de culturas de cobertura na sucessão de espécies em sistemas produtivos, que possuem características como: capacidade de produção de grande quantidade de matéria seca; elevada taxa de crescimento; resistência à seca e ao frio; não apresentar problemas de infestação de áreas;

facilidade de manejo; possuir sistema radicular vigoroso e profundo para melhor reciclar os nutrientes e elevada relação C/N.

A rotação possibilita o estabelecimento de esquemas que envolvam apenas culturas anuais, como soja, milho, arroz, sorgo, algodão, feijão e girassol ou de culturas anuais e pastagem. As espécies vegetais envolvidas na rotação devem ser consideradas do ponto de vista de sua exploração comercial ou se destinadas somente à cobertura do solo e adubação verde (EMBRAPA, 2010).

No Oeste da Bahia, por exemplo, a importância agrônômica da soja para os produtores de algodão se faz pela necessidade de rotação de culturas e melhor aproveitamento técnico e econômico das máquinas, equipamentos, estrutura e mão de obra utilizadas. Por outro lado, a cultura do algodão dá à soja a possibilidade de alcançar altas produtividades ao serem cultivadas em solos antes ocupados por algodão, considerando que a soja aproveita bem os fertilizantes residuais deixados pela cultura do algodão. A rotação de culturas de algodão com cultivares de soja resistentes a patógenos é uma alternativa importante e economicamente viável, porque as culturas da soja e do algodão são complementares no uso dos insumos. Com isso, as culturas do algodão e da soja, em rotação ou em sucessão, são complementares entre si, dentro do sistema produtivo do Oeste da Bahia (SILVA, 2011).

Utilizando-se inoculantes de boa qualidade, com estirpes adaptadas às condições de Cerrado, a prática da adubação nitrogenada, além de desnecessária, muitas vezes é prejudicial para a fixação do nitrogênio. Mesmo em solos com grandes quantidades de restos vegetais não há efeito benéfico da aplicação de nitrogênio no sulco de semeadura sobre a produção de grãos.

Em estudos realizados utilizando fertilização com nitrato de amônio ou sulfato de amônio no início do florescimento, se encontrou que a massa da matéria seca dos nódulos se reduziu. Nas formas minerais, o  $\text{NO}_3^-$  e o  $\text{NH}_4^+$  afetam não só a FBN, mas também a nodulação das plantas por inibir a formação ou

causar dos nódulos já formados. Nos estágios R2 e R4, se encontrou redução da nodulação secundária resultando na diminuição da quantidade de nitrogênio fixado biologicamente e afetando o rendimento de grãos. Portanto, a utilização de fertilizantes nitrogenados para soja, independentemente do sistema de manejo do solo, não apresenta vantagem econômica em relação à inoculação de *Bradirrizóhium*, em latossolos do Cerrado (MENDES, 2008).

A inoculação das sementes deve ser feita todos os anos, para que a nodulação ocorra com as estirpes presentes no inoculante e não com aquelas presentes no solo, que podem ser de baixa eficiência (LOPES & GUIMARÃES, 1994).

Do ponto de vista econômico e ecológico, o uso de semente inoculada é considerado o mais importante. De acordo com a pesquisadora Ieda Mendes, da Embrapa Cerrados, o uso de inoculantes em soja representa uma economia anual para o País de cerca de R\$15,5 bilhões. Atualmente, no Brasil, não são mais recomendados fertilizantes nitrogenados para a cultura de soja, pois a FBN é capaz de suprir as necessidades deste elemento à planta. A FBN é capaz de sustentar produções de até 4 t ha<sup>-1</sup> (CAMPOS *et al.*, 2001).

Em relação às técnicas convencionais de preparo e cultivo do solo, o plantio direto apresenta práticas agronômicas inovadoras, que movimentam menos o solo e permitem um eficiente controle da erosão, pela manutenção de uma cobertura morta (palha) sobre o solo. Em estudo realizado em Tocantins, se encontrou que o plantio direto apresentou custos de produção aproximadamente 13,4% menores que o plantio convencional, além de menores custos ambientais. Deve-se considerar que, ao substituir o uso de adubos nitrogenados, são eliminados os problemas relacionados à poluição causada como lixiviação e emissões de NO e N<sub>2</sub>O (LOPES & GUIMARÃES, 1994; RODRIGUES *et al.*, 2009).

Diversos estudos sugerem que os nódulos de soja e outras leguminosas podem sequestrar o N<sub>2</sub>O do solo, minimizando as emissões do gás para a

atmosfera. Isto leva à transformação de  $N_2O$  a  $N_2$ , o que minimiza os efeitos poluidores. Portanto, a inoculação que foi originalmente desenvolvida para promover a FBN, agora pode ser vista como uma alternativa para gerar sumidouros de  $N_2O$  com o uso de cepas de *Rhizobium* adequadas (HÉNAULT & REVELLIN, 2011; ZHONG *et al.*, 2011).

### **2.2.6 Emissão De $CO_2$ e $N_2O$ na interface solo-atmosfera no Brasil**

No Brasil, existem diversos estudos em áreas agrícolas, que mostram as emissões de  $CO_2$  e  $N_2O$  na interface solo-atmosfera, com o uso de câmara estática como técnica de colheita e, em alguns casos, câmara dinâmica de  $CO_2$ . No País, a maioria de estudos no setor agrícola está focada na demonstração da influência do preparo do solo nas emissões.

O plantio direto apresenta práticas agronômicas que movimentam menos o solo e permitem um eficiente controle da erosão, pela manutenção de uma cobertura morta (palha) sobre o solo. Em termos gerais, pode-se afirmar que os solos sob plantio direto (PD) têm uma tendência maior de emissão do que solos sob plantio convencional (PC), como pode se encontrar na Tabela 19, (ZOTARELLI, 2008; GOMES, 2008). No entanto, o plantio direto é uma grande alternativa para sequestrar carbono em sistemas agrícolas tropicais e subtropicais (AMADO *et al.*, 2001; BATJES, 1998). O potencial de sequestro está relacionado com a redução das perdas de  $CO_2$ , via mineralização da matéria orgânica e liberação do CO dos poros do solo.

Os estudos realizados em cultura de soja seguem a linha de comparação entre PD e PC, assim como a comparação com culturas de sucessão. Neto e colaboradores (2009) realizaram medidas em sucessão de culturas milho/trigo e soja/trigo no sistema PD em uso durante 12 e 22 anos, respectivamente. Foram realizadas duas amostragens diárias (manhã e tarde), durante um período de 5 meses. As emissões de  $N_2O$  foram aproximadamente 25% maiores, após a aplicação do fertilizante nitrogenado na cultura do trigo nas duas sucessões,

chegando a ser 60% maiores nos tratamentos com milho. Neste estudo, o milho recebeu elevadas doses de N-fertilizante, enquanto a soja supriu suas necessidades com o N<sub>2</sub> fixado simbioticamente. Neste estudo, se encontrou que as culturas leguminosas foram mais eficazes na redução da emissão de N<sub>2</sub>O nos sistemas agrícolas (Tabela 19).

As emissões de CO<sub>2</sub> do solo foram aproximadamente 20% mais elevadas no PD de 22 anos em relação ao PD de 12 anos. Foram observadas emissões 13% maiores de C-CO<sub>2</sub> nos tratamentos com sucessão milho/trigo, em relação às áreas com sucessão soja/trigo; devido à maior relação C/N dos resíduos do milho, quando comparados aos resíduos da soja. Escobar (2008) determinou as emissões na rotação de inverno e verão aveia/soja/aveia sob PC e ervilhaca/milho/nabo/trigo/soja sob PD. Foram realizadas 8 avaliações em um período de 24 dias, sempre às 10 horas da manhã. As maiores emissões de N<sub>2</sub>O ocorreram no PD quando na presença de resíduos de soja. O PD apresentou uma emissão de N<sub>2</sub>O 3,2 vezes maior do que o PC. A quantidade de CO<sub>2</sub> emitida foi 1,3 vezes superior no PD em comparação ao PC.

No Paraná, foram encontradas emissões mais elevadas de N<sub>2</sub>O em soja sob PD quando comparadas com PC tanto em verão quanto em inverno (ZOTARELLI, 2005). Zucuni (2009) realizou estudo em plantação de soja e milho sob PC e PD. As coletas de gases foram realizadas sempre às 10:30h da manhã. O PD apresentou maiores emissões, com valor médio de 54 µg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>.

Duarte (2009) mediu a emissão de N<sub>2</sub>O em plantações de soja e milho, com amostragem realizadas no horário da manhã (8 e 9 horas). Foi observado que a emissão em cultivo convencional de milho aumentou com a aplicação de fertilizante nitrogenado. Como tratamento de controle, foi realizada amostragem em solo nu, que apresentou os maiores níveis no período de verão.

Ribeiro (2010), em estudo realizado com a soja, encontrou que, em períodos noturnos, a planta atua como absorvedora de óxido nítrico, correspondendo a um fluxo negativo de  $-12,29 \mu\text{gN}_2\text{O m}^{-2} \text{h}^{-1}$ .

Melo e colaboradores (2008) avaliaram áreas de cultivo de Feijoeiro (PD) sem e com cobertura de palhada, utilizando ureia como fertilizante ( $100\text{kgN ha}^{-1}$ ). Como controle, utilizou uma área de Cerrado secundário, que apresentou níveis de emissão mais baixos que o Feijoeiro. Cardoso e outros colaboradores (2001) realizaram medidas em diferentes situações do uso do solo no Cerrado com uso de fertilizante ( $80\text{kgN ha}^{-1}$ ), encontrando que a conversão do solo para pastagem aumentou a emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ . Em áreas florestais do Cerrado sujeitas a queimadas, os fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  se encontraram inferiores ao limite de detecção (PINTO, 2002). Também foram reportados fluxos baixos em cerrado nativo quando comparados com o período de senescência nodular em soja e milho fertilizado. Alguns de estudos no Cerrado mostraram níveis de emissão baixos, associados com a limitação relativa de N, as baixas taxas de nitrificação e o EPS inferior de 60%. A diferença nos resultados pode ser explicada porque o processo de produção de  $\text{N}_2\text{O-N}$  acontece em microlocais no solo e, por isso, estão sujeitos à variabilidade. A distribuição de fontes e sumidouros no solo, portanto, não é homogênea (DAVIDSON et al., 2000; FERNANDES, 2011).

Entre os estudos realizados com outras oleaginosas, é importante ressaltar o trabalho realizado por Guarín (2010), que avaliou a emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  em diferentes práticas agrícolas no estágio de pré-colheita: extensiva (mamona e girassol); produção familiar (aipim) e área de mata atlântica. Este é o único estudo que mostra a variabilidade diurna de emissão (6:00-18:00h) e é dos poucos que compara a emissão em área natural. A taxa de emissão apresentou padrão semelhante de baixa emissão pela manhã, incremento ao meio dia, e diminuição ao final do dia em todas as áreas estudadas. De acordo com os resultados as culturas de mamona e girassol apresentaram taxas 43% e 51% inferiores às de mata atlântica.

Carmo e colaboradores (2012) realizaram a comparação de emissão de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O em área de pastagem não fertilizada e na Mata Atlântica, localizada na costa norte do Estado de São Paulo. Os resultados mostraram que as emissões de CO<sub>2</sub> foram similares na época de chuvas, no entanto, na época seca, a emissão foi maior na área de pastagem. O fluxo médio anual na floresta foi de  $4,2 \pm 1,5 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  e na área de pastagem  $6,5 \pm 2,9 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Em contraste, os fluxos de N<sub>2</sub>O foram menores na pastagem ( $0,3 \pm 0,7 \text{ ng cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) que nos solos de floresta ( $0,5 \pm 0,5 \text{ ng cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ). Verchot (1999), em estudo realizado no oriente da Amazônia, encontrou que a emissão de N<sub>2</sub>O de pastagens foi mais baixa que a de floresta primária. A conversão de florestas tropicais em pastagens não foi significativa na contribuição das emissões de N<sub>2</sub>O solo-atmosfera (Tabela 19).

Wick e outros (2005), em estudo realizado na Amazônia central, determinou que os fluxos de N<sub>2</sub>O foram mais altos na época chuvosa que na seca. Os fluxos de N<sub>2</sub>O da floresta sempre excederam os fluxos dos pastais, que não receberam nenhum tratamento com fertilizantes. Nos primeiros 6 meses, os fluxos de N<sub>2</sub>O dos pastais foram 67% menores e não mostraram uma tendência com a idade das pastagens. Nesta floresta, o nitrato foi a forma dominante de N inorgânico em ambas as épocas. Os resultados estão de acordo com outros estudos da Amazônia central e oriental, onde os fluxos dos solos de floresta são relativamente maiores que os das pastagens.

Mediante o uso de modelagem, através de um modelo espacialmente explícito, desenvolvido pelo INPE, foi estimada a emissão de carbono por causa do desmatamento na região da Amazônia Brasileira. Neste modelo, se incorporou as dinâmicas temporais relacionadas com processos de desmatamento e a heterogeneidade física e socioeconômica da região. Neste estudo se estimou que, na última década, a emissão por desmatamento de floresta primária foi de 0,21-0,26 Pg C ano<sup>-1</sup>. O crescimento de vegetação secundária apresentou um pequeno impacto no balanço de emissão devido à curta duração deste tipo de vegetação (AGUIAR et al., 2012).

De acordo com Martinelli e outros (2012), o balanço do nitrogênio na Amazônia Brasileira mostra que as principais entradas na região são a fixação biológica que ocorre nas florestas tropicais ( $7,7 \text{ Tg. ano}^{-1}$ ) e a fixação biológica em terras agrícolas, que ocorre devido, principalmente, a grandes áreas de cultivo de soja ( $1,68 \text{ Tg. ano}^{-1}$ ). A entrada pelo uso de fertilizantes nitrogenados é ainda incipiente, quando comparada com a fixação biológica sendo de  $0,48 \text{ Tg. ano}^{-1}$ . O maior fluxo de saída foi o fluxo fluvial ( $2,80 \text{ Tg.ano}^{-1}$ ).

Ometto e colaboradores (2014) encontraram diferenças substanciais na estimativa da densidade de biomassa e estabeleceram algumas alternativas para reduzir as incertezas, analisando os mapas de biomassa de recentes publicações e o reporte das estimativas de emissão de gases efeito estufa do Ministério de Ciências e Tecnologia do Brasil.

As principais inconsistências, nas medidas realizadas em campo, se devem a uma relação alométrica fraca em florestas secundárias, cerrado e/ou áreas de floresta degradadas. É necessária a criação de mapas de biomassa de alta resolução com a combinação de detecção remota e um trabalho intenso permanente em campo. As atuais emissões de carbono na Amazônia brasileira, provavelmente, se encontram sobre-estimadas, devido ao fato de que as altas perdas de biomassa recente não se tiveram em conta. Os mapas utilizados, atualmente, não consideram as mudanças no decorrer do tempo. No entanto, existe uma mudança anual no crescimento da floresta e na acumulação de biomassa de  $0.5$  a  $1.0 \text{ tC ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . Além disso, as dinâmicas de degradação da floresta primária ou da floresta secundária representam importantes contribuições para as incertezas relacionadas com emissões de carbono (OMETTO, 2014).

Coutinho e outros (2010) encontraram que as maiores perdas anuais de N, pela emissão de óxido nitroso, ocorrem nas áreas de mata atlântica (Tabela 19). A determinação da relação dos isótopos estáveis de  $\text{N}_2\text{O}$  pode melhorar o entendimento das contribuições relativas dos principais processos microbiológicos

(nitrificação e desnitrificação), responsáveis pela formação de  $N_2O$ . Devido ao fato de que a relação dos isótopos estáveis de  $^{15}N/^{14}N$  e  $^{18}O/^{16}O$  de  $N_2O$  derivado da desnitrificação podem diferir do  $N_2O$  derivado da nitrificação, esta técnica não invasiva permite estabelecer o caminho ambiental do  $N_2O$ , refletindo os processos microbiológicos de produção e consumo. Os valores publicados do enriquecimento isotópico por  $^{15}N$  são de -13 a -27% pela nitrificação e maior de -60% da nitrificação (PÉREZ et al., 2000; DE LA MORA, 2003).

As bactérias desnitrificantes selecionam  $N_2O$  isotopicamente leves para reduzir a  $N_2$  enriquecendo o restante  $N_2O$  em  $^{15}N$ . De acordo com Menyailo e colaboradores (2006), as fontes terrestres produzem  $N_2O$  leve em ambos isótopos e existe um fluxo de base de  $N_2O$  pesado da estratosfera à troposfera. No entanto, é preciso estabelecer as relações em diferentes tipos de solo, devido aos diversos gêneros de microrganismos nitrificantes e desnitrificantes que variam de um lugar a outro e podem originar enriquecimentos diferentes.

Em estudo realizado em solos de floresta tropical na Costa Rica e no Brasil (Pará), relação isotópica de  $N_2O$  mostrou diferenças nas estações de chuva e seca. Em conclusão, a fonte dominante de  $N_2O$  foi a desnitrificação. Quanto aos valores de  $^{18}O$ , as emissões foram mais enriquecidas na ordem de Latossolo vermelho > Argissolo vermelho > Cambissolo. Apenas uma pequena fração de  $N_2O$  foi reduzida a  $N_2$ , na Costa Rica (13-30%), comparada com a fração nos solos do Brasil (33-100%). Os processos físicos e microbiológicos podem explicar porque o consumo de  $N_2O$  é mais eficiente no Brasil (Latossolo vermelho) que em Costa Rica (Argissolo vermelho e Cambissolo).

No Brasil, os solos possuem maior densidade e textura mais fina que os de Costa Rica. A textura do solo afeta a capacidade de retenção de água e disponibilidade de  $O_2$  em um microlocal específico. Portanto, é mais provável que a redução de  $NO$  a  $N_2O$  e de  $N_2O$  a  $N_2$  aconteça em solos de textura fina que podem melhor reter água. Na América Latina, a agricultura apresenta um marcado crescimento no cultivo de soja nos anos 90, assim como uma recente expansão

do mercado de biocombustíveis. O cultivo de soja na América Latina representa 40% da produção global, sendo maior que em qualquer outra região do mundo. Na América Latina, a queima de biomassa para a obtenção de novas áreas agrícolas é estimada em  $150,000\text{km}^2 \text{ ano}^{-1}$ .

Existe, então, uma transferência de grandes quantidades de Nr do solo para a atmosfera, o qual se redistribui regionalmente. Parte do Nr retorna da atmosfera aos ecossistemas aquáticos e terrestre via deposição úmida e seca. A deposição total de N nas principais áreas agrícolas e urbanas na América Latina se encontra equiparável com países desenvolvidos. Estima-se que, para 2050, quatro de oito pontos importantes de biodiversidade se encontrarão com níveis perigosos de deposição de N.

As práticas agrícolas devem aumentar a diversidade funcional, imitando os ecossistemas naturais. As técnicas propostas incluem o uso estendido de plantio direto, culturas de cobertura, rotação de culturas e aumento da fixação de N natural (AUSTIN et al., 2013).

## **2.3 METODOLOGIA**

### **2.3.1 Características edafo-climáticas da área de estudo**

O estudo foi conduzido no Centro de Pesquisa e Tecnologia do Oeste Baiano em Luis Eduardo Magalhães (Fundação Bahia). O campo Experimental da Fundação Bahia se localiza no município de São Desidério – BA, no Oeste do estado da Bahia, no bioma denominado cerrado. Situa-se a 728 metros sobre o nível do mar ( $12^{\circ}45'30''$  Latitude Sul,  $45^{\circ}57'16''$  Longitude Oeste).

O solo na área do experimento é de tipo Latossolo Vermelho-amarelo A, de textura média (CUNHA et al., 2001) (Tabela 4).

**Tabela 4** - Propriedades químicas, granulométricas e hidrodinâmicas do Latossolo Vermelho (0 a 20 cm de profundidade) nas áreas de estudo

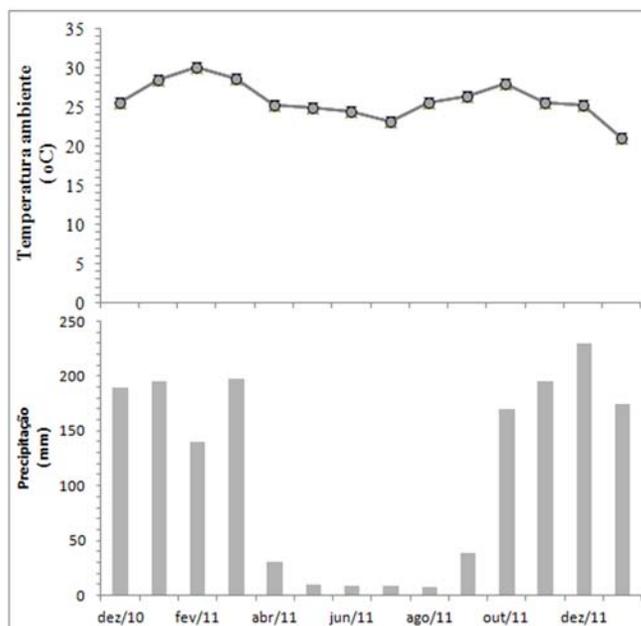
Parâmetro		Soja	Cerrado nativo
Densidade aparente	(g cm <sup>-3</sup> )	1,28	1,36
pH (CaCl <sub>2</sub> )		5,6	4,3
C.T.C* (mmolc/dm <sup>3</sup> )		40,8	46,2
C.T.C (%)	Potássio	1,7	1,5
	Cálcio	44,1	18,3
	Magnésio	27	9,7
	Alumínio	0,1	0,0
Argila	(g.kg <sup>-1</sup> )	229	238
Silte	(g.kg <sup>-1</sup> )	81	76
Areia total	(g.kg <sup>-1</sup> )	690	625
Carbono org.total	(g.kg <sup>-1</sup> )	27,5	31,4
N total	(g.kg <sup>-1</sup> )	1,93	2,81

\*Capacidade de troca de cátions

Fonte: Autora (2012)

De acordo com a classificação de Köppen, o clima é de tipo Aw, com temperaturas médias anuais de 24 °C e precipitação média anual de 1.200 mm, distribuídos entre os meses de novembro e março. A estação seca se apresenta entre os meses de abril e setembro (TOSSELO, 2002). A distribuição da precipitação pluviométrica e temperatura no período de estudo (dezembro 2011 a janeiro de 2012) se encontra na figura 14.

**Figura14** - Precipitação mensal acumulada e temperatura media anual em Luis Eduardo Magalhães

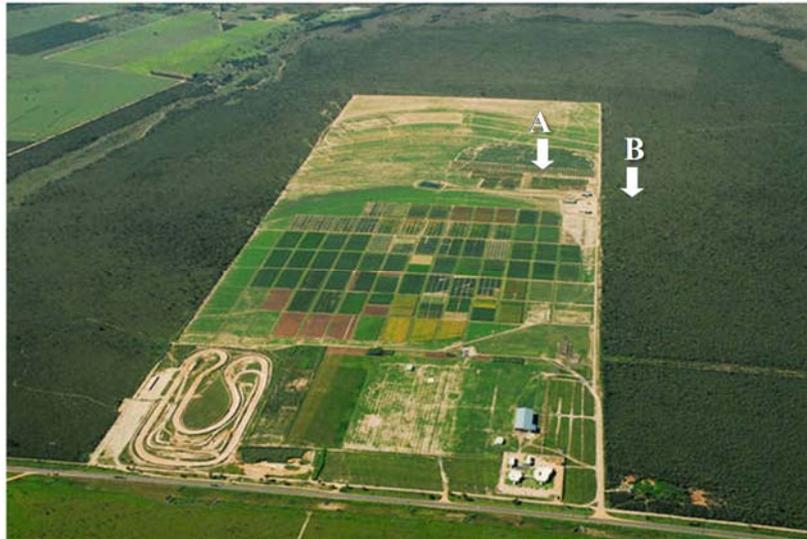


Fonte: Adaptado de INMET (2010-2012)

### 2.3.2 Áreas de estudo

Na Fundação Bahia se encontra o centro de pesquisa e tecnologia do Oeste da Bahia (CPTO-BA), o qual possui uma área de 200 hectares para pesquisa agrícola, rodeado de vegetação nativa característica do bioma cerrado (Figura 15).

**Figura 15** - Fotografia aérea da Fundação Bahia. A: área experimental de soja. B: relicto de Cerrado Nativo



Fonte: Fundação BA (2012)

No CPTO-BA foram selecionadas duas áreas: a primeira área experimental sem intervenção antrópica, constituída por um relicto de área nativa com vegetação classificada como cerrado *stricto sensu*. A segunda área submetida a cultivo de soja (*Glycina max.*), sendo a primeira vez que se desenvolvia qualquer tipo de cultivo nesta área (figura, 15).

A parcela de soja foi constituída por oito linhas de plantas de 5,0 m de comprimento, espaçadas 0,5 m nas entrelinhas e com 10 plantas  $m^{-1}$ . As correções e adubações para a instalação do experimento foram realizadas de acordo com análises químicas do solo e recomendações para a cultura (EMBRAPA, 2007).

A semeadura foi realizada com o cultivar de soja M-9144 RR. Este cultivar apresenta resistência a várias doenças como cancro de haste, mancha olho de rã, pústula bacteriana, entre outras. Esta semente apresenta um consumo de 40-50 unidades  $kg^{-1}$ , ciclo de 128-135 dias e população de 160-220 mil plantas  $ha^{-1}$ . A semente foi inoculada com 200 mL  $ha^{-1}$  de p.c. (*Bradyrhizobium ssp.*) e fertilizada com 90  $kg ha^{-1}$  de  $P_2O_5$  no sulco de semeadura (Figura 16).

**Figura 16** - Sementes de soja. A: sem inocular. B: inoculada. C: raiz com formação de nódulos



Fonte: Autora (2012)

A inoculação de sementes de soja com a bactéria específica, denominada *Bradyrhizobium japonicum*, substitui a adubação nitrogenada. A adubação nitrogenada, além de desnecessária, em muitas vezes é prejudicial à fixação do nitrogênio. Mesmo em solos com grandes quantidades de restos vegetais, não há efeito benéfico na aplicação de nitrogênio no sulco de semeadura sobre a produção de grãos. Atualmente, no Brasil, não são mais recomendados fertilizantes nitrogenados para a cultura da soja.

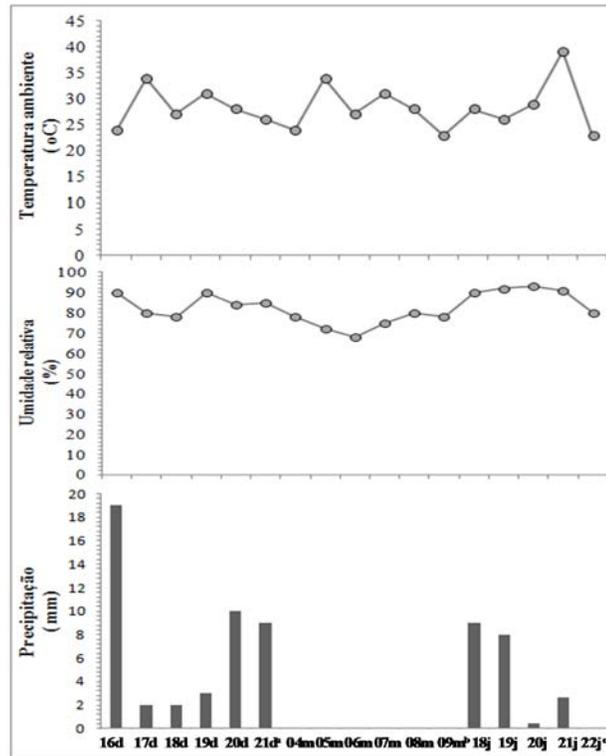
A inoculação das sementes deve ser feita todos os anos, para que a nodulação ocorra com as estirpes presentes no inoculante e não com aquelas presentes no solo que podem ser de baixa eficiência (LOPES, 1994). A fixação biológica do  $N_2$  na cultura da soja é capaz de sustentar produções de até  $4 \text{ t ha}^{-1}$  sem o uso de fertilizantes nitrogenados (CAMPOS, 2001).

### 2.3.3 Campanhas de colheita

Foram realizadas três campanhas de coleta. O primeiro período de coleta (16-21/12/2010) coincidiu com o pré e pós-plantio no campo de soja. Neste período, se registrou o maior índice de chuvas, com nível máximo de 19 mm. No segundo período (04-09/05/2011), a campanha foi realizada durante a pré e a pós-

colheita da soja, considerada como época seca. Neste período, também foi realizada amostragem em área de Cerrado.

**Figura 17-** Temperatura média, umidade relativa e precipitação dos períodos avaliados



Fonte: Adaptado de INMET (2010-2012)

<sup>a</sup> 16d-21d: 16-21/dezembro/2010. <sup>b</sup> 04m-08m: 04-09/maio/2011.  
<sup>c</sup> 18j-22j: 18-22/janeiro/2012.

A terceira campanha foi realizada na época chuvosa (18-22/01/2012) em área natural de Cerrado, com registro de precipitação de até 9mm. A distribuição da precipitação pluviométrica, umidade relativa e temperatura ambiente para os dias de estudo se encontram na figura 17.

### 2.3.4 Técnica de Amostragem

Para a coleta dos gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O foi seguida a técnica de amostragem de câmara estática, com base em outros estudos (GARCIA et al., 2004; VARELLA et al., 2004; ESCOBAR, 2008; ZUCUNI, 2009; NETO, 2009). Foram utilizadas

câmaras estáticas de Policloreto de vinila (PVC), construídas no LAQUAM seguindo o modelo de Saggart e colaboradores (2004), sem nenhuma modificação.

Estas câmaras têm como vantagem fácil transporte, instalação e remoção, sem requerer eletricidade em campo (GUARIN, 2010). Estão conformadas por duas partes: a primeira, parte móvel, com forma cilíndrica fechada na parte superior e adaptada com termômetro, ventilador e septo de borracha pelo qual foram retiradas as amostras de gás durante as coletas; com dimensão de 30 cm de altura e 30 cm de diâmetro, com volume de amostragem total de  $0,0147\text{m}^3$  e uma área de cobertura de  $0,049\text{m}^2$  (figura 18).

**Figura 18** - Câmara estática instalada em campo



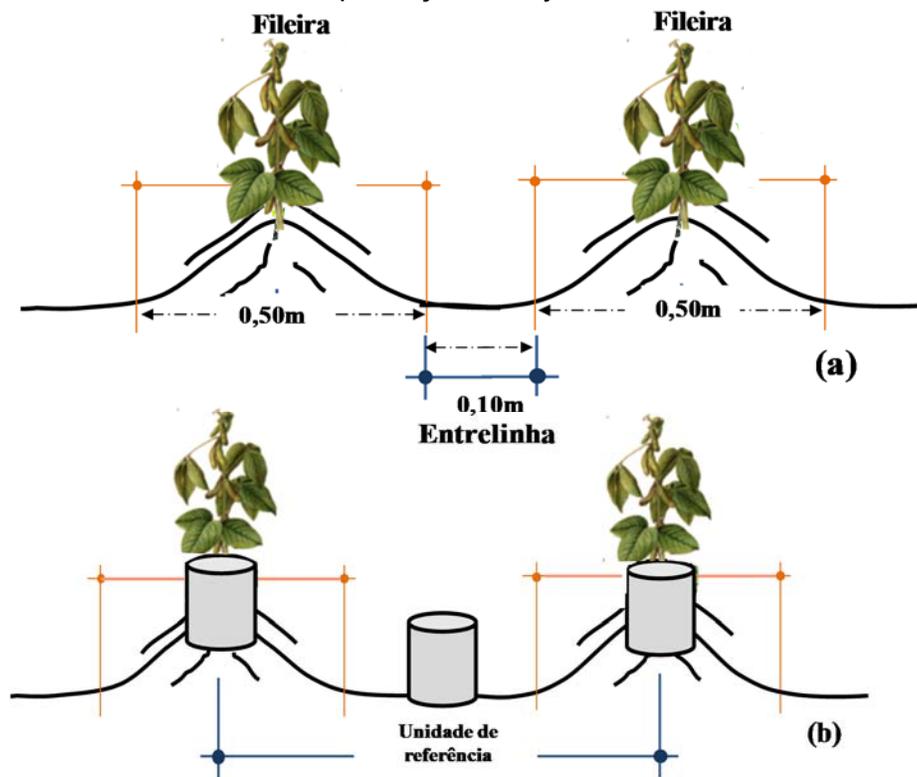
Fonte: Autora (2012)

A segunda parte é uma base circular metálica com calha, com diâmetro de 30 cm e 10 cm altura. A base foi inserida no solo a uma profundidade de 10 cm, sendo a calha exposta para encaixe da parte móvel da câmara. A instalação da base foi realizada 24 horas antes da amostragem para permitir o restabelecimento das condições perturbadas no solo.

No relicto natural de Cerrado, a amostragem foi realizada em uma zona topograficamente homogênea, com superfície plana. Neste espaço, foram localizadas e distribuídas três câmaras estáticas, distanciadas 10 m entre elas.

Com base no espaçamento do plantio de soja, foram estabelecidas duas subáreas denominadas linhas e entrelinhas. A linha se caracteriza pelo alto afrouxamento do solo (maior porosidade), infiltração de água e redução da resistência ao desenvolvimento do sistema radicular das plantas. A entrelinha tem espaçamento maior para favorecer o desenvolvimento dos galhos das plantas e evitar a concorrência pela luz solar e crescimento exagerado no sentido vertical com prejuízos na produção (figura 19).

**Figura 19** - Subáreas de estudo na plantação de soja.



Fonte: Autora (2010)

Com base no espaçamento no campo de soja - 0,10 m na entrelinha e 0,50 m na linha - se estabeleceu como unidade de referência o espaçamento entre duas linhas, com largura aproximada de 0,60 m. As duas linhas representam 83,3% da unidade de referência.

No momento de amostragem, a parte móvel da câmara era encaixada na calha da base metálica e se adicionava 200 mL de água, como forma de selagem, impedindo a troca gasosa entre o interior da câmara e o ambiente. Após a selagem, duas amostras de gás de 100 mL foram coletadas, a primeira no início do intervalo de coleta ( $T_0$ ), e a segunda ao final ( $T_1$ ).

O volume de água na calha metálica foi mantido aproximadamente constante ao longo da amostragem, adicionando-se a cada 2 ou 3 horas alguns mililitros de água, dependendo da velocidade de evaporação.

A cada dia, a coleta foi realizada a partir das 8:00 h até 18:00 h, em intervalos de amostragem de 90 min. A campanha de amostragem teve dois objetivos: o primeiro foi determinar a variabilidade diurna dos fluxos dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , estabelecendo o perfil de emissão diurna e identificando os períodos de máxima e mínima emissão; o segundo objetivo foi determinar a variabilidade temporal baseados nos períodos de máxima e mínima emissão.

#### *2.3.4.1 Conservação das amostras*

A amostragem e conservação de gases em dispositivos adequados é o primeiro procedimento a ser avaliado e controlado no momento de realizar campanhas de coleta, com o intuito de evitar perdas, contaminação ou alteração dos analitos de interesse. Na primeira parte deste estudo, as amostras de gás foram coletadas em momentos  $T_0$  e  $T_{90}$ , em ampolas de vidro previamente evacuadas, com capacidade de 100mL e equipadas com torneira. O tempo selecionado de 90 min resultou suficiente para a recuperação do gradiente de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  no interior da câmara, de acordo com ensaios realizados previamente com amostragem em diferentes tempos, assumindo que a concentração do gás retirado dentro da câmara varia linearmente no tempo.

O uso de ampolas de vidro resultou ser adequado para transporte e conservação das amostras gasosas até o momento de análise; no entanto, foi

observado que este sistema limita o número de amostras coletadas, devido ao volume ocupado e aos cuidados requeridos durante seu transporte. Portanto, neste trabalho, foi proposta uma metodologia diferente para a conservação de gases coletados em campo, avaliando-se o uso de tubos Vacutainer® (tubos para coleta de sangue a vácuo), considerados como uma alternativa viável. Como vantagens destacam-se que eles são sistemas portáteis de pequena dimensão, permitem um acondicionamento mais seguro da amostra e a possibilidade de conservar replicatas o que gera maior segurança em caso de problemas durante o transporte, estocagem e/ou análise (Figura 20).

**Figura 20** - Sistema Vacutainer® para conservação de amostras gasosas



Fonte: Autora (2011)

A: Ampolas de vidro com padrões ou amostras. B: Amostragem em tubo Vacutainer® com o sistema venoject. C: Tubos Vacutainer®.

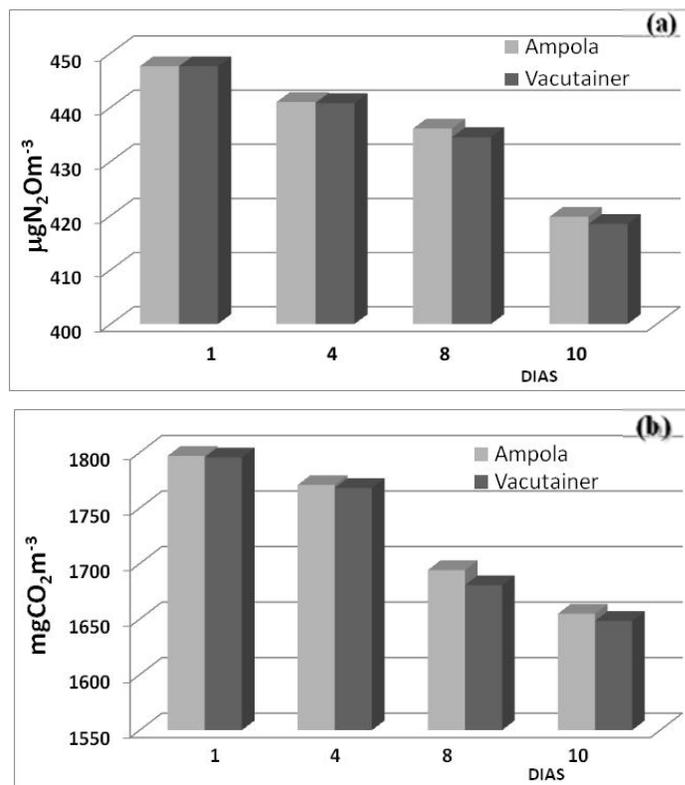
A estabilidade de amostras gasosas em função do tempo foi determinada, utilizando tubos coletores Vacutainer® secos de 10 mL. O estudo foi conduzido em bancada e em campo, sendo a primeira vez que este dispositivo foi usado na determinação de emissões gasosas solo-atmosfera. Foram conservadas misturas de gás padrão de CO<sub>2</sub> (1000 ppm) e N<sub>2</sub>O (250 ppb) em ampolas de vidro de 100

mL, a partir das ampolas foi tomada uma sub-amostra com agulhas tipo venoject em tubos Vacutainer® de 10mL (Figura 20).

Os gases foram conservados durante 10 dias e determinada sua concentração a cada dia por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons.

Ao longo do tempo, encontrou-se uma diminuição na concentração dos padrões. No 10º dia, o tubo Vacutainer® mostrou uma conservação de 91,6% do padrão de CO<sub>2</sub> e 93,0% de N<sub>2</sub>O (Figura 21).

**Figura 21** - Variação na concentração de padrões de CO<sub>2</sub> (a) e N<sub>2</sub>O (b) ao longo do tempo



Fonte: Autora (2011)

Não foram encontradas diferenças significativas na conservação da mistura padrão entre os tubos Vacutainer® e as ampolas de vidro. Quando comparados os

dois sistemas, para CO<sub>2</sub> as variações foram de 0,07 a 0,75% e para N<sub>2</sub>O de 0,00 a 0,35%.

Para determinar o efeito da conservação em condições de campo foram coletadas 20 amostras em cultura de soja com câmara estática, correspondentes à emissão solo-atmosfera. A coleta foi realizada inicialmente em ampolas de vidro e transferidas a tubos Vacutainer®.

Em condições de campo, se observou que a concentração das amostras não apresentava variações significativas. Assim, o sistema Vacutainer® mostrou uma conservação de 98 a 100% para CO<sub>2</sub> e de 96 a 100% para N<sub>2</sub>O com respeito às ampolas de vidro.

Neste estudo, encontrou-se que o uso de tubos Vacutainer® para a estocagem de amostras gasosas coletadas em câmaras estáticas representa uma alternativa viável e de baixo custo. De acordo com os resultados, é recomendável realizar as análises de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O na primeira semana após amostragem, já que podem se apresentar perdas por permeação.

### **2.3.5. Método cromatográfico**

As amostras foram analisadas usando cromatógrafo de gás Varian® equipado com <sup>63</sup>Ni detector por captura de elétrons-DCE. A coluna empacotada utilizada foi Hayesp-D, 80/100 mesh de 3,0 m x 3 mm. As condições cromatográficas de trabalho foram: 33°C na coluna, 100°C no injetor e 300°C no detector. O volume de injeção de amostra foi 2 mL, utilizando nitrogênio ultrapuro como gás de arraste com fluxo de 17 mL min<sup>-1</sup>.

Na calibração analítica, foi utilizada uma mistura padrão de CO<sub>2</sub> de 4500 ppm e de N<sub>2</sub>O de 20 ppmv (White Martins). A partir deles foram preparados padrões secundários na faixa de concentração de 100-4500 ppm de CO<sub>2</sub> e 31-500 ppb de N<sub>2</sub>O. Os padrões foram preparados através da diluição por pressão da mistura padrão em ar sintético ultraseco (White Martins), utilizando o sistema de linha de vácuo implementado no LAQUAM (OLIVA, 1998).

Realizaram-se os cálculos da concentração de N<sub>2</sub>O, assumindo que as concentrações deste gás no interior da câmara variam linearmente no tempo. Portanto, utilizaram-se os parâmetros da equação de regressão linear da curva analítica (HEALY, 1996; LI et al., 2000):

$$y = ax + b \quad (14)$$

onde,

x= concentração de CO<sub>2</sub> (ppmv) ou N<sub>2</sub>O na amostra (ppbv);

y= área do pico de CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O no cromatograma;

b= Coeficiente linear da reta e

a= Coeficiente angular da reta.

O branco amostral em campo foi considerado como o ar coletado ao início das amostragens, ou seja, a concentração atmosférica em campo. Foram realizadas calibrações analíticas semanais e a injeção diária de padrões selecionados aleatoriamente para monitoramento da sensibilidade.

#### *2.3.5.1 Validação do método*

Para validar o método analítico, foram considerados os seguintes parâmetros: linearidade, precisão (repetibilidade, reprodutibilidade e repetibilidade amostral), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ).

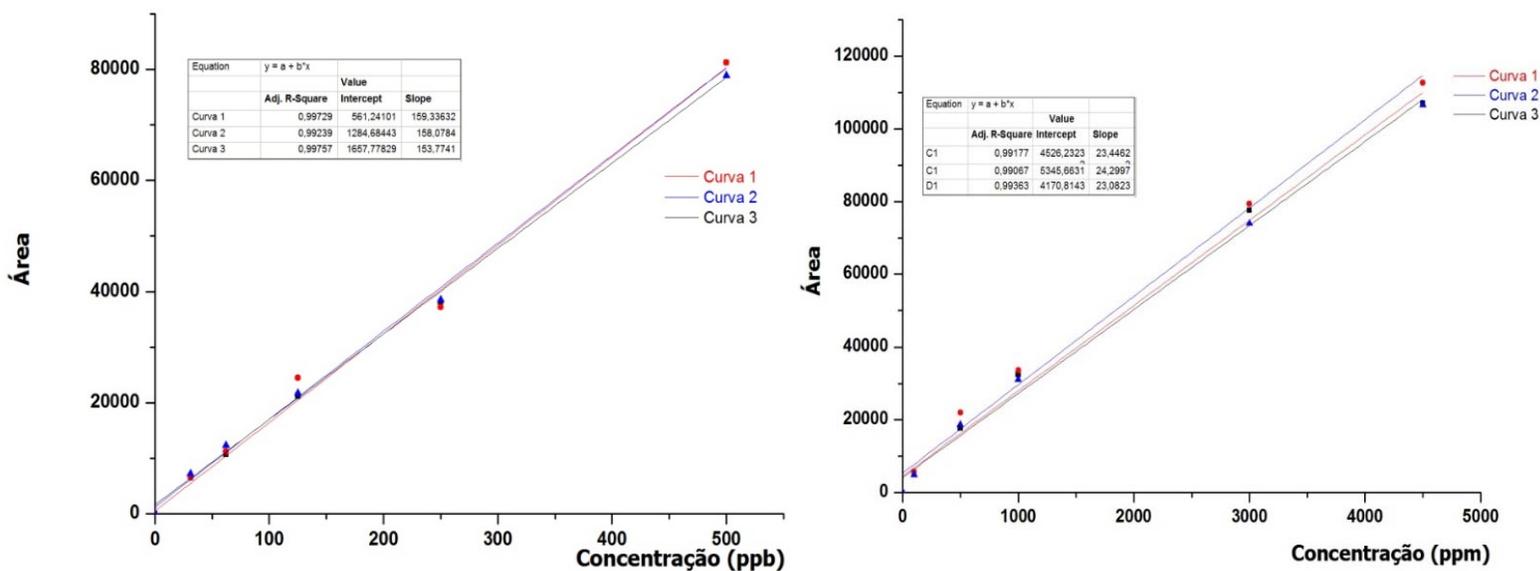
#### *2.3.5.2 Linearidade*

A linearidade é a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em análises, dentro de uma determinada faixa de aplicação ou concentração (ICH, 1995).

A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a concentração do analito pode ser quantificada através da relação matemática entre o sinal e a

concentração da espécie de interesse, a partir de sinais medidos para concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de *curva analítica* (BARROS, 2002 *apud* RIBANI et al., 2004).

**Figura 22** - Curvas analíticas de calibração: (a)CO<sub>2</sub> (b)N<sub>2</sub>O



Como se observa na Figura 22 e na Tabela 5, foram realizadas curvas de calibração diariamente antes da análise de amostras. As curvas incluíram padrões secundários de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O correspondentes ao intervalo compreendido entre 10 - 160% da concentração atmosférica, atendendo aos requisitos de precisão e exatidão (SWARTZ, 1998 *apud* RIBANI et al., 2004).

**Tabela 5** - Áreas dos picos CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O da calibração analítica e coeficientes de determinação

CO <sub>2</sub>							
Concentração	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5	Curva 6	Curva 7
0	0	0	0	0	0	0	0
100	5619	8654	4865	5059	5370	5732	4892
500	17762	19982	16950	18370	17309	18205	15872
1000	28454	33577	29043	31717	30165	31753	30212
2000	52120	59120	51421	55622	53289	56412	54983
3000	75625	82368	74987	77725	77391	82171	78329
4500	107058	122621	116529	117645	111721	123459	121002
R <sup>2</sup>	0,997	0,997	0,998	0,997	0,998	0,999	0,999
<b>Média R<sup>2</sup></b>	<b>0,998</b>	<b>D-p.</b>	<b>9,00E-04</b>		<b>CV:</b>	<b>9,02E-04</b>	

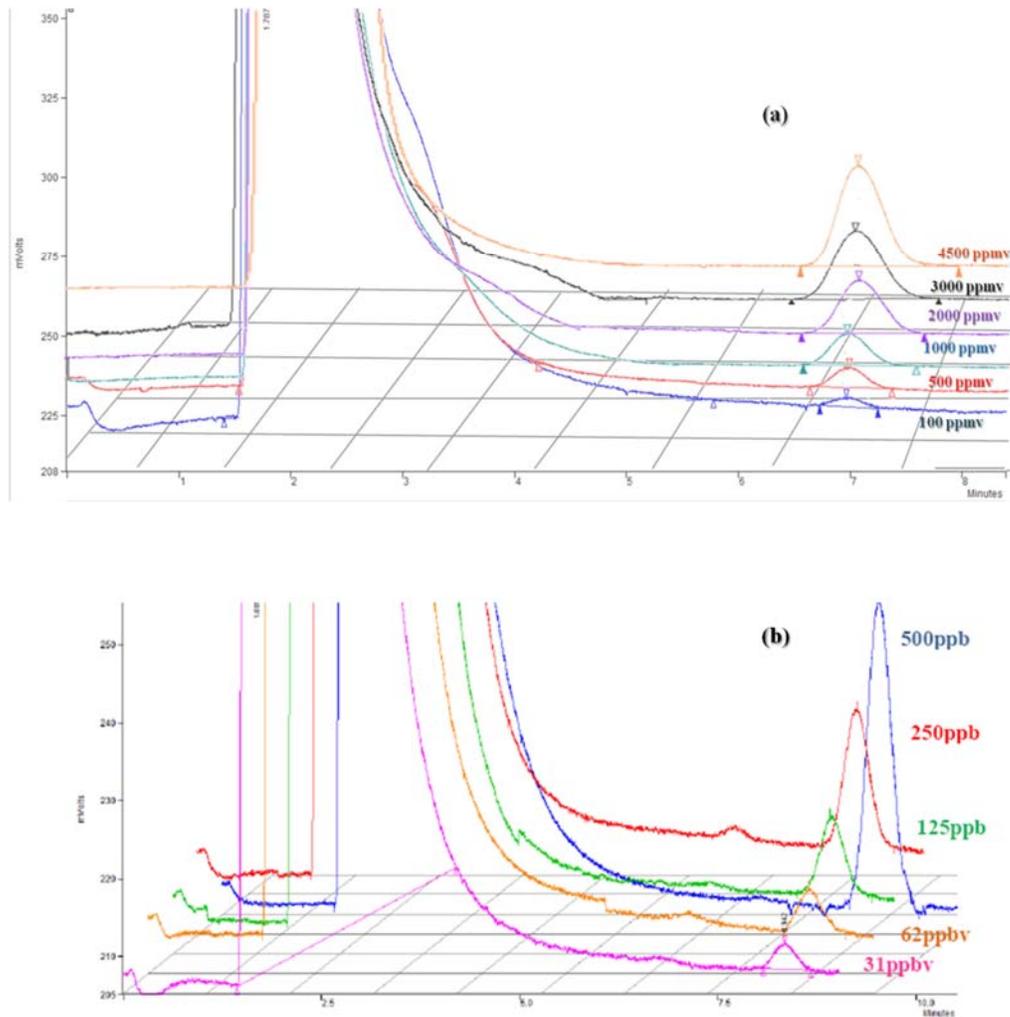
  

N <sub>2</sub> O							
Concentração	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5	Curva 6	Curva 7
0	0	0	0	0	0	0	0
31	6540	7131	6423	6591	7291	5830	5921
62	10738	12384	11474	11283	12310	11730	12287
125	21295	23491	25516	23420	21752	23492	23734
250	38821	38931	43104	39203	38524	40218	39002
500	81211	82003	84291	81231	78923	83192	79885
R <sup>2</sup>	0,999	0,997	0,997	0,998	0,998	0,998	0,997
<b>Média R<sup>2</sup></b>	<b>0,998</b>	<b>D-p.</b>	<b>7,56E-04</b>		<b>CV:</b>	<b>7,57E-04</b>	

Fonte:Autora (2012)

Os cromatogramas mostraram o maior pico com tempo de retenção de aproximadamente 1,6 min correspondente ao oxigênio. O pico de CO<sub>2</sub> apresentou um tempo de retenção de 7,06 min, e o pico de N<sub>2</sub>O de 8,32 min. Na figura 23, se observa a diferença na altura dos picos em função da concentração dos padrões analisados.

**Figura 23** - Vista geral dos cromatogramas dos padrões (a) CO<sub>2</sub> (b) N<sub>2</sub>O



Fonte: Autora (2012)

### 2.3.5.3 Precisão

Este parâmetro representa a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões. A precisão pode ser expressa pela estimativa do desvio-padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV%) (ICH, 1995; IUPAC, 2002).

**Tabela 6** - Resultado do teste de repetibilidade e reprodutibilidade

Teste	Padrão CO <sub>2</sub> 500 ppm		Repetibilidade amostral
	Repetibilidade	Reprodutibilidade	
No. Injeções	Área do pico		
1	17360	15932	75515
2	17105	17394	78950
3	16964	17750	77454
4	17427	15752	81549
5	17584	16938	79725
6	16981	19284	
7	18036	15884	
8	17067	17596	
9	18459	17805	
10	18302	18143	
<b>Média</b>	<b>17393,5</b>	<b>17495</b>	<b>78950</b>
<b>D-p</b>	<b>5,55x10<sup>2</sup></b>	<b>1,13x10<sup>3</sup></b>	<b>2,29x10<sup>3</sup></b>
<b>CV</b>	<b>3,19x10<sup>-2</sup></b>	<b>6,48x10<sup>-2</sup></b>	<b>2,90x10<sup>-2</sup></b>

Teste	Padrão N <sub>2</sub> O 125 ppb		Repetibilidade amostral
	Repetibilidade	Reprodutibilidade	
No. Injeções	Área do pico		
1	21752	21752	7293
2	22395	23289	7395
3	22519	24517	7468
4	21940	23581	7352
5	21379	21595	7389
6	22832	24495	
7	23601	23562	
8	23297	23728	
9	21115	21902	
10	21098	22831	
<b>Média</b>	<b>22167,5</b>	<b>23425,5</b>	<b>7389</b>
<b>D-p</b>	<b>8,84x10<sup>2</sup></b>	<b>1,08x10<sup>3</sup></b>	<b>6,40x10<sup>1</sup></b>
<b>CV</b>	<b>3,99x10<sup>-2</sup></b>	<b>4,59x10<sup>-2</sup></b>	<b>8,67x10<sup>-3</sup></b>

Fonte: Autora (2011)

• **Repetibilidade:** corresponde ao grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas com a totalidade das condições seguintes: mesmo método; mesmo analista; mesmo instrumento de medição; mesmo local e repetições em instantes sucessivos. Este parâmetro envolve várias medições da mesma amostra, em diferentes preparações. Algumas

vezes é denominado precisão intraensaio e pode ser expresso pelo coeficiente de variação ou intracorrída (ANVISA, 2003 apud RIBANI, 2004; SHABIR, 2003).

A repetibilidade foi avaliada injetando-se um mesmo padrão 10 vezes consecutivas no mesmo dia e pelo mesmo operador. A repetibilidade amostral foi realizada a partir da análise de 5 amostras coletadas simultaneamente em campo. Para este teste, o RSD foi de 2,9 % para CO<sub>2</sub> e 0,87% para N<sub>2</sub>O (tabela 6).

• **Reprodutibilidade:** este parâmetro corresponde ao grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma grandeza, quando são efetuadas as medições individuais variando-se condições como: operador, local, tempo, condições de utilização, instrumento, método, entre outras. A reprodutibilidade foi representada pela estimativa do desvio-padrão relativo de todas as injeções do mesmo padrão. O grau de concordância relativo às 10 medidas do padrão de CO<sub>2</sub> de 500ppmv foi 6,48% e de N<sub>2</sub>O de 125 ppbv foi 4,59 % (tabela 6).

#### 2.3.5.4 Limite de detecção (LOD)

Este parâmetro representa a menor concentração do composto de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por meio de um procedimento experimental. Para determinar o LOD do método analítico, foram seguidas as recomendações técnicas do ICH (1995); IUPAC (2002) e INMETRO (2003). Foi utilizado o método baseado nos parâmetros da curva analítica, como: a inclinação (S) e a estimativa do desvio-padrão (s) da equação da linha de regressão, expressado como:

$$LOD = 3x \frac{s}{S} \quad (15)$$

O LOD calculado para N<sub>2</sub>O foi de 30 ppbv e para CO<sub>2</sub> de 271,8 ppmv (tabela 7).

**Tabela 7** - Equações e parâmetros para a determinação do limite de detecção do método analítico para N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>

N	Equação da curva N <sub>2</sub> O	R <sup>2</sup>	Inclinação (S)	D-p (s)	LOD*	LOQ*
6	159,84x + 646,98	0,999	159,84	1159,9	21,8	72,6
6	159,6x + 1574,8	0,997	159,6	1898,5	35,7	119,0
6	166,69x + 1574,9	0,997	166,69	1790,8	32,2	107,4
6	159,29x + 1256,3	0,998	159,29	1617	30,5	101,5
6	153,77x + 1657,8	0,998	153,77	1426,6	27,8	92,8
6	163,85x + 976,08	0,998	163,85	1461,4	26,8	89,2
6	156,47x + 1560,6	0,997	156,47	1828,9	35,1	116,9
6	161,38x + 2142,1	0,996	161,38	1919,3	35,7	118,9
6	156,32x + 2678,5	0,997	156,32	1723,7	33,1	110,3
6	167,69x + 1204,9	0,999	167,69	1199,9	21,5	71,6
<b>Média (ppbv)</b>					<b>30(±5,4)</b>	<b>100(±17,9)</b>

Valores entre parênteses representam os D-p das estimativas de LOD e LOQ

N	Equação da curva CO <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	Inclinação (S)	D-p (s)	LOD*	LOQ*
6	23,435x + 3787,6	0,997	23,44	2469,3	316,1	1053,7
6	26,266x+4967,3	0,997	26,27	2818	321,9	1072,9
6	25,095x+2177,9	0,998	25,10	2093,3	250,2	834,2
6	25,418x+3428,3	0,997	25,42	2510,4	296,3	987,6
6	24,406x+3476,2	0,998	24,41	2201,9	270,7	902,2
6	26,762x+2954,3	0,998	26,76	1872,7	209,9	699,8
6	26,259x+1974,1	0,999	26,26	1751,6	200,1	667,0
6	24,597x+2635,8	0,999	24,60	1550,1	189,1	630,2
6	25,71x+2586,9	0,998	25,71	3409,9	397,9	1326,3
6	23,87x+3137,7	0,998	23,87	2118,5	266,3	887,5
<b>Média (ppmv)</b>					<b>271,8(±64,4)</b>	<b>906,1(±214,5)</b>

Valores entre parênteses representam os D-p das estimativas de LOD e LOQ.

Fonte: Autora (2012)

### 2.3.5.5 Limite de quantificação (LOQ)

Este parâmetro se define como a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra sob as condições experimentais adotadas. Para determinar o LOQ do método analítico foram consideradas as recomendações do ICH (1995); IUPAC (2002) e INMETRO (2003); utilizando como critério a relação entre a estimativa do D-p da resposta (s) e a inclinação da curva analítica (S), a partir da Equação 14.

$$LD = 10x \frac{s}{s} \quad (16)$$

Como se observa na tabela 7, o LQ para N<sub>2</sub>O foi 100 ppbv e para CO<sub>2</sub> 906,1 ppmv.

### 2.3.6 Determinação dos fluxos de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>

O aumento da concentração dos gases na câmara estática variou linearmente com o tempo ( $R_2 > 0,90$ ). Desta forma, os fluxos dos gases foram calculados usando regressão linear. Estabelecendo a mudança de concentração do gás ao longo do tempo, se pode determinar o fluxo de emissão, por médio da seguinte equação:

$$Q = \frac{V}{A} x \left( \frac{C - C_0}{t} \right) \quad (17)$$

Onde Q é o fluxo dos gases (N<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>), V o volume da câmara (m<sup>3</sup>), A corresponde à área da base da câmara (m<sup>2</sup>), C é a concentração do gás (µg m<sup>-3</sup>) no tempo t<sub>90</sub>, C<sub>0</sub> é a concentração inicial a t<sub>0</sub>, t é o tempo em horas (LI, 2000; USDA, 2003).

#### 2.3.6.1 Variabilidade diurna e temporal nos fluxos de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>

Para estimar os fluxos dos gases no estudo de variabilidade diurna, foi assumida uma aproximação de cálculo integral. Os fluxos foram determinados como µgN<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> ou mgCO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, em época seca e chuvosa da seguinte forma:

1. Nos horários de 9h00 até 15h20, se apresentou aumento do fluxo em intervalos de 2 horas. Assim, durante o dia, as maiores taxas de emissão ocorreram em um período de 6 horas.

2. Estima-se que, a partir das 16h00min até 09h00min, as taxas de emissão foram baixas, compreendendo um período de 18horas. Deste modo, foram estimadas as médias dos fluxos mínimo, máximo e médias diariamente, seguindo os cálculos como se observa a continuação:

a) Fluxo mínimo da variabilidade diurna para cada subárea:

$$\begin{aligned} & \text{Fluxo mínimo } vd_{\text{subárea}} \\ &= \left[ \frac{A + A'}{2} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

No qual, *subárea* corresponde à linha ou entrelinha, *A* é ao menor fluxo registrado na primeira hora de amostragem, *A'* é o menor fluxo registrado na última hora de amostragem.

b) Fluxo máximo da variabilidade diurna para cada subárea:

$$\begin{aligned} & \text{Fluxo máximo } vd_{\text{subárea}} \\ &= \left[ \frac{B \times 2 + B' \times 2 + B'' \times 2}{6} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

No qual, *subárea* corresponde a linha ou entrelinha; os valores *B*, *B'* e *B''*, correspondem aos 3 fluxos maiores encontrados durante o dia.

Para a variabilidade temporal dos fluxos dos gases, se utilizaram os dados obtidos no conjunto de dias de amostragem em cada subárea nos diferentes períodos avaliados. O maior fluxo é afetado pelo percentual de relação entre o fluxo máximo obtido e o fluxo máximo determinado no estudo de variabilidade diurna. Assim, para a variabilidade temporal, seguiram-se os seguintes parâmetros:

c) Percentual do fluxo médio máximo:

$$\% \text{fluxo máximo subárea} = \left[ \frac{\text{Fluxo máximo } vd_{\text{subárea}}}{\text{Fluxo maior } 6h_{\text{subárea}}} \right] \times 100 \quad (20)$$

No qual, *subárea* corresponde à linha ou entrelinha; *fluxo máximo*  $vd_{\text{subárea}}$  ao fluxo máximo na variabilidade diurna calculado anteriormente, e *fluxo maior*  $6h_{\text{subárea}}$  corresponde ao maior fluxo que se encontrou no estudo da variabilidade temporal.

d) Fluxo médio da área plantada:

$$\text{Fluxo médio } vt_{\text{subárea}} = \frac{[(\text{fluxo médio } \min_{\text{subárea}} \times 18h) + (\text{fluxo médio } \max_{\text{subárea}} \times 6h \times \text{fluxo máximo}_{\text{subárea}})]}{24h} \quad (21)$$

No qual, *subárea* corresponde à linha ou entrelinha, *fluxo médio*  $\min_{\text{subárea}}$  é a média dos fluxos encontrados na primeira amostragem diurna, nos dias de estudo, e *fluxo médio*  $\max_{\text{subárea}}$  corresponde à media dos fluxos encontrados no período de máxima emissão nos dias de estudo.

e) Fluxo da área plantada:

$$\text{Fluxo } vt_{\text{cultura}} (\mu g N_2 O m^{-2} h^{-1}) = \frac{[\text{Fluxo médio } vt_{\text{fileira}} \times C' + \text{Fluxo médio } vt_{\text{entrelinha}} \times C'']}{C} \quad (22)$$

No qual,  $C'$  corresponde à largura da subárea linha,  $C''$  corresponde à largura da subárea entrelinha e  $C$  corresponde à largura total da unidade de referência, de acordo com a figura 19.

### 2.3.7 Amostragem do solo

Em cada área de estudo e ao início da campanha, foram coletadas amostras compostas homogêneas de solo, na camada de 0-10 cm de profundidade para estabelecer as características físico-químicas do solo. Na soja, foi tomada uma amostra composta por cada subárea. Foram determinados alguns dos fatores que afetam a velocidade de nitrificação e desnitrificação, como a umidade e temperatura do solo, entre outros (FAO, 2004). As análises físicoquímicas foram realizadas nos laboratórios da Fundação Bahia e no laboratório de Estudos do Petróleo - LEPETRO do Instituto de Geociências da UFBA, como se encontra na Tabela 8.

**Tabela 8** - Características físicoquímicas do solo avaliadas nas áreas sob estudo

Parâmetros				
Químico	Técnica analítica	LOD	Físico	Técnica analítica
N total (%)	LEPETRO 014. (EMBRAPA, 1997) Método de Kjeldahl	0,08	Densidade aparente (kgdm <sup>-3</sup> )	Anel volumétrico. (EMBRAPA, 1979)
Amônia (mg/kg)	LEPETRO 025 (EMBRAPA, 1997)	1,00	Porosidade total (%)	Porcentagem da macroporosidade mais porcentagem da microporosidade (EMBRAPA, 1979).
Nitrato (mg/kg)	LEPETRO 017 (EMBRAPA, 1997)	1,00	EPSA (%)	Umidade gravimétrica (secagem de amostra em estufa a 105°C por 24h). Teor gravimétrico convertido em EPSA (%) através de fórmula Linn & Doran (1984).
Carbono orgânico total (%)	LEPETRO 002 Método titulométrico (EMBRAPA, 1997)	0,04	Textura	Densímetro (EMBRAPA, 1979)
Matéria orgânica (%)	LEPETRO 002 (EMBRAPA, 1997)	0,04		
pH	LEPETRO 002 (EMBRAPA, 1997)	0,08		

Fonte: Autora (2012)

No estudo de variabilidade temporal dos gases, as coletas foram acompanhadas de análises de umidade do solo. Também foi determinada a porcentagem de Espaço Poroso Saturado de Água -EPSA como indicador das mudanças nos níveis de O<sub>2</sub> segundo a equação (HELLEBRAND et al., 2008; KAVDIR et al., 2008):

$$\% EP\text{SA} = \left( \frac{\text{Umidade Gravimétrica} \times \text{Densidade Aparente}}{\text{Porosidade Total}} \right) \times 100 \quad (23)$$

A temperatura no solo a 10 cm de profundidade foi registrada utilizando termômetros convencionais de expansão, com bulbo sensível (capilar transparente). A temperatura interna da câmara foi medida com termômetro digital espeto, e os dados da temperatura ambiente foram consultados no INMET para os anos 2011 e 2012.

### 2.3.8 Análises Estatísticas

- **Estatística descritiva e teste de Normalidade**

Utilizou-se o software SAS System e Origin Microcal para realizar o tratamento estatístico dos dados. Foram realizadas as estatísticas descritivas (média, mínimos, máximos, desvio-padrão, intervalo de confiança, etc.).

Para avaliar a distribuição normal das variáveis dependente e independentes, foi realizado o teste Shapiro-Wilk com nível de significância de 5%, o qual foi selecionado por se tratar de um número de dados menor de 30 ( $n < 30$ ). As hipóteses do teste são descritas como:

***H<sub>0</sub>***: Os dados não provêm de uma distribuição teórica normal

***H<sub>a</sub>***: Os dados provêm de uma distribuição teórica normal

Desta forma, quando no teste de Shapiro-Wilk o valor de  $p$  for menor de 0,05 ( $p < 0,05$ ), se aceita a  $H_0$ , e se pode estabelecer que não existe uma distribuição normal nos dados analisados.

- **Correlação linear de Pearson**

Foram determinadas as relações entre fluxos diários, temperaturas e umidade utilizando a correlação linear de Pearson. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de correlação ( $r$ ). O coeficiente mede a força da associação linear entre X e Y, assumindo valores entre -1 e +1 (tabela 9).

**Tabela 9** - Associação linear de Pearson

<i>Valor do r</i>	<i>Magnitude</i>
- 1,00	Correlação negativa perfeita
- 0,95	Correlação negativa forte
- 0,50	Correlação negativa moderada
- 0,10	Correlação negativa fraca
0,00	Ausência de correlação
+ 0,10	Correlação positiva fraca
+ 0,50	Correlação positiva moderada
+ 0,95	Correlação positiva forte
+ 1,00	Correlação positiva perfeita

Fonte: Fernández (2001)

As hipóteses na correlação linear de Pearson são descritas como:

*H<sub>0</sub>*: A associação entre as variáveis fluxo-temperatura e fluxo-umidade não é significativa e não existe correlação.

*H<sub>a</sub>*: A variável fluxo é uma variável dependente da temperatura, portanto, existe uma correlação significativa.

Assim, para o teste de correlação de Pearson, quando o valor  $p$  for maior de 0,05, ( $p > 0,05$ ), se aceita a *H<sub>0</sub>*, estabelecendo que não existe associação significativa entre as variáveis analisadas, com uma margem de erro menor a 5%.

- **Igualdade de medias (TUKEY)**

A comparação dos fluxos de gases entre as áreas estudadas foi realizada usando o teste de igualdade de medias TUKEY a 5%. Para estabelecer as diferenças significativas dos dados, foi determinada a diferença entre as médias dos grupos, comparando com a média geral. Quando não há igualdade de médias, se encontra um valor de  $p < 0,05$  (FERNÁNDEZ, 2001).

## 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.4.1 Características físico-químicas do solo na cultura de Soja e no Cerrado

Na tabela 10, observa-se a comparação das características físico-químicas do solo no horizonte 0-10 cm, nas áreas de soja e cerrado. A cultura de soja foi realizada sob plantio direto (PD), que gera menor compactação. Neste sistema, a palha e os restos vegetais são deixados na superfície do solo, sendo removidos apenas no sulco onde são depositadas as sementes e fertilizantes. Isto resulta em menor impacto das partículas e agregados, afetando pouco a porosidade sem favorecer as condições anaeróbicas como acontece no plantio convencional (GREGORICH et al., 2005; ZOTARELLI, 2008; GOMES, 2008).

**Tabela 10** - Características físico-químicas do solo das áreas em estudo.

Parâmetros Físicos	Soja		Cerrado
	Linha	Entrelinha	
Densidade aparente (g cm <sup>-3</sup> )	1,24	1,32	1,36
Porosidade Total (%)	71,30	67,15	70,53
EPsA (%)	47,05	53,19	57,28

Parâmetros Químicos	Soja		Cerrado
	Linha	Entrelinha	
'Nitrogênio Total (g.kg <sup>-1</sup> )	2,59	2,63	3,01
Carbono (g.kg <sup>-1</sup> )	27,1	26,7	36,8
Matéria Orgânica (%)	1,60	1,52	1,94
C/N	10,4	10,1	12,2
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	40,6	44,9	49,5
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	8,40	7,42	7,06
pH	6,12	5,94	4,37

Fonte: Autora (2012)

Os solos compactados levam ao escoamento superficial da água, portanto, se apresenta perda de partículas do solo, fertilizantes e defensivos que podem poluir os cursos de água e o ecossistema (RALISCH & TAVARES FILHO, 2002). Em áreas naturais, se apresenta o leve adensamento das partículas do solo por fatores naturais, principalmente pela alternância umidade-seca que cria uma camada densa tipo crosta, reduzindo a troca de gases e favorecendo a erosão hídrica. Outro fator que afeta a compactação do solo nas áreas naturais é a expansão e contração da massa do solo (STONE et al., 2002).

A densidade aparente do solo do Cerrado nativo é levemente superior ( $1,36 \text{ g cm}^{-3}$ ) ao solo da soja. Na soja, a porosidade é afetada também pelo Plantio Direto (PD). Nesse caso, as subáreas encontram-se bem definidas pela porosidade. Observa-se um incremento da porosidade na linha (71,30%), característica que favorece o crescimento das plantas, resultando na redução do teor de umidade por consumo de água pelas plantas e evaporação. A porosidade na linha beneficia a troca gasosa, a atividade da microfauna do solo e a decomposição aeróbia da matéria orgânica. O Cerrado apresenta porosidade intermediária entre as duas subáreas de soja.

Para estabelecer as mudanças nos níveis de  $\text{O}_2$ , é utilizado como indicador o EPPA (Espaço Poroso Preenchido de Água). A água atua como meio de difusão que disponibiliza C e N aos microrganismos, restringindo a quantidade de  $\text{O}_2$ , favorecendo a respiração anaeróbica e a emissão de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  (HUTCHINSON et al., 1993; SMITH, 1997).

O percentual de EPPA no Cerrado (57,28%) é seguido pela entrelinha (53,19%). A linha apresentou o menor valor (47,05%), provavelmente devido ao consumo pelas plantas favorecido pela porosidade encontrada nesta subárea (71,30%) (Tabela 10).

Nas áreas avaliadas se apresenta ciclagem de nutrientes devido à queda natural das folhas dos arbustos no cerrado; e na soja, por resíduos vegetais da mesma planta à medida que avançam as fases de amadurecimento. No evento da decomposição das folhas existe um aporte de C, N e outros nutrientes no solo, que podem ser utilizados pelas plantas uma vez mineralizados. As razões C/N são inferiores a 20, o que sugere uma lenta decomposição da matéria orgânica e menor quantidade de N disponível (PARRON et al., 2003; VAN SCHÖLL & NIEUWENHUIS, 2003).

O teor de matéria orgânica é levemente maior no Cerrado (1,94%), o que pode estar relacionado com o aporte de nutrientes devido à decomposição de resíduos vegetais. A matéria orgânica disponível está relacionada com a respiração microbiana (decomposição aeróbica), resultando em aumento das emissões de CO<sub>2</sub>. Por sua vez é favorecida a formação de microlocais anaeróbicos (decomposição anaeróbica), o qual pode levar ao acúmulo de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no solo.

Os conteúdos de amônia na linha (40,6 mg.kg<sup>-1</sup>) e na entrelinha (44,9 mg.kg<sup>-1</sup>) da plantação foram inferiores aos do cerrado (49,5 mg.kg<sup>-1</sup>). Esta diferença pode se explicar pela oxidação levemente superior da amônia na área de soja, provavelmente pela ação de bactérias produtoras da enzima amônia mono-oxigenase (AMO), em presença de O<sub>2</sub>. No cerrado, a atividade da enzima AMO pode se encontrar diminuída pela baixa disponibilidade de O<sub>2</sub>, de acordo com o percentual de EPPA (57,28%), o que leva à acumulação de amônia no solo (HANSEN et al., 1993; OENEMA et al., 1997; FLESSA et al., 2002.).

O nitrato apresentou concentrações similares na linha e entrelinha, por isso se considera que não é um fator limitante para a produção de N<sub>2</sub>O, equivalente aos resultados encontrados em outros estudos (MÜLLER et al., 2004; GUARIN, 2010). O processo de nitrificação que utiliza o O<sub>2</sub> como aceptor final de elétrons e a desnitrificação com o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> como aceptor final de elétrons são realizados por

microrganismos heterotróficos que utilizam doadores de elétrons do carbono orgânico (MADIGAN et al., 2000).

No Cerrado, a desnitrificação pode estar favorecida pela elevada concentração de  $\text{NO}_3^-$ , a anaerobiose e o teor de C orgânico disponível (AULAKH et al., 1992). Em todas as áreas, a concentração de nitrato é baixa em relação à concentração de amônia, em especial na entrelinha e no cerrado, o que pode estar relacionado com o aumento das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  via desnitrificação.

De acordo com o pH, a nitrificação pode ser a principal fonte de produção de  $\text{N}_2\text{O}$  na linha. Este processo está associado frequentemente com intervalos de pH de 6-8. Por apresentar menor compactação, o solo na linha reflete menor densidade, maior porosidade e menor EPPA (Tabela 10). Por sua vez, o pH na entrelinha (5,94) e no Cerrado (4,37) podem indicar que a fonte de  $\text{N}_2\text{O}$  é a desnitrificação (GRANLI & BOCKMAN, 1994; YAMULKI et al., 1997).

Os microrganismos celulolíticos que degradam os compostos orgânicos e que estão relacionados com as emissões de  $\text{CO}_2$  são influenciados pelo pH. Na área do Cerrado, a degradação da celulose provavelmente é realizada por fungos filamentosos, encontrados em pH inferior a 5,5. Na soja, a degradação celulolítica pode ser realizada por fungos e bactérias do gênero *Cytophaga*, que atuam em pH entre 5,7 a 6,2 (ATLAS, 2002).

Além dos resultados observados na tabela 10, durante a colheita dos gases nos horários de máxima e mínima emissão, foi realizada a amostragem de solo para determinar a variação temporal da umidade. Com estes dados, se determinou a correlação estatística da umidade (EPPA) com as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , como se pode observar na tabela 10.

#### **2.4.2 Emissão Diurna de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> na Cultura de Soja**

A variabilidade diurna da emissão de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> na cultura de soja foi determinada na época chuvosa (16 a 21 de novembro de 2010) e seca (04 a 09 de maio de 2011), com campanha de amostragem no horário de 9:00 às 18:00 h. Neste estudo, foi avaliado o aporte de emissão em duas subáreas linha e entrelinha. A entrelinha é considerada uma subárea compactada devido a passagem de trator. Este efeito reduz o volume dos poros do solo afetando a difusão dos gases. Desta forma, a concentração de O<sub>2</sub> diminui, favorecendo uma anaerobiose parcial que se reflete no aumento da emissão de N<sub>2</sub>O (OENEMA et al., 1997; RUSER et al., 1998; FLESSA et al., 2002; GUARIN 2010). Ver Apêndice B.

**Figura 24** - Amostragem na cultura de soja em período pré-plantio



**Figura 25** - Amostragem na cultura de soja em período pós-plantio



Fonte: Autora (2011)

**Figura 26** - Amostragem na cultura de soja em período de pré-colheita



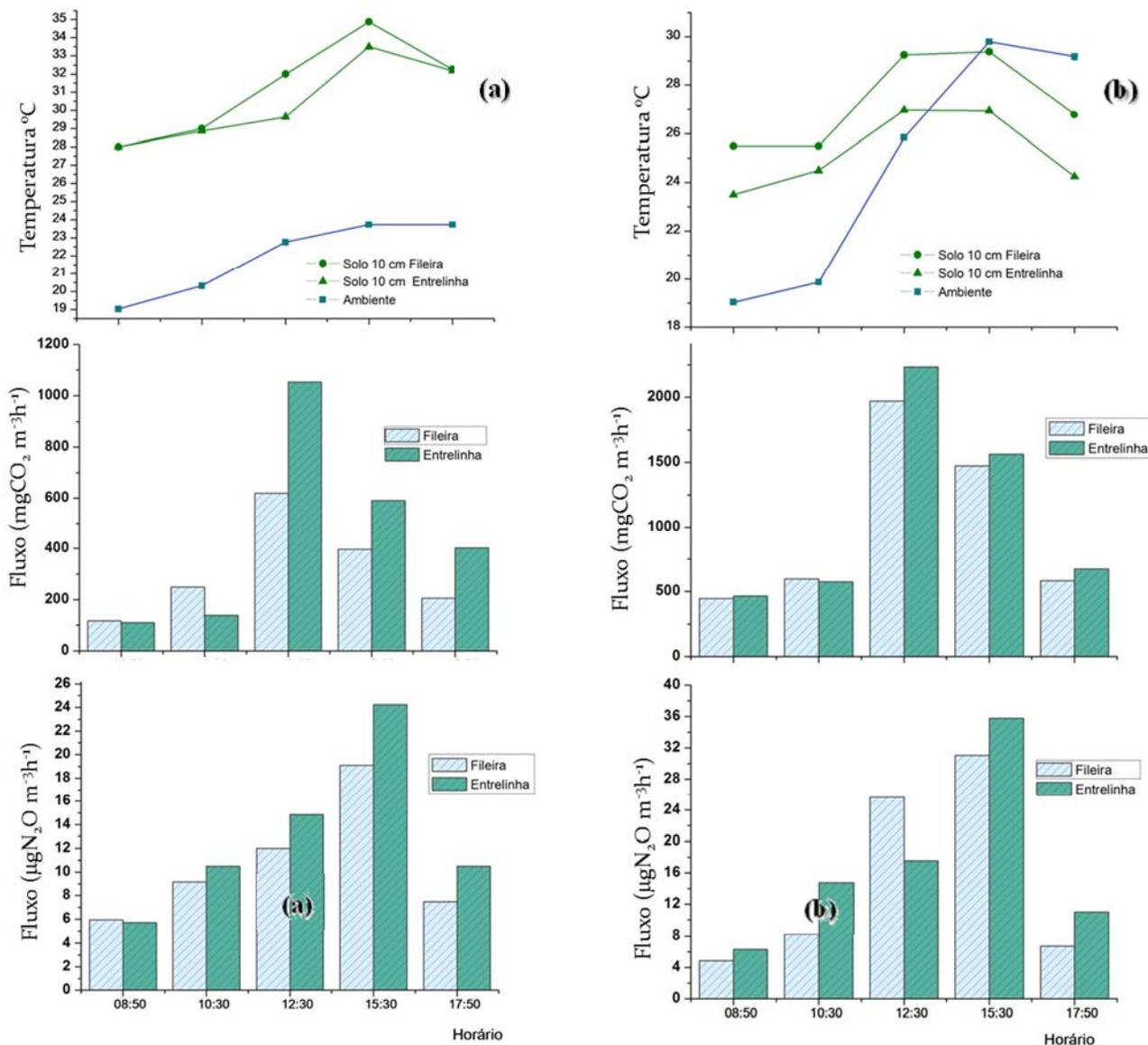
Fonte: Autora (2012)

**Figura 27** - Amostragem na cultura de soja em período de pós-colheita



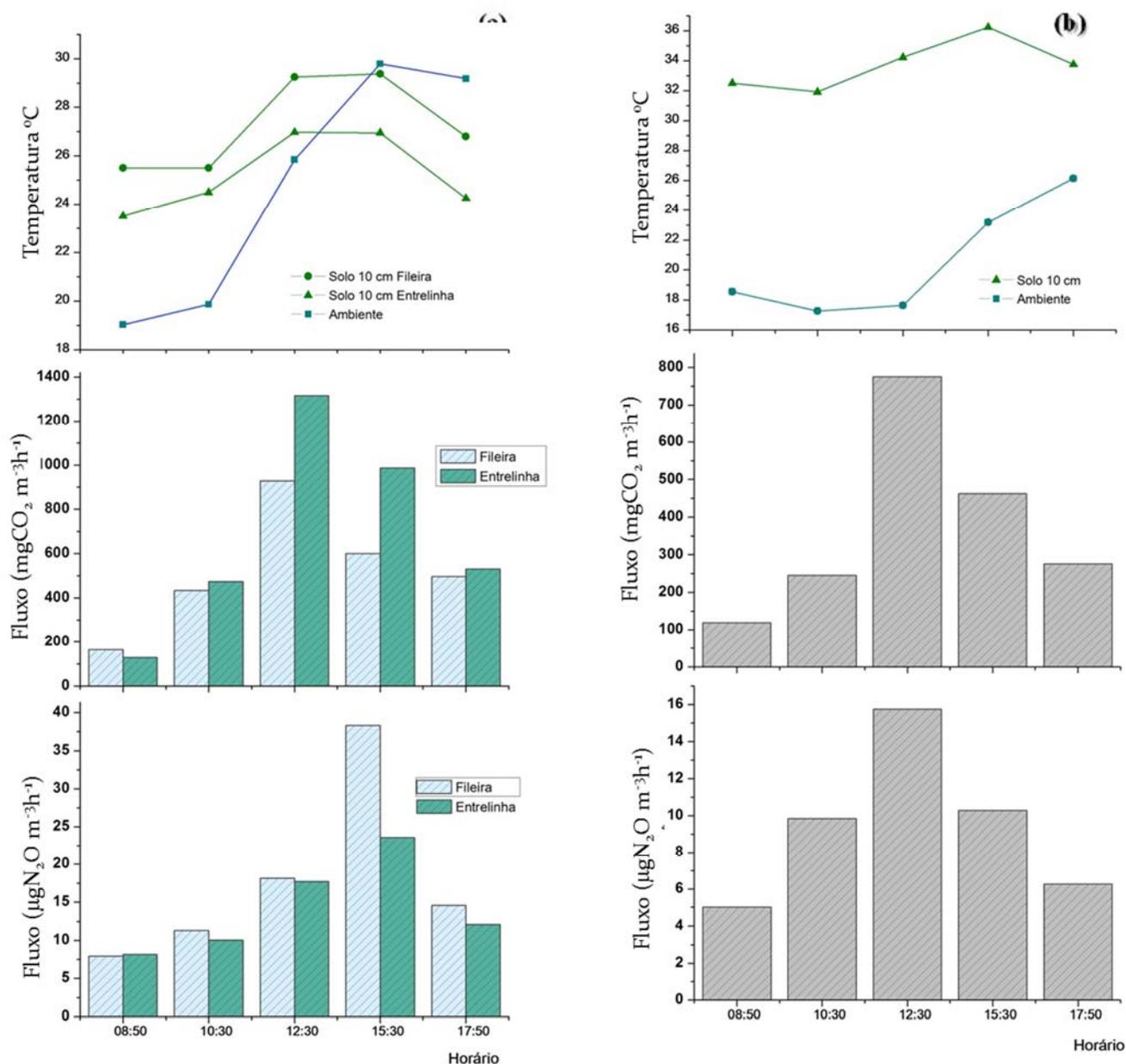
Fonte: Autora (2011)

**Figura 281** - Fluxos de  $N_2O$  e  $CO_2$ , e temperaturas registradas no estudo de variabilidade diurna na cultura de soja (a) pré-plantio (b) plantio.



As taxas de emissão de  $CO_2$  mostraram variabilidade com respeito às subáreas. As emissões foram similares nas linha e entrelinhas durante a manhã; no horário da tarde, a emissão foi maior na subárea entrelinha nos diferentes períodos.

**Figura 29** - Fluxos de  $N_2O$  e  $CO_2$ , e temperaturas registradas no estudo de variabilidade diurna na cultura de soja (a)pre-colheita(b) pós-colheita



As emissões de  $N_2O$  mostraram uma tendência levemente maior na entrelinha durante o pré-plantio; no plantio e na pré-colheita, a emissão foi levemente maior na linha. No período de pós-colheita, devido à ausência de vegetação e ao processo de alteração do equilíbrio do solo ao realizar a colheita, se observa uma diminuição nos níveis de emissão dos gases do solo para a atmosfera (Figura 29.b).

As temperaturas do solo e do ar apresentaram uma relação direta com os pontos de máxima e mínima emissão dos gases. O aumento da temperatura do solo está relacionada com o aumento da respiração heterotrófica, com a diminuição do carbono orgânico e as emissões de CO<sub>2</sub>, assim como criação de microlocais anaeróbicos e aumento nas emissões de N<sub>2</sub>O.

### 2.4.3 Variabilidade temporal dos fluxos dos gases

Uma vez realizado o estudo de variabilidade diurna, os horários de menor emissão (07h30min-08h50min) e de máxima emissão do CO<sub>2</sub> (11h00min-12h30min) e N<sub>2</sub>O (14h00min-15h30min) foram identificados. A partir destes dados, foi realizado o estudo de variabilidade temporal dos fluxos, na interface solo-atmosfera.

Na tabela 11, encontram-se as taxas médias de emissão nos diferentes períodos, calculadas de acordo com o item 3.3.7.1. Durante a pré-colheita, observou-se a maior taxa de emissão para N<sub>2</sub>O (14,92 µgN<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>), e durante o plantio a maior de CO<sub>2</sub> (840,24 mgCO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>). A plantação de soja apresentou emissão média de 6,56 µgN<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> e 403,86 mgCO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>.

**Tabela 11** - Emissão de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> na cultura de soja.

Período	µgN <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>			mgCO <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>		
	Linha	Entrelinha	Área Total	Linha	Entrelinha	Área Total
Pré-plantio	9,21	10,33	9,40	241,67	345,87	259,03
Plantio	10,03	9,12	9,88	826,78	907,56	840,24
Pré-colheita	15,50	12,00	14,92	355,52	424,83	367,07
Pós- colheita	--	--	4,62	--	--	283,68

Fonte: Autora (2012)

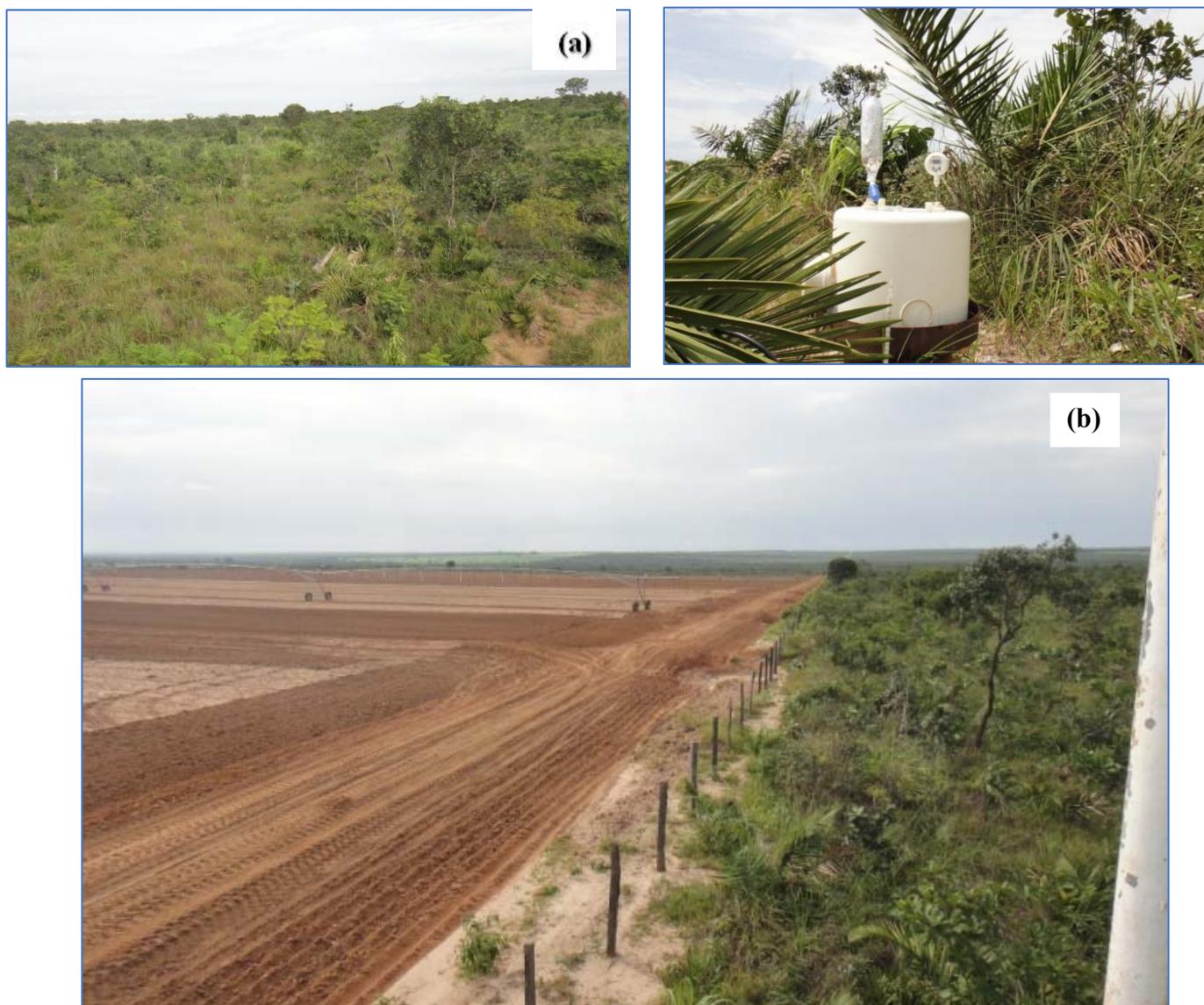
#### 2.4.4 Emissão Diurna de $N_2O$ e $CO_2$ na área de Cerrado nativo

Figura 30 - 2 Amostragem na área de Cerrado - época seca



Fonte: Autora (2010)

**Figura 313** - Amostragem na área de Cerrado: (a) época chuvosa e (b) Limite de divisão entre as áreas experimentais de cultura e o Cerrado nativo

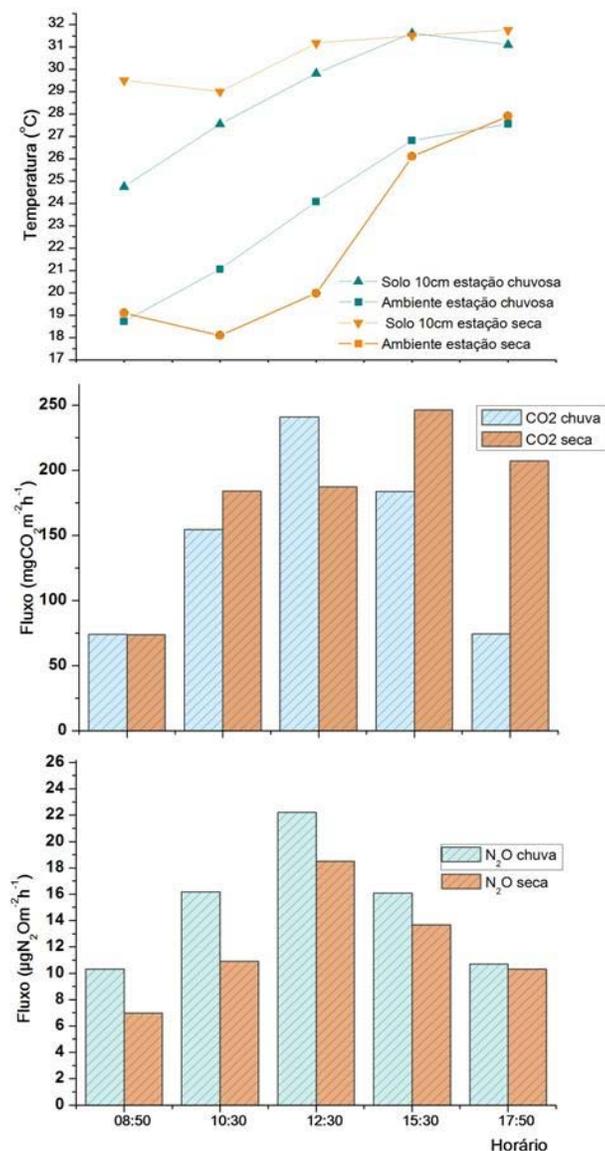


Fonte: Autora (2011)

O estudo da variabilidade diurna da emissão de  $N_2O$  e  $CO_2$  em área de Cerrado nativo foi realizado na época seca durante os dias 04 a 09 de maio de 2011 e em época chuvosa nos dias 18 a 22 de janeiro de 2012, com campanhas de amostragem de 09h00min às 18h00min.

A variabilidade diurna de  $N_2O$  na área do Cerrado apresentou um comportamento similar àquele encontrado na cultura de soja, com taxas de emissão baixa na manhã, aumento em torno do meio dia e diminuição no final do período diurno, nas épocas seca e chuvosa. Os fluxos de  $CO_2$  apresentaram um máximo de emissão em torno das 12h30min na época de chuva e em torno das 15h30min no período de seca (figura 32).

**Figura 32** - Fluxos de  $N_2O$  e  $CO_2$ , e temperaturas registradas no estudo de variabilidade diurna na área de Cerrado nativo, nas épocas de chuva e seca



Fonte: Autora (2012)

**Tabela 12** - Emissão de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> no Cerrado nativo.

Época	µgN <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	mgCO <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
Seca	10,07	156,85
Chuva	12,41	103,94
Fluxo médio	11,04	134,96

Fonte: Autora (2012)

A emissão de N<sub>2</sub>O no cerrado foi levemente superior durante o período de chuva (12,41 µgN<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). A emissão de CO<sub>2</sub> foi significativamente maior no período de seca apesar dos níveis baixos de umidade registrados nesta época (156,85 mgCO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). O mesmo comportamento foi observado nos períodos de pré-plantio e plantio na soja. Estes resultados são similares ao encontrado por Varella (2004).

#### 2.4.5 Análises estatísticas

Na área de soja, o conjunto de dados da temperatura ambiente e do solo nas subáreas, assim como o porcentual de EPPA na entrelinha, apresentaram distribuição normal de acordo como o teste de normalidade Shapiro-Wilk. Estes parâmetros possuem valores de  $P > 0,05$ , portanto se rejeita a  $H_0$  (Tabelas 13 e 14).

**Tabela 13** - Análises estatísticas na cultura de soja, emissão de N<sub>2</sub>O

Subáreas	Linha				Entrelinha				
	Fluxo ( $\mu\text{gN}_2\text{Om}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Temperatura (°C)			EPPA (%)	Fluxo ( $\mu\text{gN}_2\text{Om}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Temperatura (°C)		
Ambiente		Solo 10cm profund.		Ambiente			Solo 10cm profund.		
<b>N</b>	30	15	15	6	30	15	15	6	
<b>Mínimo</b>	115,9	18,6	25,5	27,4	110,2	18,6	23,5	30,1	
<b>Máximo</b>	2114,9	22,80	34,87	44,44	2350,2	22,8	36,5	54,33	
<b>IC 95%</b>	470,6-830,5	20,64- 24,97	28,56- 31,82	30,50- 49,45	586,7-1011,2	20,64- 24,97	27,55- 32,18	34,49- 54,09	
<b>P&lt;W<sup>1</sup></b>	0,0037	0,0572	0,7684	0,2249	0,0482	0,0572	0,5547	0,5352	
<b>Correlação Pearson</b>	1,0	0,4796	-0,0150	0,4010	1,0	0,4658	-0,0170	0,4613	
<b>p-valor<sup>2</sup></b>	--	0,0703	0,9576	0,4306	--	0,0800	0,9520	0,3571	

<sup>1</sup> P<W corresponde ao teste de Shapiro-Wilk para estabelecer a normalidade dos dados, regra de decisão  $p>0,05$  aceita-se que os dados apresentam distribuição normal.

<sup>2</sup>Correlação de Pearson; regra de decisão  $p\text{-valor}<0,05$  aceita-se que existe correlação ao nível de significância 5%.

Fonte: Autora (2012)

Os parâmetros fluxos de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> em ambas as subáreas e o percentual de EPPA na linha apresentaram valores de  $P<0,05$ , por tanto se aceita a *H<sub>0</sub>*.

**Tabela 14** - Análises estatísticas na cultura de soja, emissão de CO<sub>2</sub>

Parâmetro	N <sub>2</sub> O				CO <sub>2</sub>				
	Fluxo ( $\mu\text{gN}_2\text{Om}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Temperatura (°C)			EPPA (%)	Fluxo ( $\text{mgCO}_2\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	Temperatura (°C)		
Ambiente		Solo 10cm profund.		Ambiente			Solo 10cm profund.		
<b>N</b>	30	10	10	6	30	10	10	6	
<b>Mínimo</b>	6,98	18,1	24,75	28,15	58,47	18,1	24,75	28,15	
<b>Máximo</b>	25,17	27,9	31,75	55,18	425,67	27,9	31,75	55,18	
<b>IC 95%</b>	13,09-16,89	20,12-25,77	28,18- 31,37	19,43- 65,04	136,0-214,8	20,12-25,77	28,18- 31,37	19,43- 65,04	
<b>P&lt;W<sup>1</sup></b>	0,5934	0,1005	0,047	0,6929	0,2246	0,1005	0,047	0,6929	
<b>Correlação Pearson</b>	1,0	0,1402	0,1748	0,8793	1,0	0,4348	0,5471	0,5234	
<b>p-valor<sup>2</sup></b>	--	0,6991	0,6289	0,0209	--	0,2091	0,1016	0,2865	

<sup>1</sup>  $p < W$  corresponde ao teste de Shapiro-Wilk para estabelecer a normalidade dos dados, regra de decisão  $p>0,05$  aceita-se que os dados apresentam distribuição normal.

<sup>2</sup>Correlação de Pearson; regra de decisão  $p\text{-valor}<0,05$  aceita-se que existe correlação ao nível de significância 5%.

Fonte: Autora (2012)

No Cerrado, as variáveis fluxo ( $N_2O$  e  $CO_2$ ), temperatura ambiente e %EPPA mostraram distribuição normal com valores de  $P > 0,05$ , portanto se rejeita a  $H_0$ . O parâmetro temperatura do solo não apresentou distribuição normal, desta forma, se aceita a  $H_0$  (Tabela 15).

**Tabela 15** - Análises estatísticas na área do Cerrado ( $N_2O$  e  $CO_2$ )

Parâmetro	$N_2O$				$CO_2$			
	Fluxo ( $\mu g N_2 O m^{-2} h^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}C$ )			Fluxo ( $mg CO_2 m^{-2} h^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}C$ )		
		Ambiente	Solo 10cm profund.	EPPA (%)		Ambiente	Solo 10cm profund.	EPPA (%)
<b>N</b>	30	10	10	6	30	10	10	6
<b>Mínimo</b>	6,98	18,1	24,75	28,15	58,47	18,1	24,75	28,15
<b>Máximo</b>	25,17	27,9	31,75	55,18	425,67	27,9	31,75	55,18
<b>IC 95%</b>	13,09-16,89	20,12- 25,77	28,18- 31,37	19,43- 65,04	136,0-214,8	20,12- 25,77	28,18- 31,37	19,43- 65,04
<b>P&lt;W<sup>1</sup></b>	0,5934	0,1005	0,047	0,6929	0,2246	0,1005	0,047	0,6929
<b>Correlação Pearson</b>	1,0	0,1402	0,1748	0,8793	1,0	0,4348	0,5471	0,5234
<b>p-valor<sup>2</sup></b>	--	0,6991	0,6289	0,0209	--	0,2091	0,1016	0,2865

<sup>1</sup>  $p < W$  corresponde ao teste de Shapiro-Wilk para estabelecer a normalidade dos dados, regra de decisão  $p > 0,05$  aceita-se que os dados apresentam distribuição normal.

<sup>2</sup> Correlação de Pearson; regra de decisão  $p\text{-valor} < 0,05$  aceita-se que existe correlação ao nível de significância 5%.

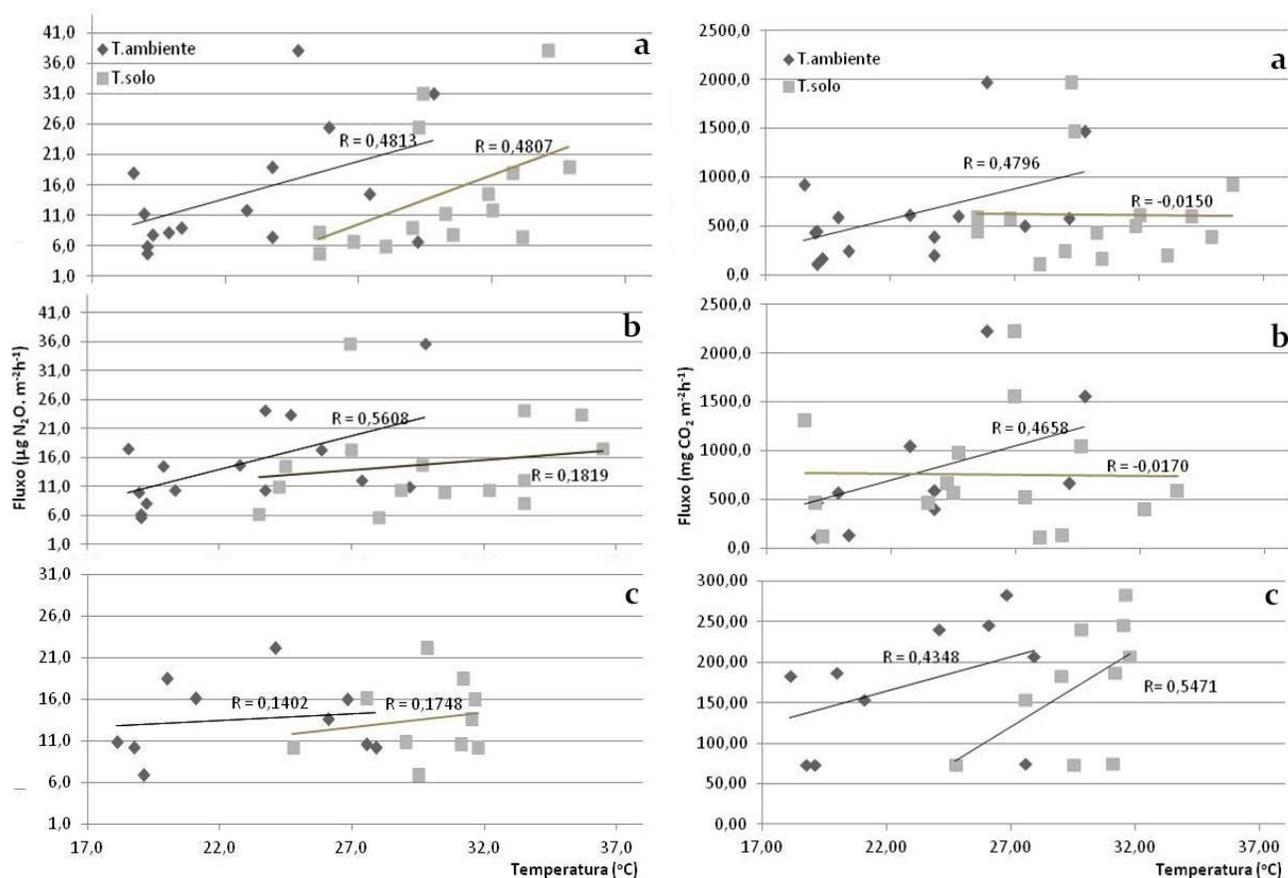
Fonte: Autora (2012)

Para realizar a análise de correlação entre as variáveis dependentes e independentes, utilizou-se o modelo de correlação linear de Pearson. Esse modelo pode ser aplicado quando, pelo menos, uma das variáveis provenha de população normalmente distribuída.

Na linha, as variações na temperatura ambiente ( $r$  0,4813) e no solo ( $r$  0,4807) explicam 23% das variações dos fluxos de  $N_2O$ . Não se encontrou correlação com a % EPPA ( $r$  -0,1315). Na subárea entrelinha, encontrou-se uma correlação positiva moderada significativa com a temperatura ambiente ( $r$  0,5608) e positiva fraca com a temperatura do solo ( $r$  0,1819) e a %EPPA ( $r$  0,4589) (Figuras 33 e 34).

Na entrelinha, as variações de % EPPA explicam 14% das variações de  $\text{CO}_2$ . Na linha, não se encontrou correlação com a % EPPA. Os fluxos de  $\text{CO}_2$  apresentaram correlação positiva fraca com a temperatura ambiente e não se encontrou correlação com a temperatura do solo em ambas as subáreas (Figura 33 e 34).

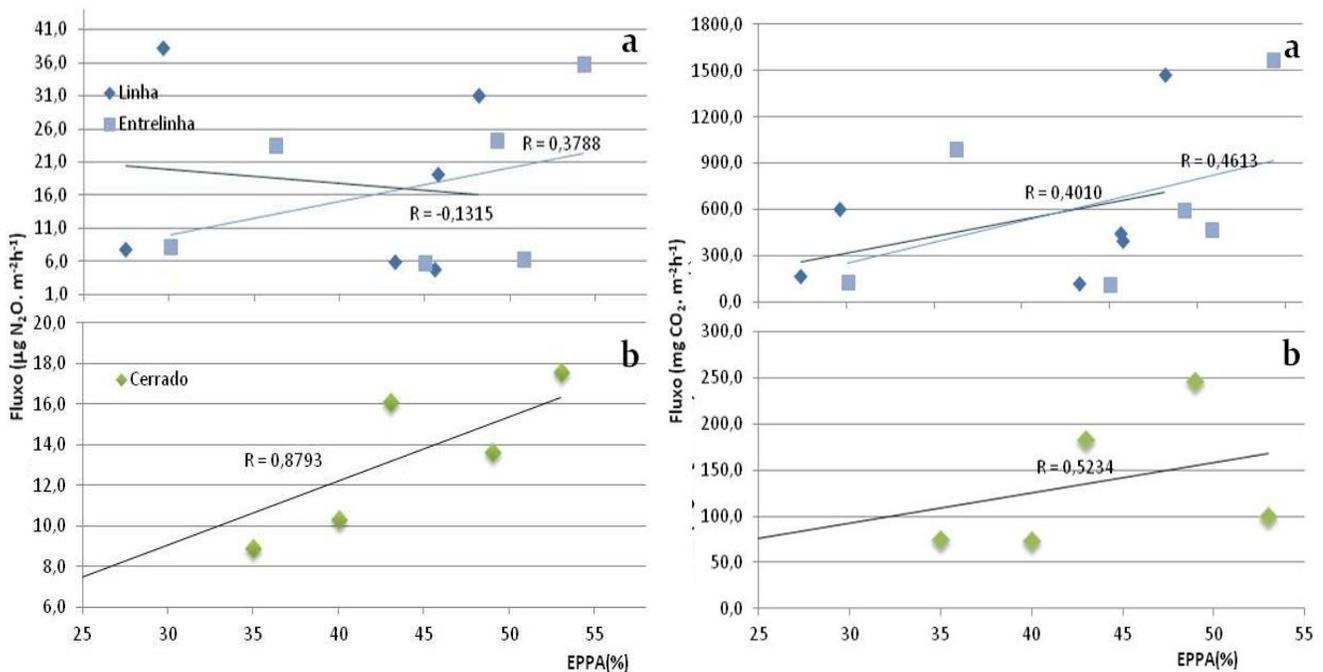
**Figura 33** - Correlação dos fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  (direita) e  $\text{CO}_2$  (esquerda) com as temperaturas ambiente e do solo ◆ a) linha ■ b) entrelinha e ◆ c) Cerrado



No Cerrado, se encontrou uma correlação positiva fraca entre o fluxo de  $\text{N}_2\text{O}$  e as temperaturas ambiente ( $r$  0,1402) e do solo (0,1748). No entanto, se encontrou uma correlação positiva moderada com %EPPA ( $r$  0,8793,  $p = 0,0209$ ), o que indica que 87% das variações na taxa de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  podem ser explicadas pela %EPPA (tabela 15, figura 33).

No cerrado, a temperatura do solo ( $r$  0,5471) e %EPPA ( $r$  0,5234) explicam aproximadamente 30% e 27% das variações no fluxo de  $\text{CO}_2$ . Encontrou-se uma correlação fraca com a temperatura ambiente ( $r$  0,4348). Estes resultados concordam com estudos realizados em áreas de floresta, cerrado nativo e solos com cobertura agrícola (GARCIA et al., 2004; VARELLA et al., 2004).

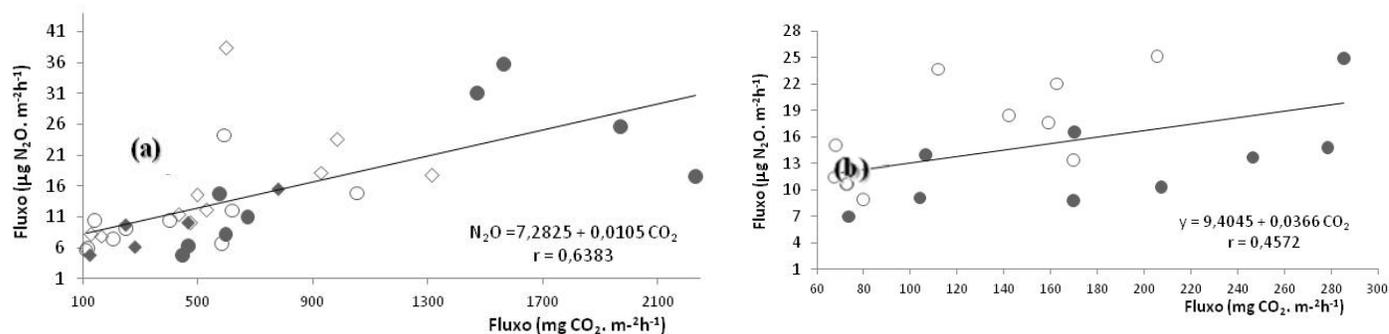
**Figura 34** - Correlação dos fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  (direita) e  $\text{CO}_2$  (esquerda) com o %EPPA áreas a)  $\blacklozenge$  linha  $\blacksquare$  entrelinha e b)  $\blacklozenge$  cerrado.



Fonte: Autora (2012)

A correlação entre as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  em soja foi moderada e altamente significativa ( $p$  0,0003). Assim, as emissões de  $\text{CO}_2$  explicam 41% da variabilidade dos fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $r^2$  0,4078). No cerrado, a correlação foi significativa ( $p$  0,0426), mas fraca, sendo que os fluxos de  $\text{CO}_2$  explicam 21% da variabilidade dos fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $r^2$  0,2090) (figura 35).

**Figura 35** - Correlação entre os fluxos de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> nas áreas a) soja: pré-plantio, plantio, pré-colheita, pós-colheita e b) cerrado: época chuvosa e seca.



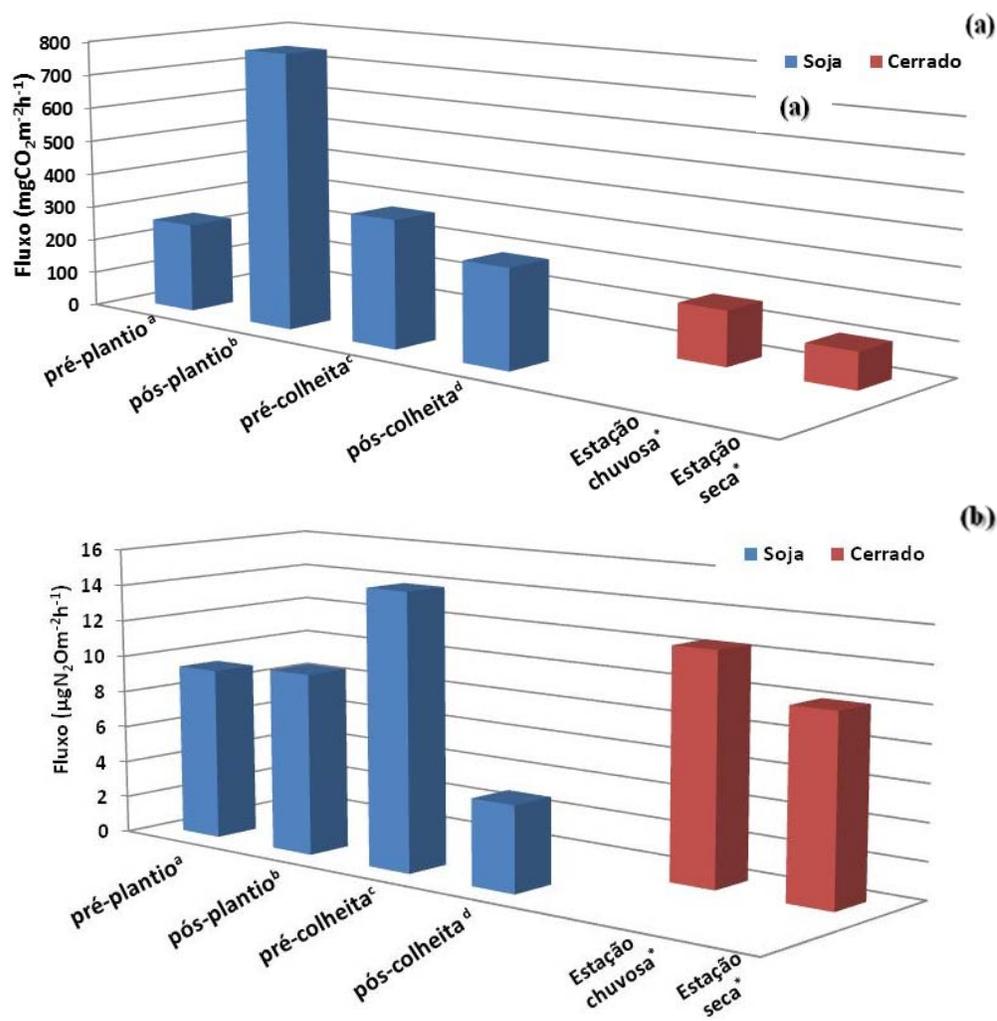
Fonte: Autora (2012)

#### 2.4.6 Comparação da emissão de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> das Áreas Avaliadas

Na figura 36, se observam as taxas médias de emissão determinadas em cada área nos diferentes períodos avaliados.

O fluxo médio ponderado de N<sub>2</sub>O encontrado na plantação de soja (levando-se em consideração as diferenças entre fileiras e entrelinhas e duração de cada fase do plantio) foi de 6,56 μg N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> e do cerrado in natura foi 68,5% mais alto, ou seja 11,04 μg N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. O fluxo médio ponderado de CO<sub>2</sub> em soja foi aproximadamente 2,9 vezes maior (403,86 mg CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>) do que no Cerrado (134,96 mg CO<sub>2</sub>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>).

**Figura 36** - Comparação das emissões de (a) N<sub>2</sub>O e (b)CO<sub>2</sub> nos diferentes períodos avaliados



<sup>a</sup> Solo pré-tratado com corretor de pH, medidas realizadas no período 16-18/12/10

<sup>b</sup> Solo pré-tratado para correção de nutrientes (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, B, Cu, Mn, Zn) e semeadura (19-21/12/10)

<sup>c</sup> Medidas realizadas no período 4-6/05/11

<sup>d</sup> Colheita realizada pela manhã durante uma hora, as medidas foram incluídas imediatamente após a colheita (7-9/05/11)

<sup>e</sup> Área natural do Cerrado medida na estação chuvosa (18-22/01/12) e na estação seca (6-8/05/11)

Fonte: Autora (2012)

Foi realizada a comparação múltipla entre médias dos fluxos de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> das áreas avaliadas utilizando o teste Tukey com nível de significância de 5%, para estabelecer a diferença nos fluxos entre as áreas avaliadas. Como regra de

decisão, se considerou  $p > 0,05$  para estabelecer a igualdade entre as médias (tabela 16).

**Tabela 16** - Comparação das médias dos fluxos nas áreas avaliadas (Tukey)

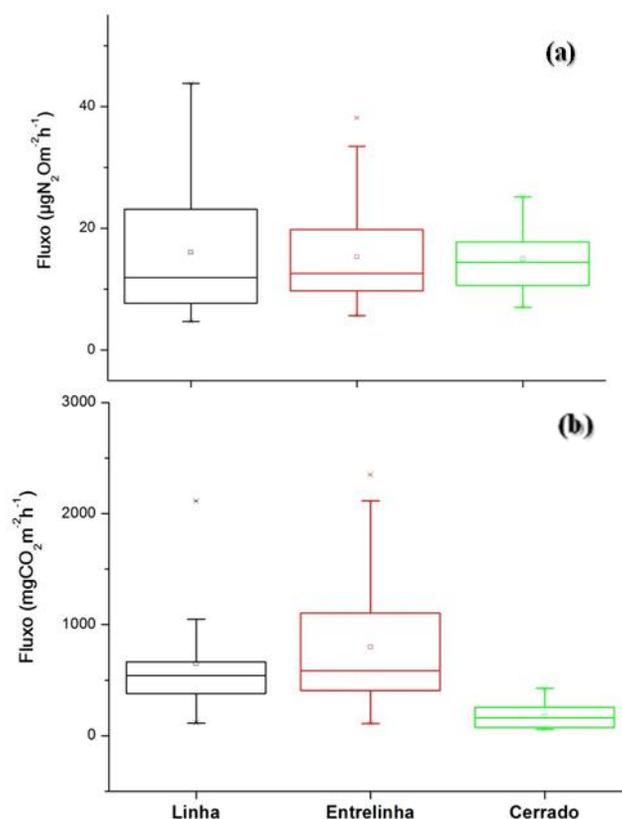
<b>Tukey 5%</b>	<b>Linha</b>	<b>Linha</b>	<b>Entrelinha</b>
<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>Entrelinha</b>	<b>Cerrado</b>	<b>Cerrado</b>
<b>Mean Diff</b>	-0,7287	-1,066	-0,3373
<b>p-value</b>	0,9413	0,8786	0,9871
<b><math>\alpha</math></b>	0,5	0,5	0,5
<b>Sig</b>	0	0	0

<b>Tukey 5%</b>	<b>Linha</b>	<b>Linha</b>	<b>Entrelinha</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Entrelinha</b>	<b>Cerrado</b>	<b>Cerrado</b>
<b>Mean Diff</b>	148,38	-475,14	-625,53
<b>p-value</b>	0,3865	1,6601E-4	8,4899E-7
<b><math>\alpha</math></b>	0,5	0,5	0,5
<b>Sig</b>	1	1	1

Fonte: Autora (2012)

Não se encontrou diferença significativa entre os fluxos de N<sub>2</sub>O (linha vs entrelinha; linha vs cerrado e entrelinha vs cerrado) quando comparados com a média geral, todos apresentaram valor p maior a 0,5. Os fluxos de CO<sub>2</sub> mostraram diferença significativa em todas as comparações realizadas quando comparados com a média geral, com valor p menor a 0,5 e significância igual a 1 (figura 37).

**Figura 374** - Comparação das médias dos fluxos de (a)  $N_2O$  e (b)  $CO_2$  nas áreas avaliadas.



Fonte: Autora (2012)

#### 2.4.7 Avaliação da contribuição nacional nas emissões de $N_2O$

Com base nos dados obtidos neste estudo e considerando a área ocupada pela cultura de soja e a área de cerrado nativo, foi realizada uma estimativa preliminar da contribuição estadual e nacional, expressa em  $Gg N_2O ha^{-1}ano^{-1}$ ,  $Tg CO_2$  equivalentes  $ha^{-1}ano^{-1}$  e  $Tg CO_2 ha^{-1}ano^{-1}$ .

A contribuição estimada de  $N_2O$ , na cultura de soja no balanço estadual de GEEs, apresenta um aporte de  $0,66 Gg N_2O ha^{-1}ano^{-1}$ , correspondendo a  $0,20 Tg CO_2-eq ano^{-1}$ . Esta contribuição é aproximadamente 6,25 vezes inferior à encontrada na floresta de Cerrado ( $1,28 Tg CO_2-eq ano^{-1}$ ). Em nível nacional, o aporte total estimado foi de  $14,32 Gg N_2O ha^{-1}ano^{-1}$ , o que equivale a  $4,44 Tg CO_2-eq ano^{-1}$  (tabela 17).

**Tabela 17** - Estimativa da emissão de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> - equivalentes

Área	Área coberta (ha)	Produção (t)	Emissão N <sub>2</sub> O		Emissão CO <sub>2</sub> TgCO <sub>2</sub> ha <sup>1</sup> ano <sup>-1</sup>
			GgN <sub>2</sub> Oha <sup>1</sup> ano <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> -equ (Tg CO <sub>2</sub> -eq)	
<b>Soja</b>					
Bahia	1.150.000	4.000.000	0,66	0,20	40,68
Cerrado	7.196.656	52.000.000	4,12	1,28	254,60
Brasil	25.040.000	82.680.000	14,32	4,44	885,86
<b>Cerrado nativo</b>					
Bahia	626.500		0,61	0,19	7,41
Brasil	71.100.000		68,97	21,38	840,59

Fonte: Autora (2012)

#### 2.4.8 Estimativa da emissão de N<sub>2</sub>O em resíduos de soja de acordo ao IPCC

A Fixação Biológica de Nitrogênio (FBN) é considerada o mais importante processo biológico do planeta após a fotossíntese. A FBN faz parte das tecnologias que estão sendo propostas pelo Programa Agricultura de Baixo Carbono (ABC).

No Brasil, devido ao processo de inoculação da soja, não é necessário utilizar adubos nitrogenados nas lavouras. Isso representa uma economia anual para o país de cerca de R\$ 15,5 bilhões. Deve-se considerar que, ao substituir o uso de adubos nitrogenados, os problemas relacionados à poluição causada por eles, como lixiviação de nitrato e emissões de NO e N<sub>2</sub>O (EMBRAPA CERRADOS, 2011) são eliminados. No entanto, é importante determinar as emissões induzidas pela decomposição de resíduos, uma vez que no Brasil tem sido adotado o sistema de PD, no qual os resíduos são utilizados como cobertura e nutrição para os solos, pelo aumento dos estoques de matéria orgânica (ROCHETTE, 2008; OLIVEIRA, 2009).

Uma vez que os resíduos de soja possuem menor relação C:N, eles são mais suscetíveis à decomposição, por isso sofrem mineralização com maior intensidade e em menor tempo, liberando maior quantidade de N para o sistema. A atividade aeróbia decompositora aumenta, levando à mineralização do resíduo orgânico, produzindo energia e nutrientes, liberando N mineral e aumentando as concentrações de C lábil. Isto promove o consumo de oxigênio disponível no solo, aumentando os pontos de desnitrificação (COSTA et al., 2008).

As emissões de N<sub>2</sub>O induzidas pela decomposição de resíduos de soja devem ser consideradas como emissões diretas. Seguindo os parâmetros do IPCC (2006), foi estabelecida a emissão direta de N<sub>2</sub>O (Apendíce C).

### **Quantidade anual de N nos resíduos agrícolas (F<sub>CR</sub>)**

O termo F<sub>CR</sub> se determina a partir de estatísticas de rendimento dos cultivos e fatores das relações resíduos: rendimento aéreo/subterrâneo e conteúdo de N dos resíduos.

Como resultado da fotossíntese, se produz a massa seca. Desta forma, o crescimento da soja pode ser expresso pela quantidade de massa seca total na planta. Este parâmetro representa o conteúdo da planta em termos de concentração de carboidratos, proteína, óleos e nutrientes (PEIXOTO, 1998).

O conteúdo de N de resíduos de cultivos que retornam ao solo (kgN ano<sup>-1</sup>), ou FCR na terminologia do IPCC, é calculado com base na biomassa das culturas e seu conteúdo de N. A biomassa do resíduo é calculada a partir de estatísticas de produtividade das culturas e relações resíduo/produtividade (Apendíce C).

De acordo com os parâmetros do IPCC, se determinou que - a partir dos resíduos dispostos pela cultura de soja no cerrado - foi aportado ao sistema um total de  $2,59 \times 10^8$  kg N ano<sup>-1</sup>.

#### **2.4.9 Estimativa do fator de emissão na cultura de soja (EF1)**

As emissões de  $N_2O$  induzidas pelo crescimento de leguminosas de período anual podem ser estimadas em função da entrada de N no sistema sobre a superfície do solo (IPCC, 2006). Para estabelecer o fator de emissão na cultura de soja, foi determinada a diferença entre a emissão de  $N_2O$  proveniente da cultura da soja ( $0,36 \text{ kgN-N}_2O \text{ ha}^{-1}$ ) e a emissão da área intacta antes de qualquer procedimento de cultura, denominada como pré-plantio ( $0,17 \text{ kgN-N}_2O \text{ ha}^{-1}$ ).

Foram considerados os dados de Cruz (2007), em experimentos realizados com diferentes cultivares de soja na Fundação Bahia. O peso total em matéria seca de soja foi  $18.390 \text{ kg ha}^{-1}$ , os resíduos correspondem com  $4506 \text{ m.s kg ha}^{-1}$ . Desta forma, houve um aporte de aproximadamente  $158,1 \text{ kg N ha}^{-1}$  proveniente da matéria seca de soja.

De acordo com estes dados, o fator de emissão para a fixação biológica de nitrogênio na cultura de soja, nas condições do presente estudo, é de 0,12%. O valor encontrado é baixo, sendo inferior ao utilizado anteriormente pelo IPCC, de 1%.

A estimativa da emissão direta de  $N_2O$  proveniente dos resíduos de soja no Cerrado brasileiro para o ano 2011 foi de  $19,81 \text{ Gg N}_2O\text{-N ano}^{-1}$  (Apendíce C).

#### **2.4.10 Culturas de mamona e girassol**

No ano 2009, o Laboratório LAQUAM desenvolveu uma pesquisa para determinar as emissões solo-atmosfera de  $N_2O$  e  $CO_2$  em oleaginosas (mamona e girassol) e área nativa de Mata Atlântica no Recôncavo Baiano, utilizando os dados obtidos e servindo como modelo de comparação entre culturas oleaginosas com uso de fertilizante nitrogenado e a cultura de soja.

De acordo com os parâmetros do IPCC, se determinou que - a partir dos resíduos deixados pela cultura de girassol e mamona - foi aportado ao sistema um total de 15,49 e 25,46 kg N ano<sup>-1</sup>, respectivamente (Apendíce C).

A estimativa da emissão direta de N<sub>2</sub>O proveniente dos resíduos de girassol e mamona foi de 6,49 e 33,44 kg N<sub>2</sub>O-N ano<sup>-1</sup>, respectivamente (Apendíce C).

Como se observa na tabela 18, no Brasil, a soja apresenta uma emissão maior de N<sub>2</sub>O-N ano<sup>-1</sup> quando comparada ao girassol e à mamona, este resultado deve ser interpretado em relação direta com a área cultivada no país, ocupando mais de 24 milhões de hectares.

**Tabela 18** - Emissão direta de N<sub>2</sub>O das culturas oleaginosas avaliadas.  
(kg N<sub>2</sub>O – N ano<sup>-1</sup>)

<b>Soja</b>	<b>Mamona</b>	<b>Girassol</b>
1,98 x 10 <sup>7</sup>	33,44	6,49

Fonte: Autora (2012)

Tabela 19 - Relação das emissões de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> de acordo com o uso e tipo de solo.

Localidade (Bioma)	Solo	Cultura	Fertilização (kgN ha <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> O (kgN ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (kgC ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> )	Referência
Luis Eduardo Magalhães – Bahia (Cerrado)		Soja inoculada		0,36	9648	Este estudo
		Cerrado nativo		0,62	3224	
Goiás (Cerrado)	L.V	Soja	140*	2,7	--	Fernandes et al (2011)
		Milho	21,2 kg ha <sup>-1</sup> MAP <sup>d</sup>	1,5	--	
		Cerrado nativo		0,13	--	
Cristalina-Goiás (Cerrado)	L.V. distrófico	Feijão irrigado	81*	0,13	3406-6055	Fernandes (2008)
		Soja (senescência)	Semente inoculada	<0,01	757-4541	
		Cerrado nativo		0,02	1514-4541	
Santo Antônio de Goiás-Goiás (Cerrado)	L.V distrófico argiloso	Feijoeiro (PD) sem cobertura de palhada ( <i>Brachiaria sp.</i> )	100*	0,9	--	Melo et al (2008)
		Feijoeiro (PD) com cobertura de palhada		0,4	--	
		Cerrado secundário		0,2		
Distrito Federal (Cerrado)	L.V amarelo	Cerrado sujeito a queimadas. Cerrado controle		Inferior ao L.D	6055 - 23841 8704	Pinto (2002)
Brasília (Cerrado)	L.V escuro argiloso	Pastagem com leguminosa		0,5 <sup>(a)</sup> 0,9 <sup>(b)</sup>		Cardoso et al (2001)
		Rotação milho-soja-milho	80*	0,7 <sup>(a)</sup> 1,0 <sup>(b)</sup>		
		Pastagem contínua		0,6 <sup>(a)</sup> 0,9 <sup>(b)</sup>		
		Cerrado nativo		0,4 <sup>(a)</sup> 0,5 <sup>(b)</sup>		
Taubaté – SP	L.V amarelo	Soja	Soja inoculada	-0,7 <sup>(c)</sup>	--	Ribeiro (2010)
Seropédica - RJ	L.V amarelo argiloso	Milho (PC)	0-150*	0,5 -1,0	--	Duarte (2009)
		Soja (PC)		0,6	--	
		Controle: solo nu.		1,9	--	
Tibagi- Paraná	L.V amarelo distrófico argiloso	Sucessão 12 anos. milho/trigo (PD)		1,4 – 2,0	879 – 1118	Neto (2009)
		Sucessão 12 anos. soja/trigo (PD)		1,0 – 1,6	745 - 1032	

Santa Maria - RS	L.V. distrófico	aveia/soja/aveia (PD)	250 kg ha <sup>-1</sup>	3,0	2792	Zucuni (2009)
		aveia/soja/aveia (PC)		2,3	4787	
Planalto Médio - RS	L.V. distrófico	aveia/soja/aveia(PC)	Resíduos de soja	4,7	2150	Escobar (2008)
Planalto médio - RS	L.V. distroférrico	Soja	Soja inoculada	PD 0,7 <sup>(a)</sup>	--	Zotarelli (2005)
				PC 0,4 <sup>(a)</sup>		
Eldorado do Sul-RS	L.V. distrófico argiloso	Aveia/milho	Resíduos de aveia (115)	PD 2,0	--	Gomes (2006)
		Ervilhaça/milho	Resíduos de ervilhaça (61)	PC 1,9		
Cruz das Almas (BA)	L.A. coeso argiloso	Mamona	100*	0,44	13169	Guarin (2010)
		Girassol	30*	0,30	6531	
		Aipim		0,43	12592	
		Mata Atlântica		0,58	11412	
Rôndonia (Amazônia)	L.A. argiloso	Porto Velho		1,4	14359	Garcia-Montiel et al (2004)
		Jamari		1,9	13235	
		Cacaulândia		1,9	13929	
		Vilhena		1,6	14139	
	L.V. amarelo arenoso	Nova Vida 1		1,5	12974	
		Ouro Preto		1,7	12676	
Cruzeiro (SP)	L.V. amarelo distrófico	Floresta secundária	80g de adubo	0,9	--	Coutinho et al (2010)
		Plantio de eucalipto		0,7	--	
Belém - Pará (Amazônia)	L.A. caolinítico	Floresta primária		2,4	--	Verchot (1999)
		Pastagem ativa		0,3	--	
Congo - África (Savana)	Arenoso ferrico	Pastagem sujeito a queimadas.		0,46	5453	Castaldi et al (2010)
		Savana controle		0,46	7696	
Venezuela (Savana)	Arenoso	Pastagem (PC)		1,0	10321	Sanhueza et al (1994)
		Pastagem (PD)		0,30	13761	

(a) Época seca, (b) Época chuvosa, (c) Emissão noturna, (d) Monofosfato de amônia, \* Fertilização com ureia. L.V Latossolo Vermelho. L.A Latossolo Amarelo

Fonte: Autora (2012)

## 2.6 CONCLUSÕES

1. Existem poucos estudos que abordem as variações sazonais dos gases, em níveis de traços ( $N_2O$  e  $CO_2$ ) em agroecossistemas do bioma cerrado, sendo este o primeiro realizado no estado da Bahia em soja e cerrado nativo.

2. O uso de câmara estática como método de amostragem de gases traço ( $N_2O$  e  $CO_2$ ) foi adequado, apresentando L.D (30 ppbv) e LQ (100 ppbv) na determinação de  $N_2O$  e L.D (271,8 ppbv) e LQ (906,1 ppbv) na determinação de  $CO_2$ .

3. Não se encontrou diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% entre a emissão na área compactada (entrelinha) e linha na plantação de soja, ao contrário do observado em outras áreas agrícolas (RUSER et al., 1998; SITAULA et al., 2000; FLESSA et al., 2002; GUARIN, 2010).

4. Todas as áreas avaliadas, nas diferentes épocas sazonais (chuva e seca), apresentaram uma tendência padrão na variabilidade diurna dos fluxos dos gases em função do tempo, com a emissão máxima em torno dos horários 12h30min-15h30min e emissão baixa ao finalizar o período diurno.

5. O fluxo de  $N_2O$  foi menor na plantação de soja em comparação com o cerrado nativo, devido principalmente ao efeito da inoculação com *Bradyrhizobium japonicum* e à sua capacidade de remover baixas concentrações de  $N_2O$ . Este resultado suporta a ideia da inoculação de sementes de soja como alternativa para gerar sumidouros de  $N_2O$ .

6. O aumento da emissão de  $N_2O$ , observado na pré-colheita, pode estar associado à perda da eficiência dos nódulos de soja no sequestro de  $N_2O$  do solo, em função do tempo transcorrido desde a plantação (5 meses).

7. No cerrado, onde o teor de  $\text{NO}_3^-$  é maior, a desnitrificação é controlada provavelmente pela disponibilidade de carbono mineralizável.

8. As variações de  $\text{CO}_2$  na soja estão explicadas apenas em 14% pelas variações da %EPPA. No entanto, o ponto máximo de emissão encontrado no plantio pode ser um efeito do denominado “pulso de  $\text{CO}_2$ ”, uma vez que houve adição de água depois da semeadura. Outro fator importante é o efeito da alteração da estrutura do solo e a exposição da matéria orgânica à atividade microbiana durante o manejo do solo, o que produz aumentos nos fluxos de  $\text{CO}_2$  imediatamente depois do plantio (DAVIDSON et al., 1993; REICOSKY et al., 1993).

9. A respiração radicular pode ser outro fator envolvido nas elevadas emissões de  $\text{CO}_2$  na soja. A respiração raiz/rizosfera pode contribuir com 10-90% da respiração total, dependendo do tipo de vegetação e a estação do ano (HANSON et al., 2000).

10. No período de pós-colheita os fluxos de  $\text{CO}_2$  foram mais elevados que os encontrados no cerrado na época seca, refletindo totalmente a respiração heterotrófica no solo, já que neste período não havia atividade das raízes da soja.

11. A variabilidade no conteúdo de água no cerrado foi maior que na soja, o que indica que a proteção do solo contra a dessecação na plantação de soja é consideravelmente menor. No cerrado, a principal proteção do solo é fornecida pela camada superficial de serapilheira que cobre sua superfície. Outros fatores que puderam favorecer a conservação da água no solo do cerrado nativo são o teor de matéria orgânica e de argila.

12. A porcentagem de EPPA é o principal fator que afeta a emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  no cerrado, explicando aproximadamente 87% das variações na taxa de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ . Com a variabilidade da %EPPA (28,15-55,18), pode-se considerar que a nitrificação e desnitrificação aconteceram simultaneamente.

13. Os baixos fluxos de CO<sub>2</sub> na época chuvosa no cerrado e o nível de correlação existente com a %EPPA, que explica apenas o 27% das variações da emissão de CO<sub>2</sub>, indicam que podem existir outros fatores que controlam a emissão deste gás quando não existe limitação de umidade.

14. Em concordância com o IPCC, o fator de emissão da soja associado com a fixação biológica de Nitrogênio resultou muito inferior a 1%, o que indica que o processo não é relevante para as emissões de N<sub>2</sub>O.

15. As emissões de N<sub>2</sub>O, provenientes dos resíduos de soja e calculadas de acordo com o IPCC, resultaram 4,8 vezes superiores às emissões do sistema solo-atmosfera, na área com cobertura de soja do Cerrado brasileiro.

16. Quando comparadas com outros estudos realizados no Brasil, as emissões de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> em soja e cerrado nativo, neste estudo, resultaram relativamente modestas em comparação com os fluxos observados em regiões mais úmidas.

### 3. ESPECIAÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO NA ATMOSFERA DO CERRADO BAIANO

Como visto anteriormente, as práticas agrícolas têm um elevado potencial para o aumento das emissões de gases efeito estufa  $N_2O$  e  $CO_2$  do solo para atmosfera no Cerrado. No entanto, para entender a complexidade do impacto ambiental neste ecossistema, é importante determinar que tipos de reações acontecem a nível atmosférico, que levam à formação de espécies de Nitrogênio reativo, afetando diretamente o equilíbrio deste ecossistema.

Os óxidos de nitrogênio  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) são emitidos, principalmente à atmosfera como  $NO$ , o qual é transformado posteriormente em  $NO_2$  e outras espécies de nitrogênio, conhecidas como  $NO_y$  ( $HNO_3$ , nitratos inorgânicos, nitratos orgânicos e PAN). Estas espécies podem ser transportadas por movimentos do ar e interagir com partículas atmosféricas para formar aerossóis. Estes sais e aerossóis voltam à terra por deposição seca ou úmida.

A amônia é o gás alcalino mais prevalente na atmosfera; uma vez emitido, uma parte é redepositada antes de se difundir a atmosfera, dependendo de fatores como a vegetação, o solo, a umidade e a concentração no ar. Quanto à remoção atmosférica,  $NH_3$  é removida primariamente por deposição seca; outra parte pode ser convertida rapidamente a  $NH_4^+$ , que é removido principalmente por deposição úmida.

A amônia, porém, é um gás que reage rapidamente com espécies ácidas e, assim, o sequestro de  $NH_3$  por aerossóis e gotículas de nuvens acontece principalmente através da reação com  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  e  $HCl$ . Este último ocorre em áreas costeiras e, como resultado, se forma sulfato de amônio ( $(NH_4)_2SO_4$ ), nitrato de amônio ( $NH_4NO_3$ ) e cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) (HARRISON et al., 1989).

A  $NH_3$  pode influenciar a química das nuvens, em particular, porque afeta a oxidação de  $SO_2$  pelo ozônio nas gotículas, o que facilita a remoção de  $SO_x$  na precipitação. Como a amônia é um gás solúvel, ela tem um efeito marcante no pH e,

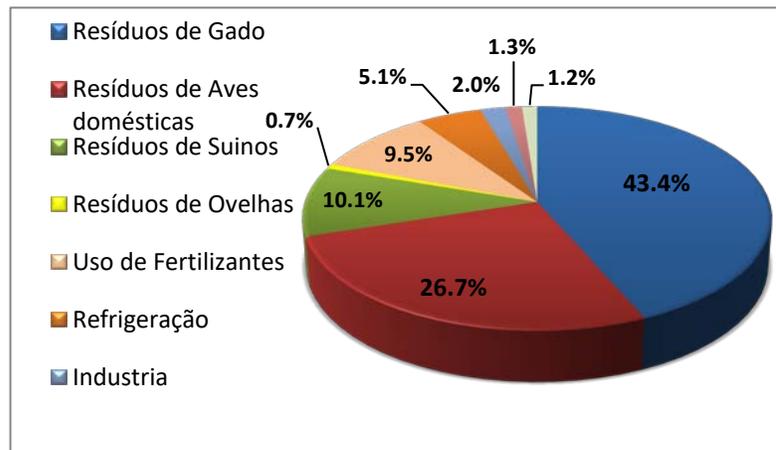
portanto, controla a taxa de oxidação do ozônio. Diversas técnicas podem ser utilizadas para determinar a concentração das diferentes espécies de nitrogênio, como se pode ver no Anexo 3 e 4.

### 3.1 AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

#### 3.1.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de amônia

A atividade agrícola é a fonte mais importante de amônia (NH<sub>3</sub>). A maior volatilização solo-atmosfera acontece por causa dos dejetos e resíduos de gado e aves domésticas. Estima-se que aproximadamente 85% da volatilização de NH<sub>3</sub> esteja relacionada à alteração antrópica a partir de atividades agrícolas (Figura 38).

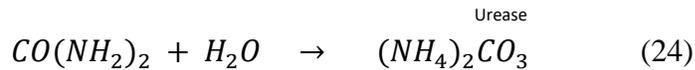
**Figura 38** - Estimação das emissões de amônia por atividade antrópica



Fonte: Adaptado de Gay & Knowlton (2009)

Entre os fatores que afetam a emissão de Amônia se encontram:

**a. Uso de fertilizantes:** a ureia (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) possui 46% de N na forma amídica (NH<sub>2</sub>). No solo, ela é hidrolisada pela urease, enzima produzida por bactérias e fungos presentes em resíduos vegetais. O pH, a temperatura e a umidade do solo têm influência sobre a urease e, portanto, afetam a hidrólise da ureia. Este processo é rápido, e as perdas por volatilização de NH<sub>3</sub> são maiores nos primeiros seis dias após a fertilização (KISSEL, 2004).

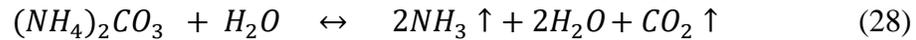
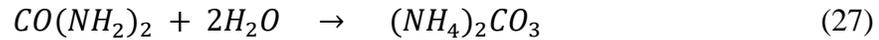
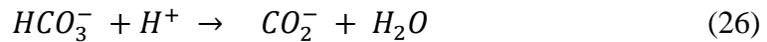
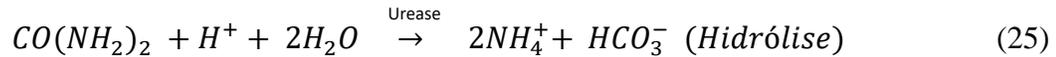


Os solos ácidos apresentam perdas de NH<sub>3</sub> em 0,9% quando se utiliza nitrato de amônio, e 1,6% por sulfato de amônio; quando se aplica uréia, as perdas podem estar entre 3,3 e 80%. A volatilização pode ser diminuída quando se incorpora o fertilizante a 2,5 cm do solo, já que há maior contato entre o fertilizante e as partículas do solo, o que aumenta a adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nas cargas negativas da fase sólida, dificultando sua transformação para NH<sub>3</sub>. No caso de ureia, podem ser evitadas perdas de até 23,5% do N aplicado (PRIMAVESI et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2007). No entanto, a incorporação de ureia pode aumentar o custo e prejudicar o sistema radicular de algumas plantas, por isso, uma forma de incorporação pode ser pela chuva ou irrigação.

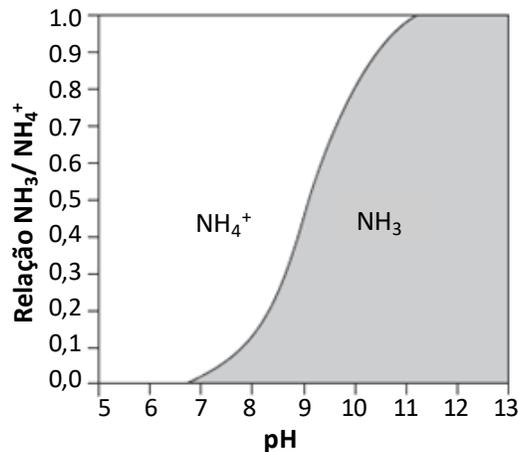
BLACK e colaboradores (1987) consideraram que esta alternativa é efetiva quando a irrigação acontece em até 3 h após a aplicação de ureia, reduzindo as perdas para menos de 1% do nitrogênio aplicado, mas quando a chuva ocorre - depois que o grânulo de ureia foi dissolvido -, não há perdas porque, neste caso, o índice de água no solo aumenta, elevando a taxa de hidrólise (KISSEL, 2004).

O nitrogênio, no esterco animal, pode ser convertido a NH<sub>3</sub> por uma combinação de hidrólise, mineralização e volatilização. A ureia, na urina, pode ser hidrolisada rapidamente a NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> pela enzima urease presente nas fezes (PERVANÇON et al., 2005). Na produção de gado leiteiro, De Boer (2002) demonstrou que NH<sub>3</sub> é produzida em quantidade significativa tanto para produção de leite convencional quanto orgânica.

**b. pH do solo:** o pH altera o equilíbrio entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> no solo; assim, aumentos de pH favorecem a formação de NH<sub>3</sub> e sua volatilização, tendência que se observa especialmente em solos alcalinos e calcários (HE et al., 1999) (Figura 39). De acordo com POTTER e outros (2003), em solos com pH na faixa de 7-9, se encontram altos níveis de emissão. Durante a hidrólise de ureia, o consumo de íons H<sup>+</sup> do solo aumenta o pH.



**Figura 39** - Relação  $NH_3/NH_4^+$  em função do pH



Fonte: Adaptado de GAY & KNOWLTON (2009)

**c. Umidade do solo:** a água facilita a difusão da ureia no solo, permitindo o maior contato com a urease e aumentando, assim, sua atividade enzimática. A hidrólise é, pois, maior à medida que o teor de umidade do solo se eleva, facilitando as perdas de  $NH_3$  (HARPER, 1990).

Os fertilizantes, em geral, podem permanecer estáveis quando aplicados em solo seco ou quando o solo seca rapidamente. Porém a falta de umidade pode ser um risco para o desenvolvimento do cultivo (REYNOLDS & WOLF, 1987). Encontram-se resultados contrários em outros estudos, os quais explicam a alta solubilidade de  $NH_3$  e a baixa difusividade do gás em solos úmidos. Neste caso, a desnitrificação também é favorecida e os níveis de  $NH_4^+$  diminuem (POTTER et al., 2003).

Denmeyer e outros (1995) relataram que altas temperaturas, acompanhadas de teor de umidade de 10 a 30%, favorecem as perdas de  $\text{NH}_3$ , e o aumento da temperatura favorece a evaporação do N amoniacal perto da superfície.

**d. Matéria orgânica:** a matéria orgânica do solo aumenta a capacidade de troca de cátions e reduz a volatilização, já que diminui a concentração de  $\text{NH}_4^+$  (BARBIERI & ECHEVERRIA, 2003).

**e. Temperatura e vento:** a volatilização aumenta com a elevação da temperatura favorecendo a formação de  $\text{NH}_3$ , sendo a sua emissão influenciada pelas condições climáticas. No caso de pastagens, as perdas de  $\text{NH}_3$  são favorecidas; devido à sua estrutura, a velocidade do vento não se reduz. O vento também provoca a secagem da superfície do solo resultando na redução de perdas (SOMMER et al., 1994).

**f. Emissão foliar:** outra contribuição para as perdas por volatilização de  $\text{NH}_3$  se dá pela emissão foliar, com um aporte de 15 a 20% do total das emissões; estas perdas se apresentam durante todo o ciclo da vida vegetal. Esta emissão é afetada pelo ponto de compensação da  $\text{NH}_3$ , que é diferente em cada estágio de desenvolvimento da planta; por exemplo: durante a senescência se encontra o maior pico de emissão (REYNOLDS & WOLD, 1987).

A temperatura da folha é outro fator importante, já que os aumentos de temperatura de 15 a 30°C fazem com que a planta passe de emissora a absorvedora de  $\text{NH}_3$ . A condutância dos estômatos intervém, também, no ponto de compensação e é influenciada pela disponibilidade de água, assim, plantas com déficit hídrico apresentam menores perdas de N pela parte aérea.

Pode acontecer absorção nas folhas quando se volatiliza  $\text{NH}_3$ , a partir de fertilizantes ou dejetos animais, dependendo do gradiente de concentração entre a atmosfera e a cavidade subestomatal. Dessa forma, quando a concentração de  $\text{NH}_3$  é

baixa na cavidade subestomatal em comparação com a concentração atmosférica, isto resulta em absorção de  $\text{NH}_3$  (ASMAN, et al., 2008; FRANCO, 2008).

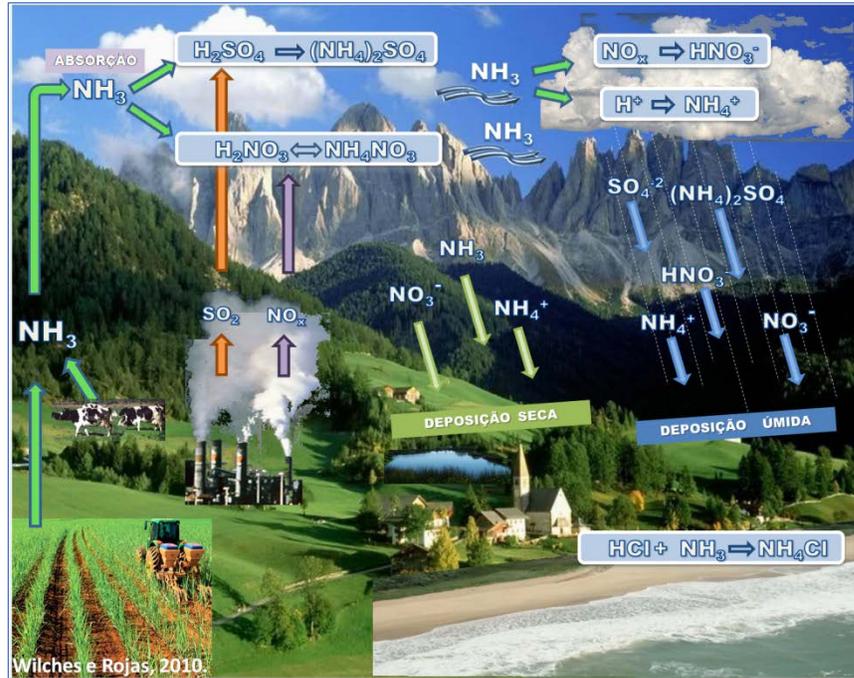
**g. Capacidade de troca catiônica (CTC):** a CTC do solo influi na concentração de  $\text{NH}_3$  através da retenção de  $\text{NH}_4^+$  em locais carregados negativamente, por isso solos com baixa CTC são mais propensos à volatilização de  $\text{NH}_3$ . Existe, portanto, uma relação inversa entre a CTC e as perdas de  $\text{NH}_3$  (CAEAFO, 2003; SAGGAR, 2004).

### 3.1.2 Caminho ambiental de $\text{NH}_3$

Na figura 40, se observa o caminho ambiental de  $\text{NH}_3$  emitida à atmosfera.  $\text{NH}_3$  é o gás alcalino mais prevalente na atmosfera; uma vez emitida, uma parte é redepositada antes que se possa difundir à atmosfera; isto dependerá de fatores como a vegetação, o solo, a umidade e a concentração no ar. Quanto à remoção atmosférica,  $\text{NH}_3$  é removida primariamente por deposição seca; outra parte pode ser convertida rapidamente a  $\text{NH}_4^+$ , sendo removido principalmente por deposição úmida.

$\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$  mostram variações marcadas nos perfis de concentração vertical, com níveis de  $\text{NH}_3$  decrescendo com a altura. O tempo médio de vida dos  $\text{NH}_x$  na atmosfera é menor de 10 dias antes de sua redeposição na terra e é maior sobre os continentes que sobre os oceanos (DEMORE et al., 1990).

**Figura 40** - Caminho ambiental de  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_x$



Fonte: Autora (2009)

A participação de  $\text{NH}_3$  em reações fotoquímicas é insignificante devido à sua baixa concentração, na camada limite. A reação com radicais hidroxila dura um ou dois meses e, portanto, a destruição fotoquímica é um sumidouro menor de  $\text{NH}_3$ . Entretanto, o  $\text{NH}_3$  é um gás que reage rapidamente com espécies ácidas e, assim, o sequestro de  $\text{NH}_3$  por aerossóis e gotículas de nuvens acontece principalmente através da reação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ . Este último em áreas costeiras, como resultado se forma sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (HARRISON et al., 1989).

Como o sulfato tem grande afinidade por amônio, parte do nitrato pode ser incorporado na fase particulada até que o sulfato seja completamente neutralizado (TANG et al., 1980). A reação de formação de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  é reversível e é favorecida por baixas temperaturas e umidade relativa alta, liberando  $\text{NH}_3$ . Como resultado, a concentração de nitrato de amônio é maior durante a noite e durante os períodos de

inverno. Desta forma, se considera que a  $\text{NH}_3$  neutraliza cerca de 30% dos ácidos de fontes antropogênicas e naturais anualmente (GAY & KNOWLTON., 2009).

A  $\text{NH}_3$  pode influenciar a química das nuvens, em particular porque afeta a oxidação de  $\text{SO}_2$  pelo ozônio nas gotículas, o que facilita a remoção de  $\text{SO}_x$  na precipitação. A reação do ozônio está complementada pelo processo de oxidação de  $\text{SO}_2$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo mais efetiva a altos valores de pH. Como o  $\text{NH}_3$  é um gás solúvel, tem um efeito marcante no pH e, portanto, controla a taxa de oxidação do ozônio.

### **3.1.3 Efeitos diretos e indiretos sobre o meio ambiente**

A amônia tem efeitos diretos e indiretos sobre os ecossistemas. Os efeitos diretos são observados na vegetação, em climas frios ou durante o inverno, apresentando alterações como coloração vermelha nas coníferas quando estão próximas a fontes de emissão de  $\text{NH}_3$ . Esta alteração se deve à diminuição na capacidade de detoxificação de  $\text{NH}_3$  por parte das plantas, quando submetidas a baixas temperaturas. Este tipo de alterações também se observa em culturas sensíveis como tomates e frutas.

Os efeitos mais importantes são os indiretos, devido à deposição de  $\text{NH}_3$ , causando eutrofização quando depositada em corpos d'água. Este fenômeno, unido às concentrações de fósforo adequadas, estimula o crescimento prejudicial de algas, ocasionando o declínio de diversas espécies aquáticas.

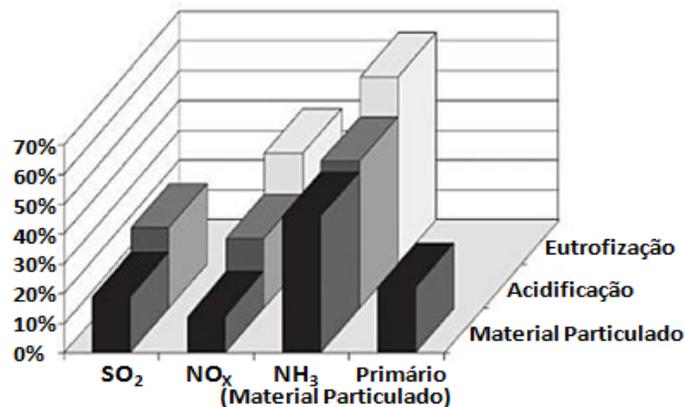
O  $\text{NH}_3$  reage com outros compostos formando material particulado ( $\text{PM}_{2.5}$ ), que pode ser transportado a centenas de quilômetros desde o local de origem, considerando-se como um poluente em escala internacional. Um exemplo é a poluição no Mar Mediterrâneo causada, em boa parte, por emissão de  $\text{NH}_3$  na Europa setentrional (GAY & KNOWLTON,2009) (Figura 41).

A deposição no solo pode levar à acidificação e enriquecimento com nitrogênio, o que leva, por sua vez, ao desaparecimento de espécies de plantas que se encontram em ambientes com baixos níveis de tamponação. Apresenta-se também competição entre as espécies de plantas ácido tolerantes ou depleção catiônica (NIELSEN et al., 1991).

Em ecossistemas de floresta, uma grande entrada de  $\text{NH}_3$  leva à lixiviação de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  do solo, resultando em um aumento da relação  $\text{NH}_4^+/\text{K}^+$ , que inibe o crescimento de fungos simbióticos e a captação de  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  através do sistema radicular. Também aumenta a relação  $\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}$  que pode afetar a relação  $\text{Al}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ .

Com estes efeitos, se produz estresse de N e deficiências de  $\text{K}^+$  e/ou  $\text{Mg}^{2+}$ , levando a mudanças prematuras nas plantas e queda de folhas. Além disso, as plantas se tornam mais suscetíveis a outros fatores como ozônio, secas, baixas temperaturas, doenças fúngicas e invasão por insetos (ROELOFS & HOUDIJK, 1991).

**Figura 41** - Contribuição estimada de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e material particulado em Europa (2020)



Fonte: Adaptado de Sutton e outros (2009)

O material particulado ( $\text{PM}_{2,5}$ ) pode ser inalado causando problemas cardiovasculares, respiratórios (enfisema e asma) e inclusive a morte prematura por exposição crônica. O material particulado fino contribui com a formação de névoa, reduzindo a visibilidade especialmente durante eventos de chuva, evaporação ou em condições de alta umidade (ERISMAN & SCHAMPMAAN, 2004; EPA, 2004).

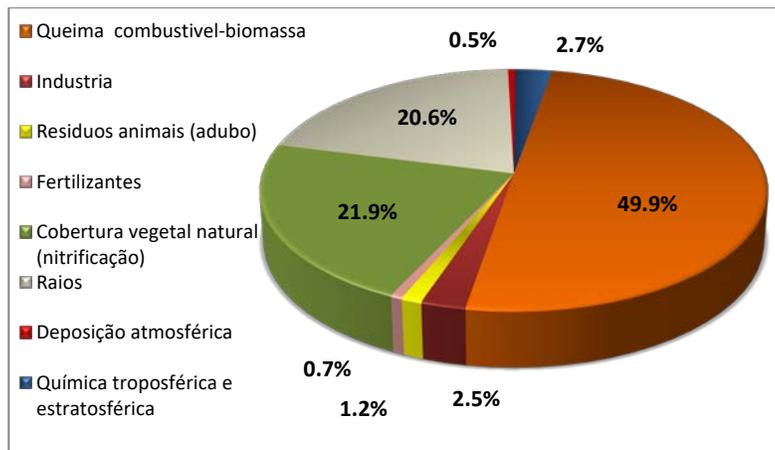
## 3.2. ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO<sub>y</sub>)

### 3.2.1 Fontes e fatores que afetam a emissão de Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>)

As atividades antrópicas, em especial a queima de combustíveis fósseis, são consideradas como a principal fonte do NO emitido para a atmosfera (VAN AARDENNE et al., 2001). Estima-se que a entrada de NO<sub>x</sub> antrópico é de aproximadamente 20x10<sup>6</sup> ton.ano<sup>-1</sup>. Uma quantidade similar é emitida do solo, sendo a maior parte pela ação dos microrganismos sobre os fertilizantes.

Como se observa na Figura 42, a nitrificação nos solos agrícolas é a principal fonte de emissão do NO. As emissões diretas do NO a partir de resíduos animais é menor, mas uma parte do nitrogênio existente no esterco pode ser emitido na forma do NO. Outras fontes de NO<sub>x</sub> são a queima de biomassa, os raios e, em menor quantidade, a oxidação atmosférica de NH<sub>3</sub> (MANAHAN, 2005).

**Figura 42-** Fontes de emissão de NO<sub>x</sub>



Fonte: Adaptado de FAO (2001)

Os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) entram na atmosfera como NO (gás incolor e inodoro) e NO<sub>2</sub> (gás de cor vermelho-marrom). A maior parte dos NO<sub>x</sub> provenientes de fontes poluidoras entram na atmosfera na forma de NO gerado por motores de

combustão interna e caldeiras, incluindo o transporte aéreo (MANAHAN, 2005). As altas temperaturas favorecem a formação de NO, de acordo com a reação da equação 29.



Os átomos de oxigênio são especialmente reativos a fragmentos de hidrocarbonetos, por reações da equação 30, onde os fragmentos de hidrocarbonetos estão representados por  $RH\cdot$  e competem com o  $N_2$  por átomos de oxigênio. O radical hidroxil pode participar também na formação do NO (equação 31).



Neste caso, o NO é um produto da combustão do carbono e do petróleo. A reação ocorre em temperaturas mais baixas do que as requeridas para a formação de NO em motores de combustão externa.

Entre os fatores que afetam a produção do  $NO_x$  se encontram: a quantidade e forma do nitrogênio (reduzido ou oxidado) aplicado no solo, cobertura vegetal, temperatura, umidade do solo e práticas agrícolas, o que corresponde aos fatores que afetam a emissão de  $N_2O$  (FAO, 2001; CAEAFO, 2003).

### 3.2.2 Caminho ambiental dos Óxidos de Nitrogênio ( $NO_x$ )

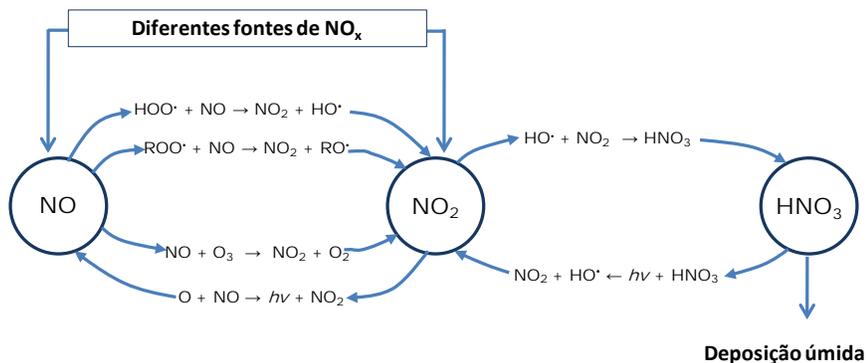
Durante o dia, há uma conversão rápida dos  $NO_x$  a uma variedade de nitratos orgânicos e inorgânicos. Parte do caminho ambiental pode ser observado na figura 40. O tempo de vida dos  $NO_x$  na atmosfera é curto (minutos ou horas) e, quando emitido, reage rapidamente na atmosfera em um complexo ciclo com a luz, o ozônio e os hidrocarbonetos, gerando diferentes compostos, como  $HNO_3$ , sais inorgânicos, nitratos orgânicos e PAN. Estes compostos podem ser transportados por movimentos do ar e

interagir com partículas atmosféricas para formar aerossóis. Estes sais e aerossóis voltam à terra em deposição seca ou úmida.

A soma de todos os compostos nitrogenados oxidados na atmosfera, exceto  $N_2O$ , é denominada  $NO_y$  ( $NO_x$  + nitratos orgânicos + nitratos inorgânicos). A conversão de  $NO_x$  a outros membros da família do  $NO_y$  ocorre em poucas horas, durante a atividade fotoquímica em dias de verão e em alguns dias durante o inverno. O tempo de residência dos  $NO_y$  é de poucos dias na baixa atmosfera.

O  $NO_2$  é uma espécie muito reativa na atmosfera, que absorve luz ultravioleta e visível na troposfera, a 398nm sofre fotodissociação e regenera o NO como se observa na Figura 43.

**Figura 43** - Principais reações de NO,  $NO_2$  e  $HNO_3$  na atmosfera.



ROO· Representa um radical orgânico peroxi

Fonte: MANAHAN (2005)

A oxidação de compostos orgânicos em presença do  $NO_x$  leva à formação de nitratos orgânicos, denominados  $ROONO_2$ ,  $RC(O)OONO_2$  e  $RONO_2$ . O tempo de vida dos nitratos orgânicos depende fortemente da temperatura e da intensidade da luz solar, podendo ser o tempo de vida de menos de 1 hora a várias horas.

Entre os compostos orgânicos voláteis, o mais estudado é o peroxiacetil nitrato (PAN) por sua ubiquidade na atmosfera. Mediante estudos de superfície e do ar,

encontrou-se que nitratos orgânicos, como o PAN, atuam para preservar os óxidos de nitrogênio temporariamente na troposfera, especialmente a baixas temperaturas e em grandes altitudes, sendo liberados com altas temperaturas ou por fotólise com a luz solar.

Desta forma, o PAN tem um papel significativo no longo transporte de compostos nitrogenados através da atmosfera (BARKER, 1995).

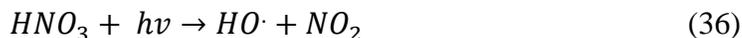
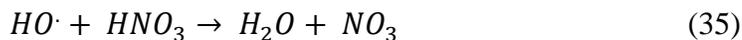
O radical  $\text{NO}_3$  se forma pela reação de  $\text{NO}_2$  com o ozônio. O nitrato é rapidamente fotolisado e, desta forma, sua concentração e reação são significantes unicamente à noite.



No entanto, durante a noite, o  $\text{NO}_3$  pode ter um papel importante na formação do  $\text{HNO}_3$ , que é o principal nitrato inorgânico, presente na troposfera (DUGLOKENCKY et al., 1989).



Na estratosfera, o  $\text{HNO}_3$  também se pode formar durante o dia, pela dissociação do  $\text{NO}_2$  com o radical hidroxila ( $\text{OH}$ ) (reação 27). Nesta região, o  $\text{HNO}_3$  pode reagir com radicais hidroxila (reação 34) e se dissociar por reação fotoquímica (reação 35).



Desta forma, o  $\text{HNO}_3$  serve como sumidouro temporal do  $\text{NO}_2$  na estratosfera. O  $\text{HNO}_3$  é removido por precipitação ou reage com bases, como  $\text{NH}_3$ , para produzir partículas de nitrato (MANAHAN, 2005).

A deposição úmida e seca de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NO}_3$  representa o principal mecanismo de remoção de nitrato na troposfera. No entanto, estas espécies são relativamente estáveis frente à destruição fotoquímica; na ausência de precipitação, elas podem persistir mais tempo na troposfera livre.

### 3.2.3 Efeitos diretos e indiretos sobre o meio ambiente

Em termos de efeitos ambientais, os  $\text{NO}_y$  são importantes na formação de *smog* fotoquímico e na produção de chuva ácida. Os  $\text{NO}_x$  são precursores importantes na produção de ozônio troposférico. O ozônio é prejudicial às plantas, pois produz radicais livres orgânicos pela reação com hidrocarbonetos liberados naturalmente pelas plantas e estes radicais interferem com a bioquímica normal da planta.

Na estratosfera, o  $\text{NO}$  é rapidamente oxidado pelo ozônio e forma  $\text{NO}_2$ , que fotolisado regenera o  $\text{NO}$ . Os  $\text{NO}_x$  na estratosfera atuam como catalisadores na destruição do ozônio, devido à competição entre  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  por átomos de oxigênio (CRUTZEN, 1970).

O  $\text{NO}_3^-$  contribui com a formação de material particulado  $\text{PM}_{2.5}$ , cuja deposição junto com a de  $\text{HNO}_3$  traz consequências ecológicas (WILLIAMS et al., 1992; CAEAFO, 2003). Outro fenômeno que se encontra associado à formação de nitrato particulado é o aumento de partículas inaláveis  $\text{MP}_{10}$ , que estão envolvidas com redução da visibilidade por dispersão da luz.

As partículas inaláveis também estão relacionadas com problemas de saúde em áreas urbanas, especialmente problemas respiratórios. Outra série de problemas está relacionada com o aumento na concentração corporal de  $\text{NO}$ , devido à sua importância no processo metabólico. O  $\text{NO}$  participa no controle do relaxamento muscular, da resposta imune por ação com os macrófagos e da transmissão de impulsos nervosos no cérebro; portanto, podem surgir efeitos colaterais por exposição prolongada a este poluente (O'NEILL, 1998).

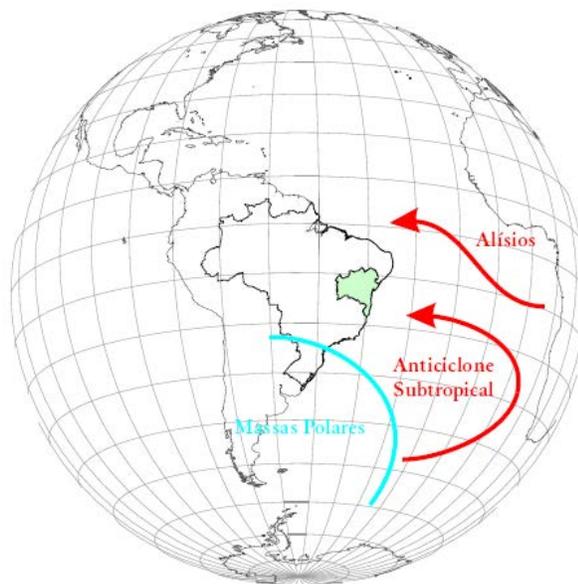
### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As condições meteorológicas têm um papel importante na descrição físico-química do transporte de poluentes entre a fonte e o receptor. Este fator se deve ao fato da concentração das substâncias na atmosfera ser uma variável dependente de reações químicas, transporte, topografia da região e fatores meteorológicos (ventos, turbulências e inversões térmicas). Em qualquer estudo de impacto de poluição do ar é importante, pois, considerar as análises de dados meteorológicos (MELO et al., 2007).

Os regimes de vento resultam da combinação de mecanismos atmosféricos sinóticos (globais) e de mesoescala (regionais). No regime sinótico, a Bahia se encontra na latitude de transição entre dois mecanismos importantes: ao sul, predomina a influência do Anticiclone Subtropical do Atlântico, perturbado pelas ondas de massas polares; ao norte, se intensifica a influência dos alísios, mais constantes (Figura 44).

A Zona de Convergência dos Alísios é útil para monitorar a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), já que apresenta um deslocamento muito relacionado. A ZCIT é amplamente conhecida, por ser o principal sistema gerador de precipitação na região nordeste.

**Figura 44** - Principais mecanismos sinóticos de influência nos regimes de vento na Bahia

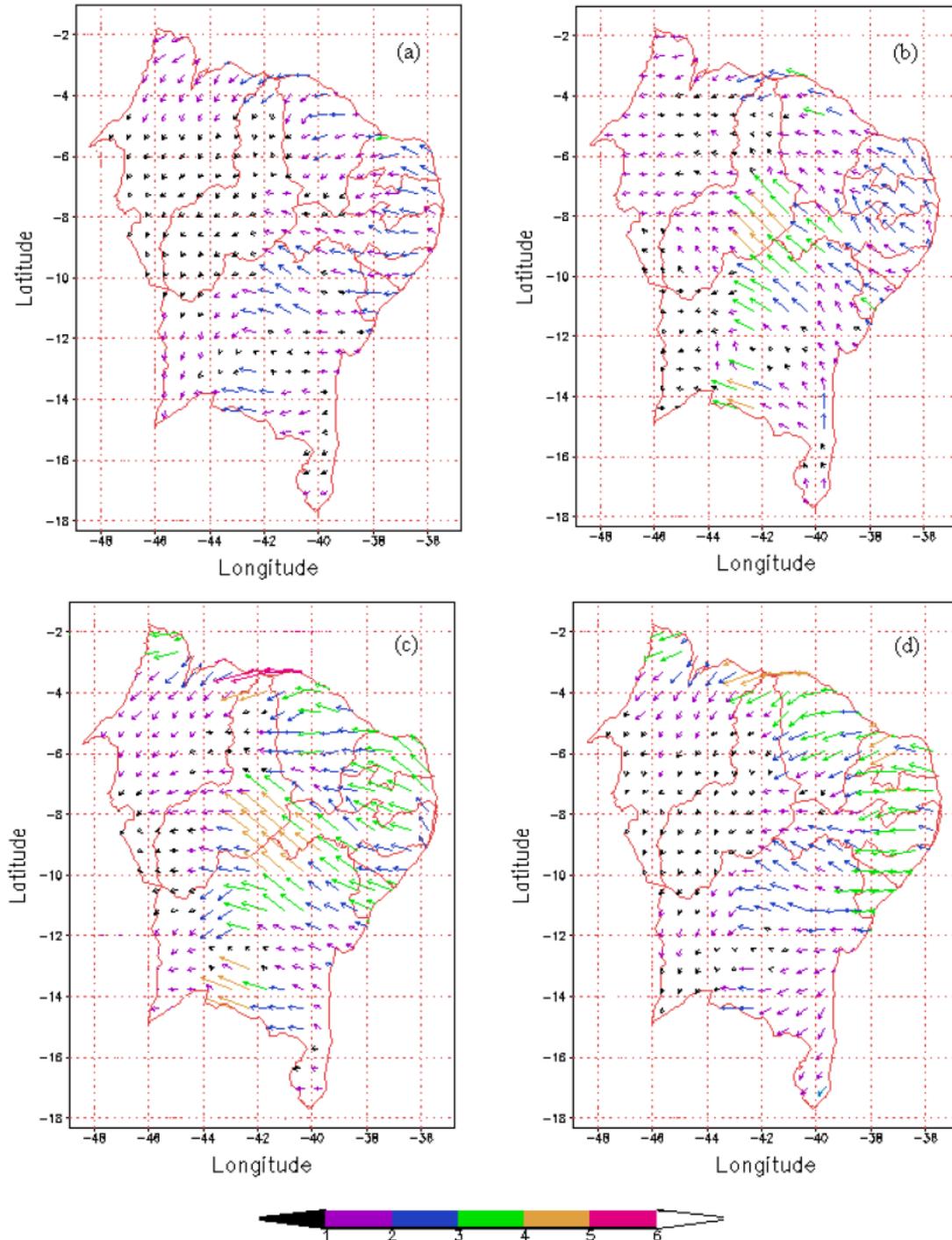


Fonte: INMET( 2011)

Entre os fenômenos de mesoescala que atuam no Nordeste, se encontram as linhas de instabilidade formadas na costa norte do Nordeste e circulações geradas por contraste térmico entre superfícies sólidas e líquidas, assim como entre áreas não elevadas e elevadas, sendo que estas últimas podem agir como uma forçante mecânica (CAMARGO, 2009; SANTOS, 2004).

Na figura 45, se observam os campos do vetor vento médio à superfície; por meio deles se observa o comportamento do vento médio mensal no Nordeste do Brasil. Na região oeste da Bahia, durante o primeiro trimestre, a direção predominante do vento é este-nordeste, devido ao anticiclone do Atlântico. No segundo trimestre, se observa a intensificação do vento e a mudança para o noroeste-norte no mês de abril. A mudança do vento é provocada pela mudança de posição e intensificação do anticiclone subtropical do Atlântico Sul e pela penetração de sistemas frontais austrais. A direção do vento no terceiro trimestre é nordeste. No último trimestre, há desintensificação do vento, especialmente em dezembro com direção nordeste, principalmente (INMET, 2011; CORREIA, 2000).

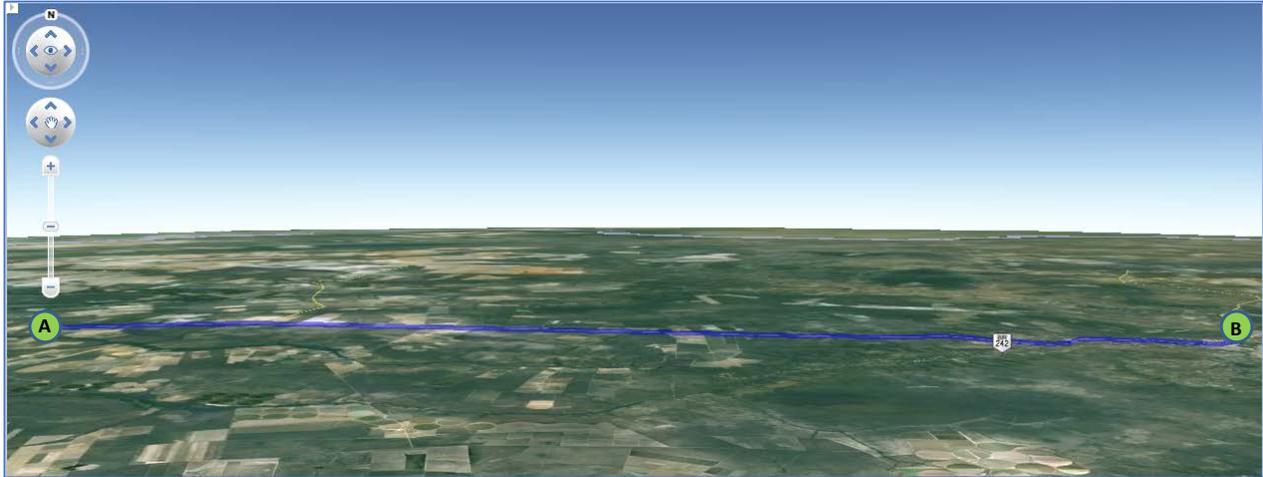
**Figura 45** - Vetor vento médio à superfície no Nordeste do Brasil, nos meses de (a) janeiro-março, (b) abril-junho, (c) julho-setembro, (d) outubro-dezembro. Escala de cores em m/s.



Fonte: INMET apud Correia (2000)

Em Barreiras, existe um complexo industrial que se encontra ao lado este da Fundação Bahia, aproximadamente a 81,8km de distância (Figura 46).

**Figura 46** - Localização espacial da Fundação Bahia (A) e do Polo Industrial de Barreiras (B)



Fonte: Google Maps (2013)

O complexo industrial conta com empreendimentos dos segmentos metalúrgico e de alimentos, entre outros (Figura 47).

**Figura 47** - Complexo Industrial de Barreiras (Lat.12°09'10"S, Long 44°59'24"W). 1.Ferragem Bahia. 2.Arroz Martins. 3.D'Frut. 4.Metalurgica Rosema. 5.Ibametro. 6.Velas Candeias. 7.Arroz Tio Mario. 8. Industria gráfica Irmãos Ribeiro. 9.Cofrutoeste.



Fonte. Google Maps, 2013. Sudic, 2013.

De acordo com a localização da área de amostragem e a partir da avaliação da rosa dos ventos, eles sopram nas direções nordeste e podem ser responsáveis pelo transporte de espécies emitidas do complexo industrial de Barreiras para a área em estudo na Fundação Bahia.

De forma semelhante ao estudo de emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O do solo para a atmosfera, procedemos a um estudo das espécies de nitrogênio presentes na atmosfera, realizando uma comparação entre a floresta nativa do cerrado e a cultura intensiva de soja.

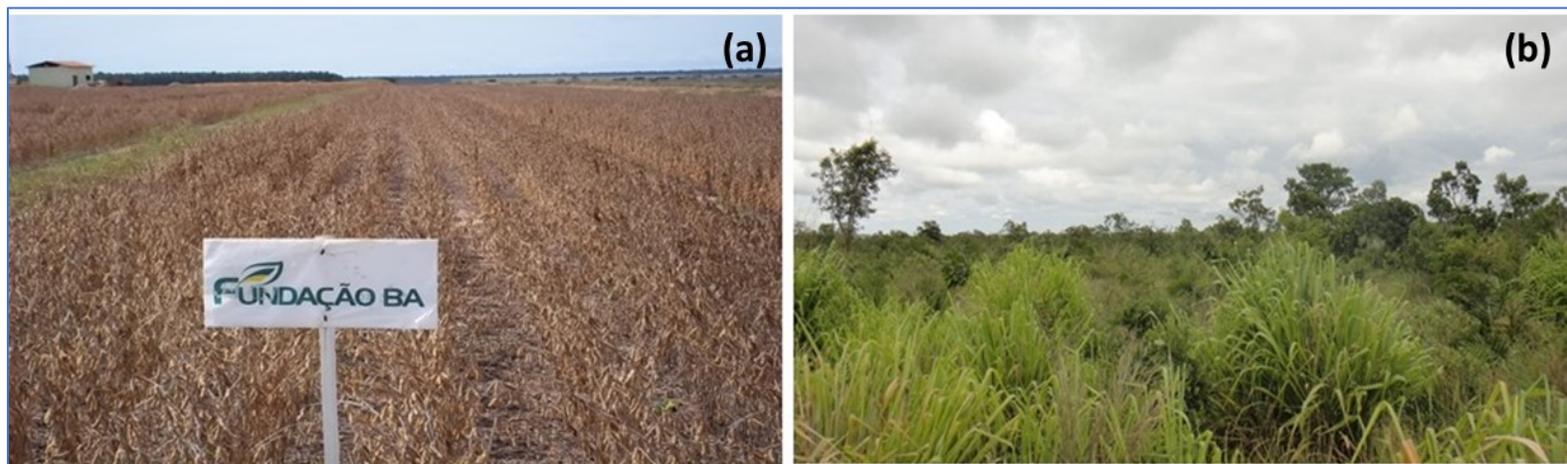
Nas figuras 48 e 49, se observam fotos aéreas das duas áreas de estudo. A área de cerrado nativo, conformada por aproximadamente 940 hectares, se encontra rodeando a Fundação Bahia. A área em estudo se localizou em Lat.12°5'47,11"S, Long. 45°42'46,99"W. A área de soja se encontra na Fundação Bahia, conformada por 200 hectares de terreno experimental com diferentes culturas. Os pontos de estudo se localizam em Lat.12°5'43,04"S, Long. 45°42'35,71"W, com uma distância aproximada de 1500m da Rodoviária BR-242/020.

**Figura 48** - Detalhe da localização dos pontos de estudo: (C) Cerrado nativo. (S) Soja.



Fonte: Google Maps(2013)

**Figura 49** - Áreas de estudo: (a) Soja (b) Cerrado nativo



Fonte: Google Maps (2013)

### **3.4 METODOLOGIA**

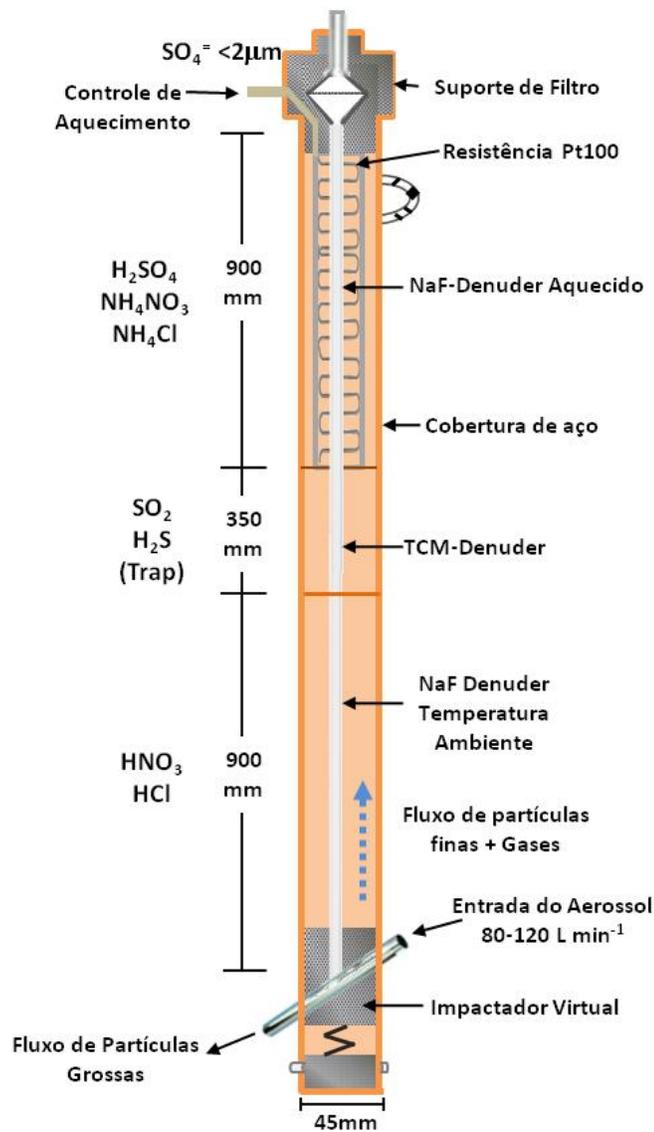
Com o objetivo de gerar e divulgar conhecimentos químicos do ecossistema de Cerrado e entender a qualidade do ar na região, pela primeira vez foi realizada a especificação de compostos de nitrogênio reativo na atmosfera do Cerrado Baiano. Para tal fim, foram determinados ácidos fortes e sais (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl), precursores (NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>), NH<sub>3</sub> e material particulado <2μm (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### **3.4.1 Metodologia amostral para especificação de nitrogênio reativo atmosférico e outros ácidos fortes e sais**

Os ácidos foram amostrados em época de chuva (soja 16-20/12/10), (cerrado 18-22/01/12) e em época seca (soja 4-10/05/11), (cerrado 6-11/05/11). Foi utilizado um sistema de coleta de ácidos fortes e seus sais de amônio, fabricado pela firma alemã Ströhlein, denominado termodenuder. O sistema funciona por termodifusão e tem a capacidade de separar durante a amostragem os ácidos fortes e seus sais de amônio, possibilitando sua especificação química. O sistema de amostragem termodenuder é constituído por três tubos denuders, um impactador virtual e dois suportes de filtro (Figura 50).

O ar passa pelo impactador virtual, com fluxo de aproximadamente  $138 \text{ L h}^{-1}$ . No impactador, o fluxo é dividido: o primeiro, denominado fluxo baixo ( $12\text{-}18 \text{ L h}^{-1}$ ), facilita a coleta das partículas maiores que  $2\mu\text{m}$  em um filtro Nucleopore (poro  $0,2\mu\text{m}$ , diâmetro  $37\text{mm}$ ). O material coletado sobre este filtro não é considerado quantitativamente, uma vez que podem acontecer perdas importantes das partículas na moda grossa, no impactador.

**Figura 50** - Esquema do sistema de termodifusão (Ströhlhein), utilizado para amostragem de ar



Fonte: Autora (2011)

A figura 51 apresenta os esquemas de amostragem (sistema de termodifusão e denuder isolado revestido de ácido cítrico) montados nas áreas de soja e Cerrado nativo.

O ar isento de partículas  $<0,2\mu\text{m}$  (fluxo  $\sim 120\text{L h}^{-1}$ ) entra na parte principal do sistema, conformado por 3 *denuders*. Por difusão, o HCl e  $\text{HNO}_3$  gasosos são fixados nas paredes do primeiro *denuder* (tubo de vidro de 90 cm x 6mm), revestido com NaF 0,025% à temperatura ambiente. Em seguida, se encontra o segundo denuder (30cm x 6mm) revestido com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,2%, que funciona como captador de  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Estas espécies são removidas já que poderiam interferir com a coleta de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que ocorre na etapa seguinte. No terceiro denuder (NaF, 90cm x 6 mm), aquecido a  $140^\circ\text{C}$ , continua a passar o fluxo de ar, onde partículas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , menores de  $2\mu\text{m}$  e termicamente instáveis, se fragmentam e são fixadas nas paredes do tubo. No caso do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a eficiência da amostragem é de apenas  $\sim 65\%$ . Os componentes de aerossol termicamente estáveis, tais como  $(\text{NH})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , não são fragmentados a  $140^\circ\text{C}$  e são retidos na parte superior do sistema, onde há outra membrana Nucleopore.

**Figura 51** - Montagem do esquema de amostragem de ar no cerrado baiano: área de soja em época (a) chuvosa e (b) seca; área de cerrado nativo em época (c) chuvosa e (d) seca. A: amostradores passivos. S: sistema de termodifusão-Ströhlhein. D: Denuder de ácido cítrico.



Fonte: Autora (2012)

### 3.4.2 Metodologia amostral da amônia

A amônia foi amostrada em *denuders* isolados (90 cm x 6 mm), revestidos com 1,0 mL da solução de ácido cítrico 0,2%, à temperatura ambiente. O sistema de coleta é composto por uma bomba a vácuo acoplada ao tubo denuder. O fluxo de ar entra no sistema com fluxo de 80-120 L h<sup>-1</sup>. Esse fluxo segue para o denuder, onde a amônia gasosa difunde para as paredes e é absorvida ao longo da amostragem.

#### 3.4.2.1 Preparação dos tubos denuder

Os tubos de vidro foram lavados abundantemente com água destilada corrente e, em seguida, com água deionizada. 200mL de acetona p.a. é passado através do tubo para secá-lo mais rapidamente, completando a secagem com fluxo de nitrogênio. Com o tubo em posição horizontal, coloca-se dentro dele o volume adequado da solução para revestimento (Quadro 1). Com movimentos lentos, distribui-se o volume da solução por todo o tubo. Girando-o lentamente, o tubo se seca sob fluxo de N<sub>2</sub> inicialmente baixo, para que o filme de líquido não seja deslocado, aumentando-o em seguida para garantir a secagem completa. As duas extremidades do tubo são fechadas com tubos Eppendorf de 1,5mL e parafilme, tomando-se cuidado para não tocá-las ou encostá-las na bancada antes de fechar.

**Tabela 20** – Preparação dos tubos denuder

<b>Tipo de Denuder</b>	<b>Solução de revestimento (1:1 em acetona)</b>
Ácido cítrico (AC)-denuder (90cm x 6mm)	100µl Ácido cítrico 0,2%
NaF-denuder (90cm x 6mm)	100µl NaF 0,025%
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - denuder (35cm x 6mm)	500µl Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,2%

Fonte: Autora (2012)

Tubos brancos foram feitos em duplicata para cada campanha de amostragem, sendo que um foi guardado no laboratório e outro acompanhou as atividades de campo

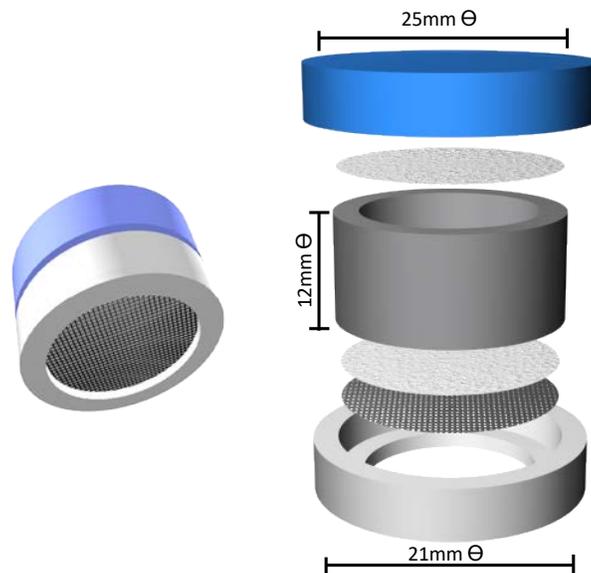
junto com os outros tubos a ser amostrados, de tal forma que qualquer contaminação pudesse ser detectada.

Os dados meteorológicos foram tomados da estação automática de INMET em Luis Eduardo Magalhães, e a rosa dos ventos foi elaborada com base nos dados mensais obtidos na estação com o uso do programa Origin Pro 9.0.

### 3.4.3 Metodologia amostral para NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>

Foram utilizados amostradores passivos de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, desenvolvidos por pesquisadores do LAQUAM (CRUZ, 2007). O amostrador é baseado em difusão molecular do gás, através de uma camada estática de ar, sendo composto de um corpo cilíndrico de polietileno (12mm de altura e 21mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 µm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08mm e malha de 0,125mm); após o espaço de difusão, é colocando um filtro de celulose impregnado com reagente específico para fixar o gás que difunde através do amostrador (Figura 52).

**Figura 52** - Esquema de amostrador passivo



FONTE: Autora (2011)

No preparo dos amostradores, filtros de celulose cortados no diâmetro de 25mm para adaptação no fundo do amostrador passivo foram lavados três vezes com água deionizada em ultrassom e uma vez com álcool etílico durante 15 min cada, sendo posteriormente secos em estufa a 50°C. Todas as partes dos amostradores e os recipientes de polietileno, utilizados para o transporte e armazenamento dos mesmos, foram lavados duas vezes com Extran neutro 2%, enxaguados com água deionizada, imersos em etanol por 10 minutos e secos em estufa.

Os filtros foram impregnados com alíquotas de 200µL da solução absorvedora Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,0 x 10<sup>-2</sup>mol L<sup>-1</sup> para fixação de SO<sub>2</sub> e KI 5,0 x 10<sup>-1</sup>mol L<sup>-1</sup> + KOH 2,0 x 10<sup>-1</sup>mol L<sup>-1</sup> para fixação de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Os filtros foram transferidos para dessecadores contendo sílica gel e mantidos por 48 h. Após este procedimento, os amostradores foram montados, lacrados com Parafilme para evitar contaminação, colocados em recipientes de polietileno, vedados e guardados em sacos plásticos devidamente identificados até o início da amostragem. Os amostradores passivos foram expostos entre 5 e 7 dias nos locais de amostragem.

### 3.4.4 Metodologia analítica

Na tabela 21, se encontra um resumo das técnicas utilizadas e os respectivos limites de detecção, determinadas com base em 3σ e 10σ da determinação dos íons em dez brancos (SKOOG et al., 2006).

**Tabela 21** - Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção e quantificação (µg m<sup>-3</sup>)

<b>Espécie</b>	<b>Técnica Analítica</b>	<b>Limite de Detecção</b>	<b>Limite de Quantificação</b>
Cl <sup>-</sup>	Cromatografia Iônica	0,0038	0,0126
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cromatografia Iônica	0,0080	0,0266
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cromatografia Iônica	0,0047	0,0156
SO <sub>2</sub>	Cromatografia Iônica	0,0161	0,0536
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Espectrofotometria	0,0005	0,0016
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Espectrofotometria	0,2923	0,9743

Fonte: Autora (2012)

Como controle de qualidade, foi utilizada em todas as análises uma amostra padrão de referência de chuva (RAIN-97, lotes 1107 e 407), produzida pela agência ambiental canadense, que contém todas as espécies determinadas no material gasoso e particulado (filtros do sistema de termodifusão, com diâmetro de partículas  $<2\mu\text{m}$ ). Esta amostra é um padrão de referência internacional, produzida nos laboratórios da agência ambiental canadense, utilizada nessa aplicação analítica, sendo submetida ao mesmo tratamento adotado com as amostras reais.

#### 3.4.4.1 Determinação dos Ânions por Cromatografia Iônica

Os ânions cloreto, nitrato e sulfato foram analisados empregando um cromatógrafo iônico com detector de condutividade modelo 650 Altech, autossupressora DS-Plus Altech, amostrador automático modelo 410 Pro Star Varian e Bomba Prostar Solvent Delivery Module (Figura 53).

**Figura 53** - Cromatógrafo iônico utilizado



Fonte: Miranda (2011)

Foi necessário realizar ajustes na vazão do eluente para  $0,5\text{mL min}^{-1}$ , por causa da grande quantidade de fluoreto presente, devido ao revestimento dos denuders com NaF, o que pode interferir na determinação de  $\text{Cl}^-$ , dificultando a sua separação da

grande quantidade de fluoreto. As condições operacionais otimizadas usadas foram as seguintes:

Coluna de separação: AS14 Analytical (4x250mm), Dionex Ionpac.

Eluente:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3,5mmol L<sup>-1</sup>/  $\text{NaHCO}_3$  1,0mmol L<sup>-1</sup>

Fluxo: 0,5 mL min<sup>-1</sup>

Solução Tampão:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  35mmol L<sup>-1</sup>/  $\text{NaHCO}_3$  10mmol L<sup>-1</sup>

#### 3.4.4.2 Tubos denuder do sistema de termodifusão

Após a amostragem, as duas extremidades dos tubos foram fechadas novamente e estes foram transportados para o laboratório. Recomenda-se somente eluir as espécies fixadas quando for analisá-las, para que seja mantida a sua estabilidade (~1 mês à  $\leq 25^\circ\text{C}$ ) (CAMPOS, 1995). Para a eluição, abre-se uma das extremidades do tubo e adiciona-se 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura, para os tubos de 90 cm. Para os tubos de 35 cm não foi realizada eluição, pois o extrato desse denuder não foi utilizado nas determinações.

Os tubos foram fechados e, em seguida, foram invertidos várias vezes de modo a extrair de suas paredes a espécie estabilizada no filme do revestimento. O extrato foi transferido para um frasco eppendorf. Quando a análise não foi realizada imediatamente após a eluição, o extrato foi guardado em refrigerador a ( $\sim 4^\circ\text{C}$ ). Os ácidos fortes ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e os sais de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) nos extratos eluídos dos tubos denuder foram analisados para determinação de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por cromatografia iônica.

A curva analítica foi obtida adicionando-se, aos padrões, a mesma quantidade de  $\text{F}^-$  contida no revestimento dos tubos. Na tabela 22, se encontram os volumes e soluções usados na preparação dos padrões da curva analítica de calibração e amostras para análise de cloretos, nitratos e sulfatos, assim como as faixas de trabalho para análise por cromatografia iônica.

**Tabela 22** - Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração e amostras extraídas do tubo denuder para análise de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , por cromatografia iônica

Padrão: $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Volume ( $\mu\text{L}$ )			
	NaF 0,025%	Solução Padrão $10\mu\text{g mL}^{-1}$ ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )	Solução Tampão	H <sub>2</sub> O Deionizada
Branco	500	-	100	400
P-0,2	500	20	100	360
P-0,4	500	40	100	360
P-0,6	500	60	100	340
P-1,0	500	100	100	300
P-2,0	500	200	100	200
P-3,0	500	300	100	100
P-4,0	500	400	100	160
P-5,0	500	70	100	330
Amostras e padrão de referência (450 $\mu\text{L}$ )	--	--	50	--

Fonte: Autora (2012)

#### 3.4.4.3 Filtros do sistema de termodifusão

Para realizar a extração de cloreto, nitrato e sulfato em amostras da fase particulada  $<2 \mu\text{m}$ , as membranas Nucleopore foram centrifugadas por 5 minutos a 13500 rpm em frascos eppendorf (capacidade 1500 $\mu\text{L}$ ) e, em seguida, foi tomada a alíquota para análise. A tabela 23 apresenta os volumes e as soluções usadas na preparação da curva analítica de calibração.

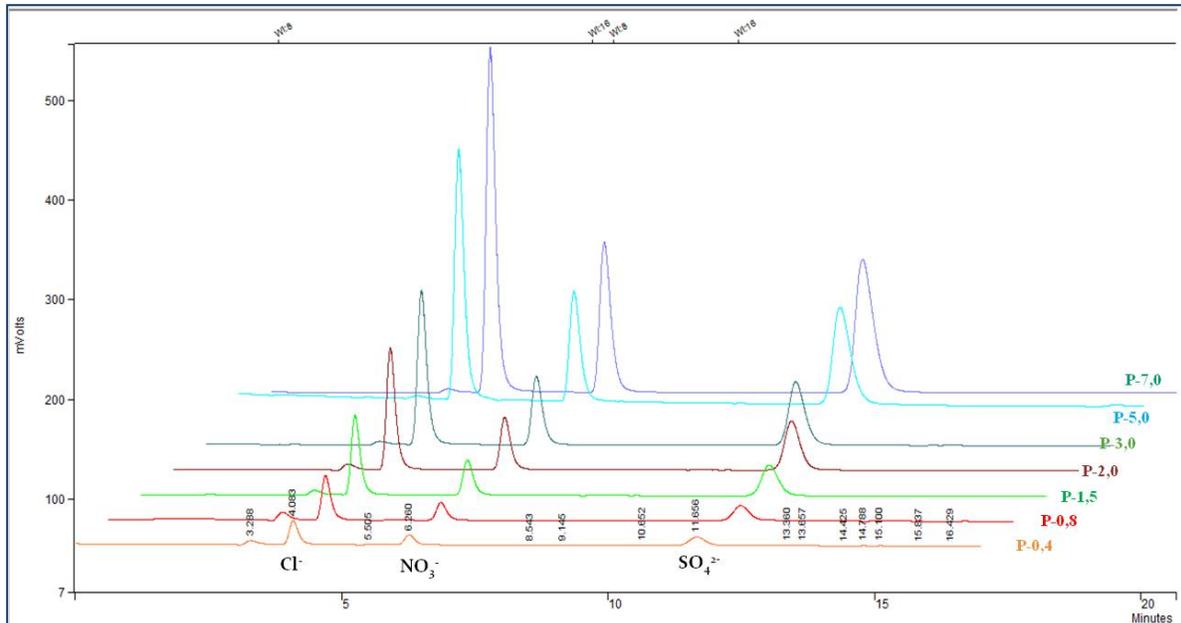
**Tabela 23-** Preparação de padrões da curva analítica de calibração e amostras de filtros para análise de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , por cromatografia iônica

Padrão: $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Volume ( $\mu\text{L}$ )		
	Solução Padrão $10\mu\text{g mL}^{-1}$ ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )	Solução Tampão	$\text{H}_2\text{O}$ Deionizada
Branco	-	100	900
P-0,2	20	100	880
P-0,4	40	100	860
P-0,6	60	100	840
P-1,0	100	100	800
P-2,0	200	100	700
P-3,0	300	100	600
P-4,0	400	100	500
P-5,0	500	100	400
Amostras e padrão de referência (300 $\mu\text{L}$ )	--	50	--

Fonte: INSERIR

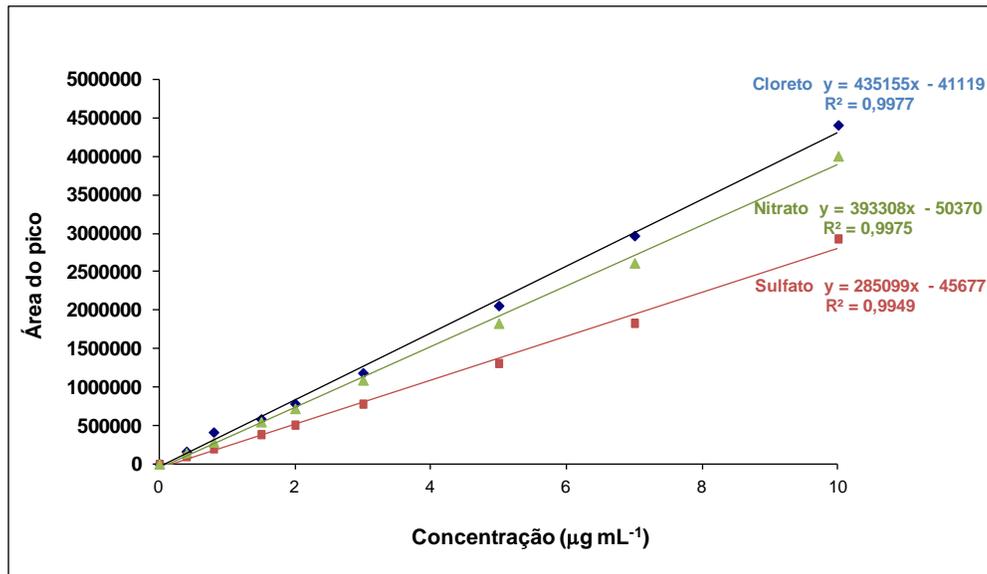
Os cromatogramas mostraram picos com tempo de retenção de aproximadamente 4 minutos para cloreto; 6,2 minutos, para nitrato, e 11,6 minutos para sulfato. Na figura 54, são observados cromatogramas em função da concentração de diferentes padrões analisados.

**Figura 54 -** Vista geral dos cromatogramas de padrões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$



Fonte. Autora (2012)

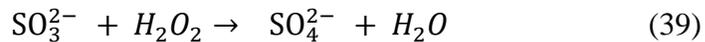
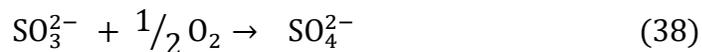
**Figura 55** - Curva analítica de calibração para determinação de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$



Fonte. Autora (2012)

#### 3.4.4.4 Determinação de $\text{SO}_2$ por cromatografia iônica

O  $\text{SO}_2$  fixado como  $\text{SO}_3^{2-}$  nos filtros dos amostradores passivos, foi extraído por ultrassom durante 15 minutos, utilizando 1,5mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , o que garante a completa oxidação de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



A determinação foi realizada por cromatografia iônica. As condições de análise foram similares às realizadas com os denuders, exceto pela vazão do eluente ajustado a  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

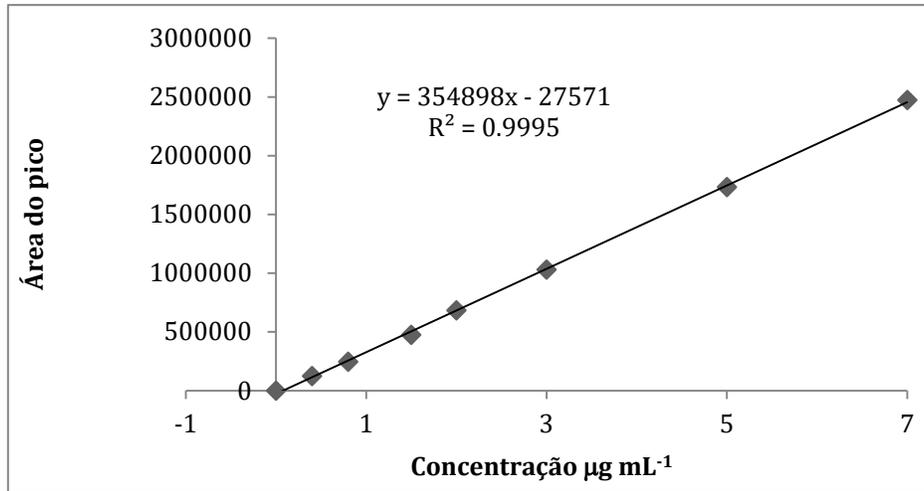
As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli Q). A vidraria foi descontaminada com Extran neutro 2% e lavada várias vezes com água deionizada.

**Tabela 24** - Preparação de padrões da curva analítica de calibração e amostras dos amostradores passivos para determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$ , por cromatografia iônica

Solução	Volume ( $\mu\text{L}$ )	
	Solução Padrão $10\mu\text{g mL}^{-1}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Solução $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $1,0 \times 10^{-2}\text{mol L}^{-1}$
Branco	-	1000
P-0,2	20	980
P-0,4	40	960
P-0,6	60	940
P-0,8	80	920
P-1,5	150	850
P-2,0	200	800
P-3,0	300	700
P-5,0	500	500
P-7,0	700	300
Amostras (400 $\mu\text{L}$ )	--	--

Fonte: Autora (2012)

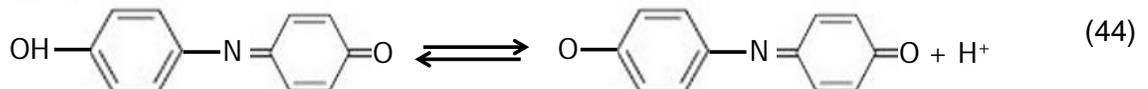
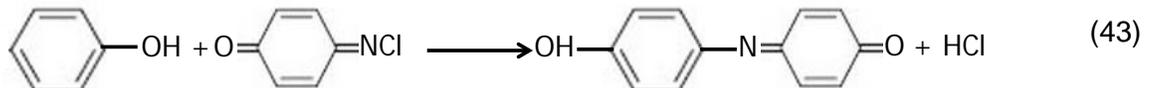
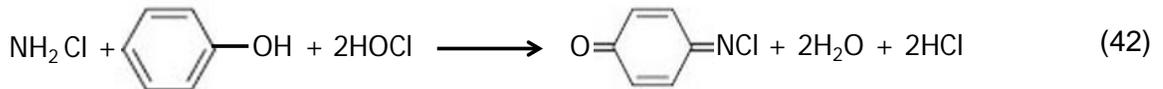
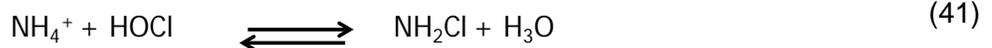
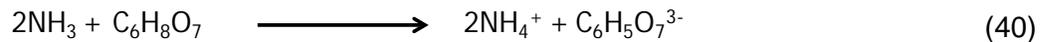
**Figura 56** - Curva analítica de calibração para determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  por cromatografia iônica



Fonte: Autora (2012)

3.4.4.5 Determinação de  $\text{NH}_3$  em tubo denuder e  $\text{NH}_4^+$  em membranas do sistema de termodifusão, por Espectrofotometria Molecular UV-Vis

O íon amônio foi determinado por espectrofotometria molecular UV-Vis pelo método de azul de indofenol. Foi empregado o espectrofotômetro Varian, Modelo Cary 50 CONC nas seguintes condições: cubetas de quartzo de 1cm, de volume reduzido e comprimento de onda de 630nm. No método de azul de indofenol, a amônia reage com o ácido cítrico formando o íon amônio. Em solução alcalina de hipoclorito, se produz cloramina. A cloramina reage com o fenol produzindo quino-cloramina, a qual - ao reagir com fenol e pela catálise dos íons nitroprusiato - forma o complexo azul de indofenol.



Fonte. Lodge, 1989; Marczenko et al, 2000.

A vidraria usada nesta análise foi descontaminada com solução de HCl 10% e lavada várias vezes com água recém deionizada no momento de realizar as análises. Todo cuidado deve ser tomado com o ambiente do laboratório onde está sendo feita a análise, para evitar problemas de contaminação das amostras e brancos, inclusive durante a adição dos reagentes; a água deve ser deionizada no mesmo dia e nenhum composto de amônia deve ser manuseado no ambiente.

A ordem dos reagentes adicionados no preparo da curva padrão é muito importante nesse método, garantindo maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas:

- 1) Reagente Fenol: 60 $\mu$ L
- 2) H<sub>2</sub>O deionizada para os pontos da curva ou amostra: 600 $\mu$ L
- 3) Solução Padrão Diluída NH<sub>4</sub>Cl x 10<sup>-4</sup>M, para a preparação da curva de calibração: volume variável.
- 4) Reagente Oxidante: 180  $\mu$ L
- 5) H<sub>2</sub>O deionizada: para completar 1500  $\mu$ L.

O volume total (1500  $\mu$ L) foi adaptado para tubo de reação Eppendorf.

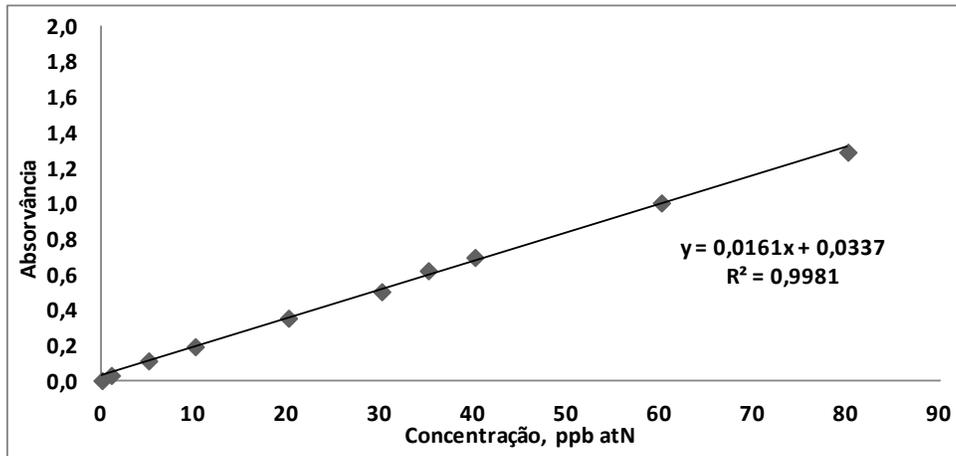
A tabela 25 apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição na preparação dos padrões e amostras da curva analítica de calibração, em tubos de reação eppendorf para análise de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por espectrofotometria. Na Figura 57 se observa uma curva de calibração típica na determinação de amônio.

**Tabela 25** - Preparo de padrões e amostras para análise de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por espectrofotometria molecular UV-VIS

Solução Padrão	Fenol	H <sub>2</sub> O deionizada	NH <sub>4</sub> Cl 10 <sup>-4</sup> M	Solução Oxidante	H <sub>2</sub> O deionizada	$\mu\text{g at N L}^{-1}$	$\mu\text{g N L}^{-1}$
Branco	60	600	-	180	660	0,0	0,0
1	60	600	15	180	645	1,0	14
2	60	600	75	180	585	5,0	70
3	60	600	150	180	510	10	140
4	60	600	300	180	360	20	280
5	60	600	450	180	210	30	420
6	60	600	525	180	135	35	490
7	60	600	600	180	60	40	560
8	60	300	900	180	60	60	630
9	60	----	1200	180	60	80	700
Amostra	60	630 amostra	---	180	630amostra	---	---

Fonte: Autora (2012)

**Figura 57** - Curva de calibração típica para determinação de amônio.



Fonte: Autora (2012)

Os cálculos foram feitos através da regressão linear da curva de calibração, como descrito abaixo:

$$y = ax + b$$

$$\begin{array}{cc} \Downarrow & \Downarrow \\ A & C \end{array}$$

$$C = \text{Error! Bookmark not defined.} \frac{A-b}{a}, \text{ onde:}$$

$C$  = Concentração em  $\mu\text{g at NL}^{-1}$

$A$  = Absorvância lida

$b$  = Coeficiente linear da reta

$a$  = Coeficiente angular da reta

$$\mu\text{g at N} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1000 \text{ mL}$$

$$x \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1,5 \text{ mL} \quad (\text{volume total de solução no eppendorf})$$

$$x = \frac{1,5 \text{ mL} \times C \mu\text{g at N} \underline{\hspace{2cm}} 0,63 \text{ mL} (\text{volume da alíquota da amostra})}{1000 \text{ mL}}$$

$$y \frac{\text{-----}}{\text{-----}} 1000 \text{ mL}$$

$$y = \frac{1,5 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL} \times C \text{ } \mu\text{g at N}}{1000\text{mL} \times 0,63\text{mL}} = \text{ } \mu\text{g at N} \times \frac{1,5}{0,63} = \text{ } \mu\text{g at N} \times 2,38$$

↓  
C

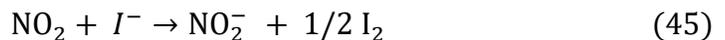
$$\mu\text{g NH}_4^+ \text{ L}^{-1} = C \times 2,38 \times 18,004$$

↓

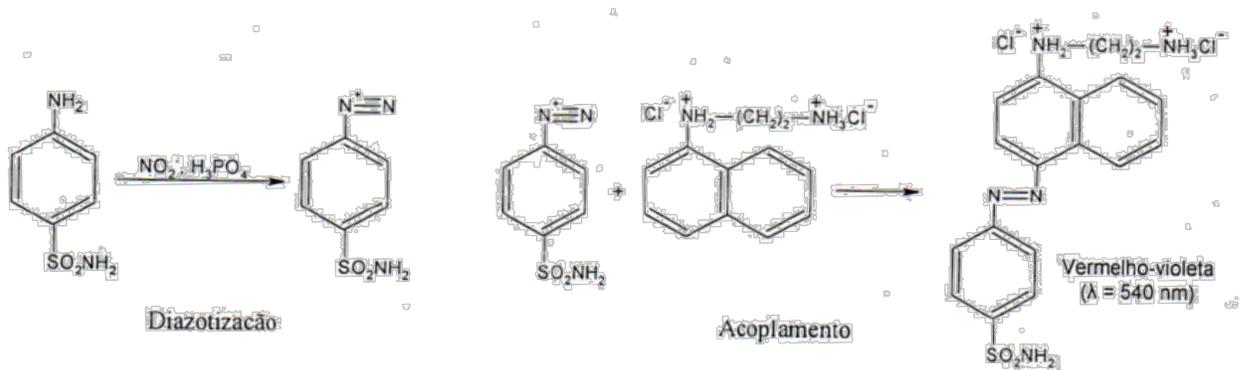
Mol de  $\text{NH}_4^+$

#### 3.4.4.6 Determinação de $\text{NO}_2$ por Espectrofotometria Molecular UV-Vis

O  $\text{NO}_2$  absorvido nos filtros impregnados dos amostradores passivos com a solução de  $\text{KI } 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} + \text{KOH } 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em metanol, após a extração com 1,5mL de água, em ultrassom por 15 minutos, foi determinado como  $\text{NO}_2^-$ , por espectrofotometria molecular UV-Vis utilizando o método de Griess (SALTZMAN,1954). O íon nitrito, em condições ácidas, causa a diazotização da sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina. A absorbância do produto vermelho violeta foi medida a 540 nm, após 15 minutos, utilizando um espectrofotômetro Varian, com cubetas de 1cm, de volume reduzido.



**Figura 58** - Sequência de reações no método de Griess



Fonte: Saltzman (1954)

Na tabela 26, se encontram os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição dos mesmos, sendo a análise dimensionada para tubos Eppendorf (capacidade 1500  $\mu\text{L}$ ) e micropipetas. Na figura 60, se encontra uma curva de calibração utilizada para a determinação de  $\text{NO}_2^-$ .

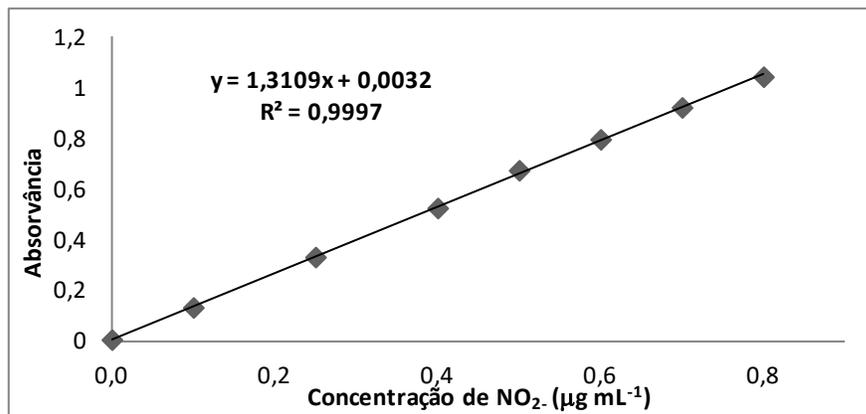
**Tabela 26** - Preparo de padrões e amostras extraídas dos amostradores passivos para análise de  $\text{NO}_2^-$  por espectrofotometria molecular UV-VIS

	Solução $5\mu\text{g mL}^{-1}\text{NO}_2^-$	Sulfanilamida 2% $\text{H}_2\text{PO}_4$ 6%	NEDA 0,14%	$\text{H}_2\text{O}$ desionizada
Branco	--			700
1	10			695
2	20			680
3	30			670
4	40			660
5	50	700	100	650
6	70			630
7	90			610
8	100			600
Amostra (700 $\mu\text{L}$ )	--			---

NEDA: dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina

Fonte: LAQUAM (2010)

**Figura 59** - Curva de calibração para determinação de  $\text{NO}_2^-$  por espectrofotometria molecular UV-Vis



Fonte: Autora (2012)

## **3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS**

### **3.5.1 Igualdade de médias (TUKEY)**

A comparação das concentrações das espécies nitrogenadas entre as áreas foi realizada usando o teste de igualdade de médias TUKEY a 5%. Para estabelecer diferenças significativas dos dados, foi determinada a diferença entre as médias dos grupos, comparando-os com a média geral. Quando não houve igualdade de médias, se encontrou um valor de  $p < 0,05$  (FERNÁNDEZ, 2001).

## **3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.6.1 Fase gasosa e particulada (ácidos, amônia, sais e precursores)**

Nas Tabelas 27 e 28 se encontram os resultados obtidos no monitoramento atmosférico de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na área de soja, no período de chuvas e período seco. De acordo com as medidas diárias e os resultados consolidados, no período de chuva e no período seco, as espécies predominantes foram  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ .

Diferentes estudos mostraram que os pastizais e solos de savana são fontes mais importantes de NO que os solos de floresta na mesma latitude. O ozônio no ar oxida o NO emitido do solo a  $\text{NO}_2$ , o qual é parcialmente captado pelas plantas. Quanto à emissão de NO em áreas agrícolas, esta é proporcional à quantidade de fertilizante nitrogenado aplicado; no entanto, o aporte de  $\text{NO}_x$  de fontes naturais é muito baixo, quando comparado às fontes antropogênicas (DAVIDSON et al., 1992).

O  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  são emitidos na atmosfera principalmente pela queima de combustível fóssil de fontes estacionárias, como as plantas geradoras de eletricidade e fontes móveis, como os veículos. Outras fontes de compostos de sulfato são os processos industriais, que incluem o refino de petróleo, fundição, processamento de polpa de celulose e produção de ácido sulfúrico (LINDBERG et al., 1990).

Considerando que a área de plantação de soja, na Fundação Bahia, não recebeu fertilização nitrogenada, é provável que a principal fonte de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , no presente estudo, seja veicular, devido à proximidade da área com a rodoviária BR-242/020 e à maquinaria utilizada no preparo dos solos agrícolas da área experimental. A rodoviária apresenta um fluxo intenso de caminhões, principalmente no período de escoamento da produção do agronegócio, com os mais diversos tipos de cargas.

O fluxo veicular é mais intenso no sentido Brasília – Salvador. Este fato se explica pelo fato de que a maior parte dos insumos é escoada para o polo marítimo de Ilhéus – BA e para a região metropolitana de Salvador - BA. A maior frequência de caminhões apresenta eixos superiores ou iguais a seis, por suportar cargas maiores e escoar a produção de maneira mais rápida. De acordo com Guedes (2012), o fluxo mais intenso se apresenta no período noturno e, em média, o fluxo diário é de 511 veículos de carga pesada, sem considerar os outros tipos de veículos que passam pela rodoviária.

Deve-se considerar que, de acordo com o tipo de veículo, a quantidade de  $\text{NO}_x$  emitida é diferente e, também, sua proporção. De acordo com AQEG (2004), nos veículos movidos a gasolina, aproximadamente 5% do  $\text{NO}_x$  é emitido como  $\text{NO}_2$ , enquanto nos veículos movidos a diesel a proporção é de aproximadamente 20%. Os veículos de carga pesada podem emitir aproximadamente trinta vezes mais  $\text{NO}_x$  que os veículos movidos a gasolina por quilometro percorrido.

**Tabela 27** - Concentração em nmol m<sup>-3</sup> de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano. Período de chuva, dezembro 2010 (Área de Soja)

Amostragem	NaF Denuder (T. amb)		NaF Denuder (140°C)			Ác. Cítrico-Denuder	Monitor passivo	
Período \ Espécie	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
16-17/12/10	9,97	3,08	3,62	26,31	10,38	0,24		
17-18/12/10	8,68	2,75	4,28	9,20	10,29	0,58		
18-19/12/10	16,28	3,69	4,97	8,88	16,16	0,87		
19-20/12/10	13,86	3,21	4,49	8,52	8,17	0,70		
<b>Média</b>	<b>12,20</b>	<b>3,18</b>	<b>4,34</b>	<b>13,23</b>	<b>11,25</b>	<b>0,60</b>	<b>35,51</b>	<b>30,06</b>
Desvio padrão	3,50	0,39	0,56	8,72	3,43	0,27	8,98	6,92
Valor máximo	9,97	2,75	3,62	8,52	8,17	0,24	23,38	21,59
Valor mínimo	16,28	3,69	4,97	26,31	16,16	0,87	44,32	37,41

Amostragem	Filtro Superior (Material particulado <2µm)			
Período \ Espécie	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
16-17/12/10	2,06	2,59	5,46	0,22
17-18/12/10	0,20	2,38	0,85	0,22
18-19/12/10	1,77	2,03	4,37	0,25
19-20/12/10	2,21	2,59	6,19	0,23
<b>Média</b>	<b>2,06</b>	<b>2,40</b>	<b>5,46</b>	<b>0,23</b>
Desvio padrão	0,20	0,27	0,85	0,01
Valor máximo	1,77	2,03	4,37	0,22
Valor mínimo	2,21	2,59	6,19	0,25

Fonte: Autor (2012)

**Tabela 27** - Concentração em  $\text{nmol m}^{-3}$  de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano. Período seco, maio 2011 (Área de Soja)

Amostragem Espécie Período	NaF Denuder (T. amb)		NaF Denuder (140°C)			Ác. Cítrico- Denuder	Monitor passivo	
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
4-5/05/11	71,44	6,84	13,25	25,60	40,83	2,72		
5-6/05/11	18,92	6,66	9,06	19,88	31,91	2,58		
6-7/05/11	9,29	6,28	12,11	24,97	26,46	2,03		
7-8/05/11	14,49	8,07	10,74	16,43	50,87	2,99		
8-9/05/11	22,39	7,38	20,99	23,98	43,82	2,48		
9-10/05/11	6,26	5,57	12,66	24,82	33,88	3,20		
<b>Média</b>	<b>23,80</b>	<b>6,80</b>	<b>13,13</b>	<b>22,61</b>	<b>37,96</b>	<b>2,67</b>	<b>69,84</b>	<b>82,18</b>
Desvio padrão	24,08	0,87	4,13	3,66	8,88	0,41	14,45	10,96
Valor máximo	6,26	5,57	9,06	16,43	26,46	2,03	56,24	43,91
Valor mínimo	71,44	8,07	20,99	26,50	50,87	3,20	87,82	64,19

Amostragem Espécie Período	Filtro Superior (Material particulado <2 $\mu\text{m}$ )			
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
4-5/05/11	4,88	4,17	6,16	0,92
5-6/05/11	5,73	3,54	7,88	1,42
6-7/05/11	10,02	3,20	5,21	0,60
7-8/05/11	4,81	3,54	7,02	1,05
8-9/05/11	5,59	4,21	7,45	1,49
9-10/05/11	8,50	2,99	6,75	1,21
<b>Média</b>	<b>6,59</b>	<b>3,61</b>	<b>6,74</b>	<b>1,12</b>
Desvio padrão	2,16	0,50	0,96	0,33
Valor máximo	4,81	2,99	5,21	0,60
Valor mínimo	10,02	4,21	7,88	1,49

Fonte: Autor (2012)

As tabelas 29 e 30 apresentam os resultados obtidos no monitoramento atmosférico de ácidos fortes, amônia, sais e precursores para a área de cerrado nativo. Durante o período seco e de chuvas, as espécies predominantes foram  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  similar aos resultados encontrados na área de soja.

**Tabela 29** - Concentração em  $\text{nmol m}^{-3}$  de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano. Período seco, maio 2011 (Cerrado Nativo)

Amostragem	NaF Denuder (T. amb)		NaF Denuder (140°C)			Ác. Cítrico-Denuder	Monitor passivo	
	HCl	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{SO}_2$
Período								
6-7/05/11	9,04	4,55	2,93	25,27	22,63	1,42		
7-8/05/11	10,89	3,84	3,77	15,18	15,00	1,55		
8-9/05/11	6,32	4,15	2,87	17,49	11,18	0,86		
<b>Média</b>	<b>8,75</b>	<b>4,18</b>	<b>3,19</b>	<b>19,31</b>	<b>16,27</b>	<b>1,28</b>	<b>35,35</b>	<b>19,09</b>
Desvio padrão	2,30	0,36	0,50	5,29	5,83	0,37	13,55	3,34
Valor máximo	6,32	3,84	2,87	15,18	11,18	0,86	18,66	14,55
Valor mínimo	10,89	4,55	3,77	25,27	22,63	1,55	48,82	54,29

Amostragem	Filtro Superior (Material particulado $<2\mu\text{m}$ )			
	Período	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
6-7/05/11	4,77	2,94	4,02	0,60
7-8/05/11	4,43	2,72	6,45	1,29
8-9/05/11	1,62	3,99	7,40	1,55
<b>Média</b>	<b>3,61</b>	<b>3,21</b>	<b>5,96</b>	<b>1,15</b>
Desvio padrão	1,73	0,68	1,74	0,49
Valor máximo	1,62	2,72	4,02	0,60
Valor mínimo	4,77	3,99	7,40	1,55

Fonte: Autor (2012)

**Tabela 30** - Concentração em nmol m<sup>-3</sup> de ácidos fortes, amônia, sais e precursores na atmosfera do Cerrado Baiano. Período de chuva, janeiro 2012 (Cerrado Nativo)

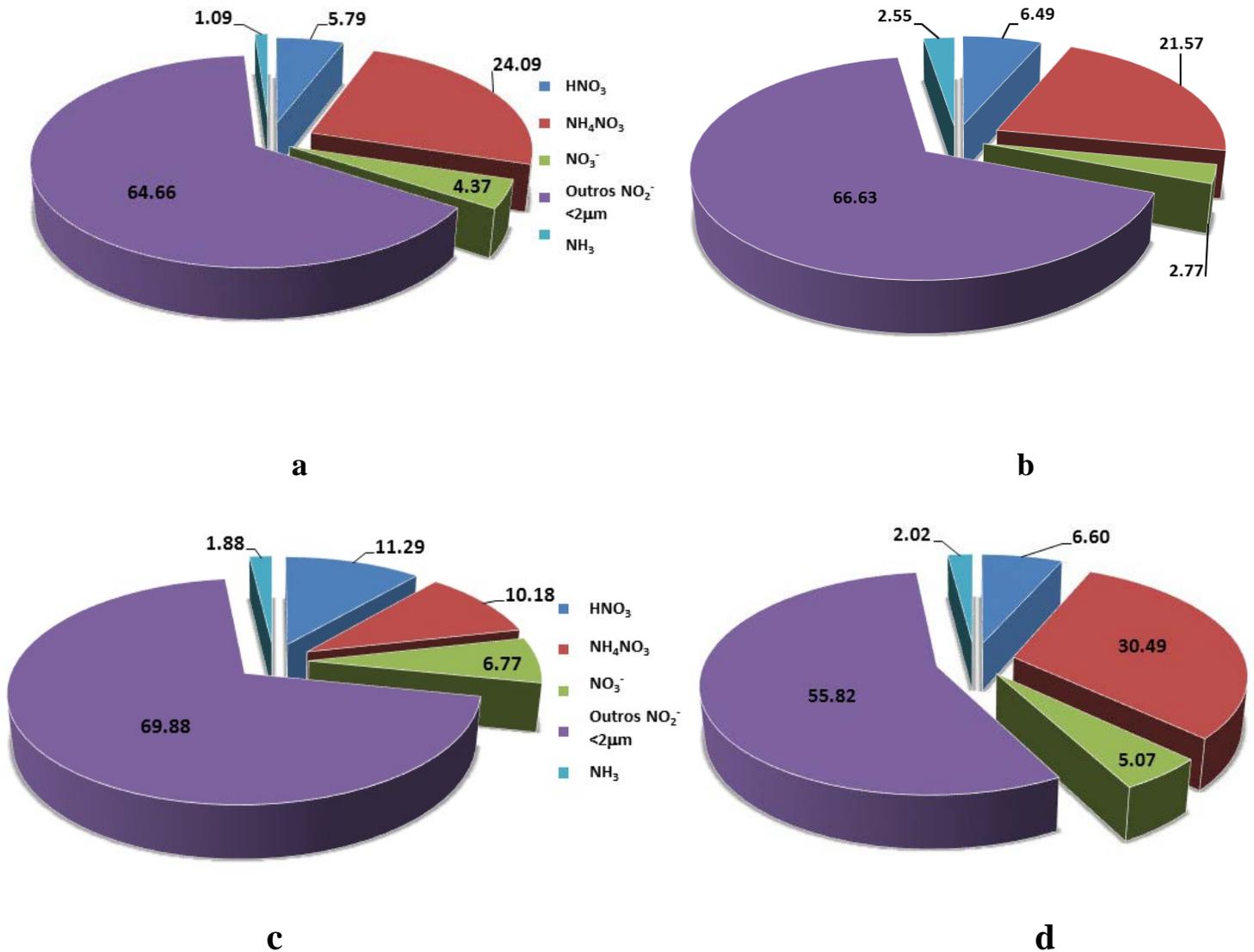
Amostragem	NaF Denuder (T. amb)		NaF Denuder (140°C)			Ác. Cítrico-Denuder	Monitor passivo	
Espécie	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Período								
18-19/01/12	7,28	2,74	0,93	1,81	4,49	0,14		
19-20/01/12	4,54	3,81	0,99	0,71	2,42	0,21		
20-21/01/12	5,45	2,51	1,27	3,82	8,57	0,58		
21-22/01/12	4,51	2,74	1,35	4,33	7,03	1,02		
<b>Média</b>	<b>5,44</b>	<b>2,95</b>	<b>1,13</b>	<b>2,66</b>	<b>5,63</b>	<b>0,49</b>	<b>18,26</b>	<b>15,89</b>
Desvio padrão	1,30	0,58	0,21	1,70	2,72	0,40	8,45	2,88
Valor máximo	4,51	2,51	0,93	0,71	2,42	0,14	9,26	12,02
Valor mínimo	7,28	3,81	1,35	4,33	8,57	1,02	28,68	18,90

Amostragem	Filtro Superior (Material particulado <2µm)			
Espécie	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Período				
18-19/01/12	1,48	1,36	2,66	0,13
19-20/01/12	1,82	0,53	3,09	0,12
20-21/01/12	1,10	2,86	7,45	0,15
21-22/01/12	1,80	2,33	4,84	0,13
<b>Média</b>	<b>1,55</b>	<b>1,77</b>	<b>4,51</b>	<b>0,13</b>
Desvio padrão	0,34	1,04	2,18	0,01
Valor máximo	1,10	0,53	2,66	0,12
Valor mínimo	1,80	2,86	7,45	0,15

Fonte: Autor (2012)

### 3.6.2 NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e seus produtos de transformação

**Figura 60** - Distribuição percentual de NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e de seus produtos de transformação (HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> e outros NO<sub>3</sub><sup>-</sup> <2μm). Área de Soja: (a) período de chuva, (b) período seco. Cerrado nativo: (c) período de chuva, (d) período seco.



Fonte: Autor (2012)

A Figura 60 apresenta a distribuição percentual de NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e seus produtos de transformação (HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> e outros NO<sub>3</sub><sup>-</sup> <2μm), medidos na atmosfera das áreas monitoradas. O principal aporte, nas áreas e períodos avaliados, corresponde ao

precursor  $\text{NO}_2$ , devido, principalmente, à influência de emissões veiculares e a possíveis aportes do complexo industrial de Barreiras.

Foram encontrados aportes importantes de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , produto da reação dos precursores de fase gasosa  $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_3$ . O ácido nítrico reage com amônia e partículas primárias, como o spray marinho, as partículas do solo ou o fuligem, para formar nitrato de amônia em fase particulada. Entre os fatores que favorecem a formação de nitrato de amônia, se encontra a diminuição da temperatura e o aumento da umidade relativa. Este efeito foi observado na área de soja no período de chuva (23,6%), em comparação com o período seco (21,6%).

Entre os fatores que promovem a volatilização de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  perto da superfície do solo se encontra a temperatura mais elevada no dossel das árvores. Isto resulta na aparente formação de gradientes de  $\text{HNO}_3$ ; no entanto, na superfície vegetal,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{HNO}_3$  continuam se depositando.

Os aportes de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NO}_3^-$  foram baixos na área de soja. Algumas evidências indicam que parte do  $\text{HNO}_3$  é captado pelas plantas através da cutícula foliar e, em climas úmidos, parte do ácido pode ser encontrado na superfície do solo (NEMITZ, 2012). A concentração de  $\text{HNO}_3$  e a relação  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  são fortemente influenciados por perdas de  $\text{HNO}_3$  devido à deposição seca na vegetação.

Deve-se considerar que a volatilização de  $\text{HNO}_3$  pode originar-se de partículas contendo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  no ar e de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  depositado previamente na superfície das folhas, o que leva à remobilização de parte do N depositado. A fotólise de  $\text{HNO}_3$ , sobre a superfície do dossel das plantas pode ser um sumidouro de  $\text{HNO}_3$  e, ao mesmo tempo, uma fonte diurna de HONO (ZHOU et al., 2011).

O aporte de  $\text{NH}_3$  foi mínimo nas áreas e períodos avaliados. Perto do dossel das plantas, as temperaturas aumentam durante o dia, enquanto concentrações de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NH}_3$  diminuem devido à captação nas plantas. Parte da deposição em áreas de

vegetação consiste na captação ativa de gases, principalmente de  $\text{NH}_3$  pelos estomas das folhas.

A superfície foliar pode ser um sumidouro muito eficiente para  $\text{NH}_3$ , particularmente se a umidade é alta e se há presença de um gás acidificante como o  $\text{SO}_2$ . Entretanto, também pode se apresentar emissão de  $\text{NH}_3$  desde a superfície foliar (HORVATH, 2004).

Em geral o intercâmbio de  $\text{NH}_3$  com a vegetação é bidirecional e está determinado pela sua concentração no ar e as possíveis fontes de emissão vegetal e do solo, principalmente por compensação do ponto estomatal. Quando a  $\text{NH}_3$  é incorporada na formação de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , perto da superfície do solo, isto pode resultar em baixas concentrações de  $\text{NH}_3$  (FLECHARD et al., 1999).

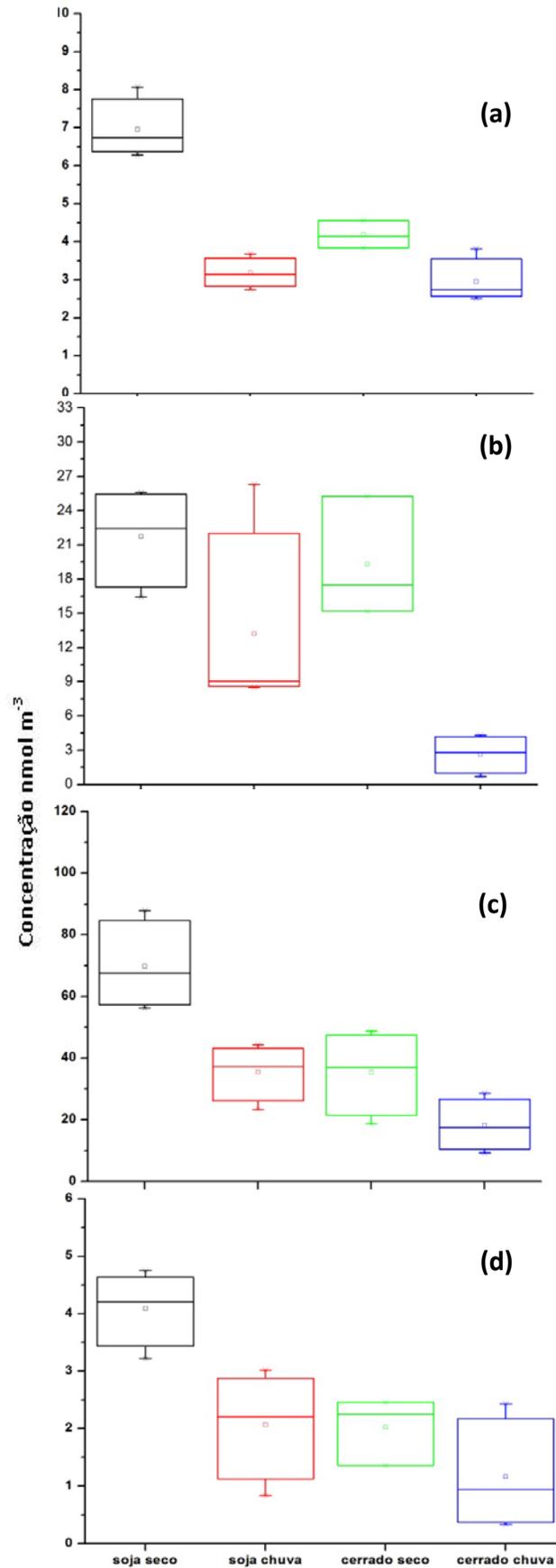
Foi realizada a comparação múltipla entre médias utilizando o teste Tukey com nível de significância de 5%, para estabelecer a diferença na concentração das espécies  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  entre as áreas avaliadas. Como regra de decisão, se considerou  $p > 0,05$  para estabelecer a igualdade entre as médias.

Não se encontrou diferença significativa entre as concentrações de  $\text{HNO}_3$  na área de soja e cerrado no período de chuvas. A diferença foi significativa nas comparações soja e cerrado no período seco, com significância igual a 1 (figura 61).

As concentrações de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  não mostraram diferença significativa nas comparações soja e cerrado no período seco, assim como na comparação soja no período de chuva e cerrado no período seco.

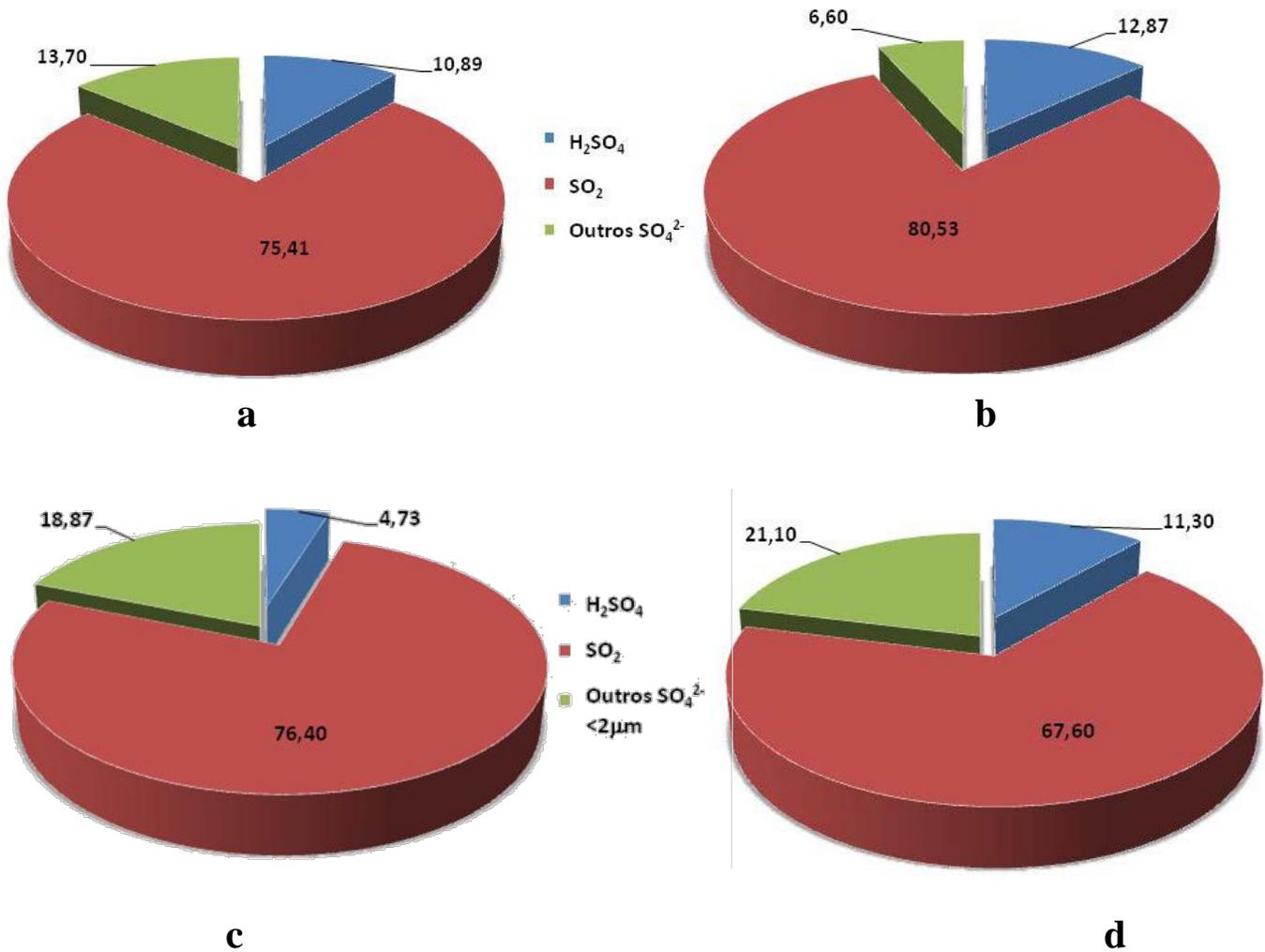
Foi encontrada diferença significativa na concentração de  $\text{NO}_2$  quando comparadas as áreas, com significância igual a 1, exceto na comparação entre soja no período de chuva e cerrado no período seco.

Não se encontrou diferença significativa entre as concentrações de  $\text{NH}_3$  na área de soja no período de chuva e cerrado no período seco, assim como no cerrado no período seco e de chuva.

**Figura 61** - Comparação das médias dos fluxos de (a)  $\text{HNO}_3$ , (b)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , (c)  $\text{NO}_2$  e (d)  $\text{NH}_3$ 

### 3.6.3 SO<sub>2</sub> e seus produtos de transformação

**Figura 62** - Distribuição percentual de SO<sub>2</sub> e produtos de sua transformação (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e outros SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> <2μm). Área de Soja: (a) período de chuva, (b) período seco. Cerrado nativo: (c) período de chuva, (d) período seco.



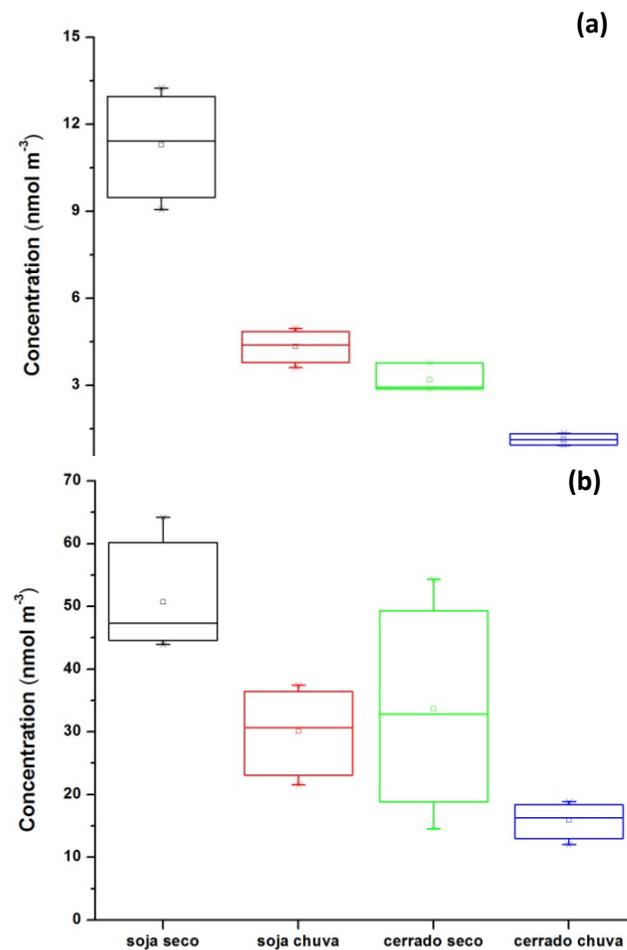
Fonte: Autora (2012)

De acordo com os resultados mostrados na Figura 62, o precursor ácido SO<sub>2</sub> apresentou maior aporte frente aos seus produtos de transformação (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e outros SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> <2μm). O SO<sub>2</sub> na troposfera é levado à superfície por turbulência, entrando assim no espaço aéreo do dossel das plantas. Parte do SO<sub>2</sub> que entra na biomassa das plantas é transferida através dos estomas, mas outra parte é absorvida pela planta via cutícula e em outras áreas da folha. Uma vez dissolvido no fluido mesófilo, o processo

biológico pode reduzir uma parte do enxofre depositado, levando à subsequente emissão como  $\text{H}_2\text{S}$  (TAYLOR & TINGEY, 1983).

De acordo com a figura 63, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou os aportes mais baixos, possivelmente por neutralização via amônia. A formação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se dá pela reação de  $\text{SO}_2$  com radicais OH na fase gasosa, com oxigênio na fase aerossol, e com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$  em fase aquosa (nuvens ou chuva), sendo a oxidação por radicais OH e por  $\text{H}_2\text{O}_2$  os mecanismos mais importantes para formação de ácido sulfúrico (CALVERT et al., 1985). Quando formado na fase gasosa, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se condensa rapidamente na superfície de partículas de aerossol e é neutralizado parcialmente por bases como a amônia (LINDBERG et al, 1990).

**Figura 63** - Comparação das médias dos fluxos de (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e (b)  $\text{SO}_2$



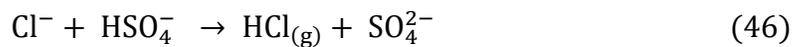
Na Figura 63, observa-se a comparação múltipla entre as médias de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e SO<sub>2</sub>. Foi encontrada diferença significativa a nível de 0,5 para o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em todas as comparações realizadas. As concentrações de SO<sub>2</sub> mostraram comportamento similar, exceto na comparação entre soja no período de chuva e cerrado no período seco.

### 3.6.4 HCl e seus sais

A figura 64 mostra a distribuição percentual de HCl e seus sais (NH<sub>4</sub>Cl e outros cloretos <2µm), medidos na atmosfera das áreas monitoradas. O principal aporte no período seco corresponde ao NH<sub>4</sub>Cl proveniente da reação de HCl com NH<sub>3</sub>. No período de chuva, na área de soja e cerrado nativo, se observou que os aportes levemente menores de NH<sub>4</sub>Cl se encontram acompanhados de aportes maiores de HCl. Possivelmente, a decomposição do NH<sub>4</sub>Cl em HCl e NH<sub>3</sub> é favorecida no período úmido.

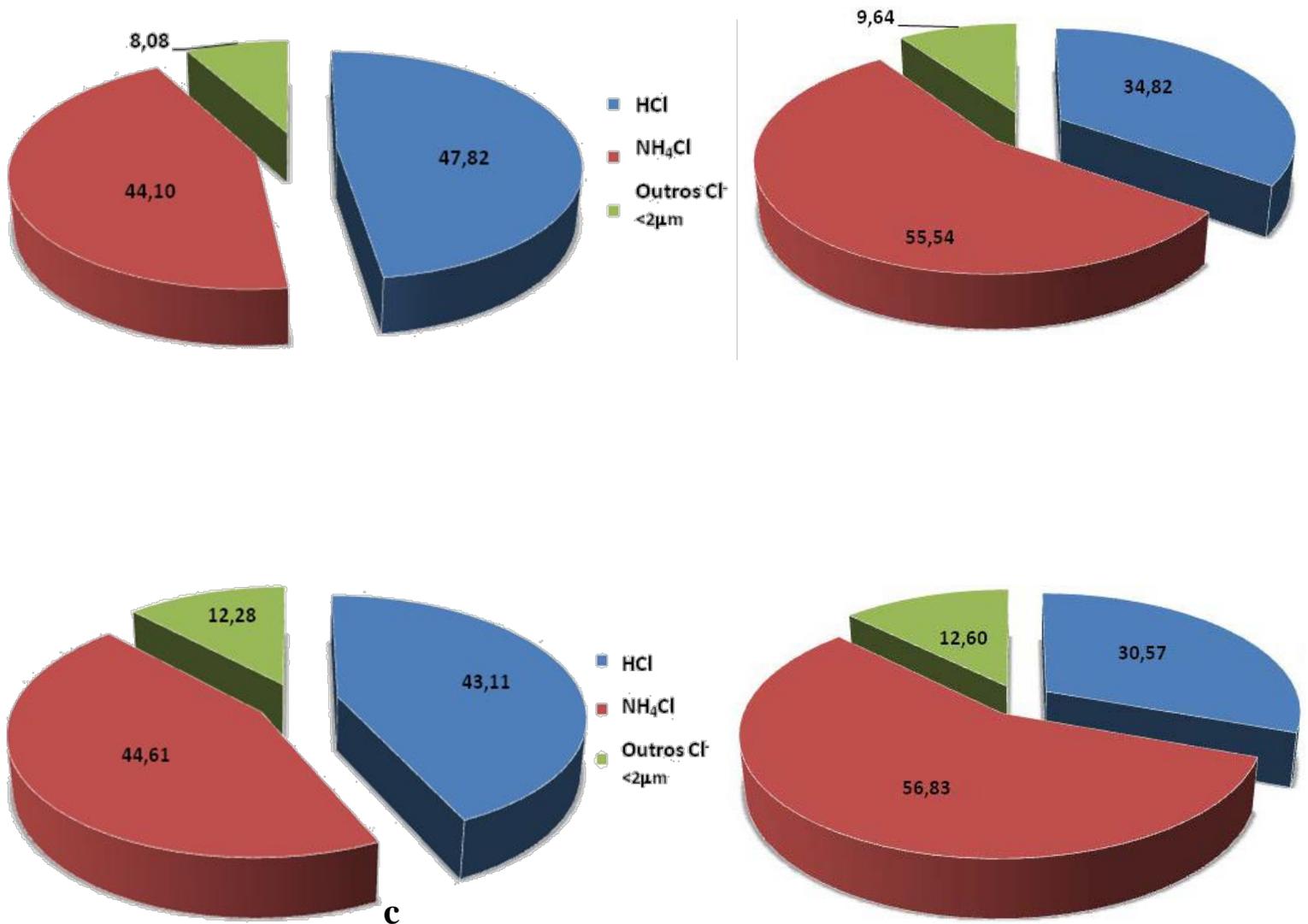
O ácido clorídrico é emitido por processos de combustão como poluente primário e pode ser formado pela reação de substituição de HNO<sub>3</sub> com NaCl (HARRISON et al., 1990).

De acordo com Campos (1995), o processo de remoção mais importante do HCl na troposfera é a reação com NH<sub>3</sub> e a deposição úmida. Geralmente, em áreas rurais, os estudos mostram que a concentração de HCl é pequena e sua contribuição com a deposição ácida é desprezível. Os aumentos na concentração de HCl(g) podem ser devidos principalmente à reação de Cl<sup>-</sup> com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub> secundário provenientes de partículas finas.



A presença de cloreto pode ser decorrente de ressuspensão de solos e de reações secundárias atmosféricas. O aporte de outros cloretos <2µm não parece acompanhar as mudanças na concentração do NH<sub>4</sub>Cl.

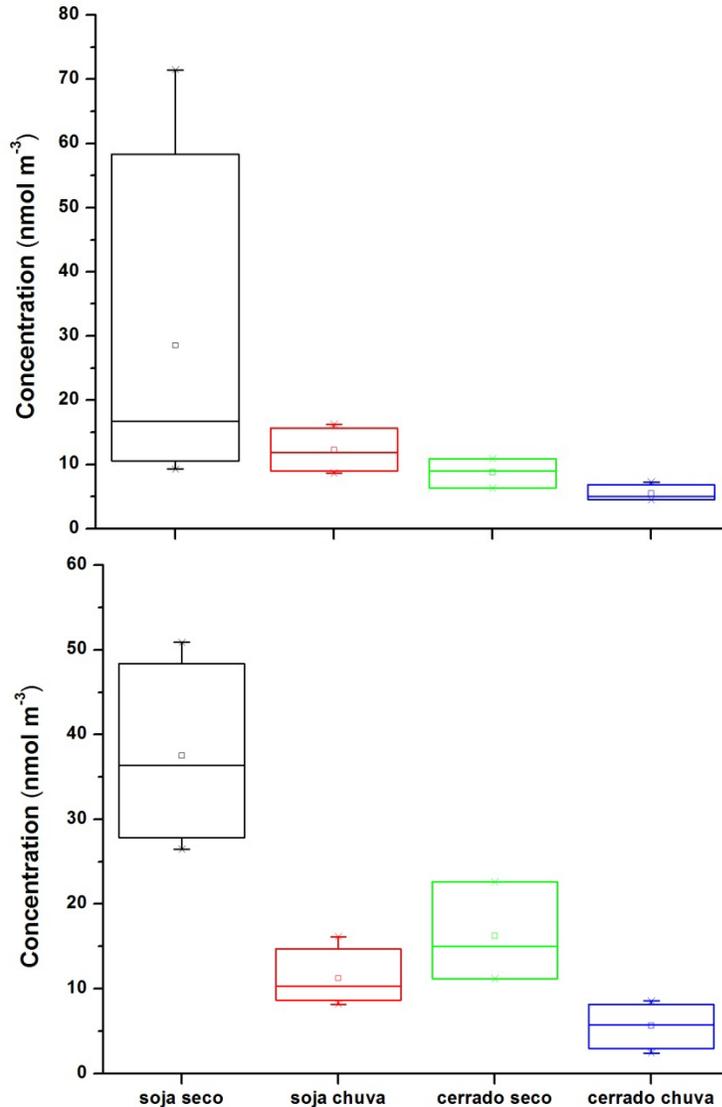
**Figura 64** - Distribuição percentual de HCl e seus sais ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  e outros cloretos  $<2\mu\text{m}$ ). Área de Soja: (a) período de chuva, (b) período seco. Cerrado nativo: (c) período de chuva, (d) período seco



Fonte: Autora (2012)

Foi encontrada uma diferença significativa a nível de 0,5, para o HCl na comparação múltipla entre médias de soja e cerrado no período seco e chuvoso (figura 65).

**Figura 65** - Comparação das médias dos fluxos de (a) HCl e (b) NH<sub>4</sub>Cl



Fonte: Autora (2012)

### 3.6.4 Partículas <2μm e sais de amônio na atmosfera

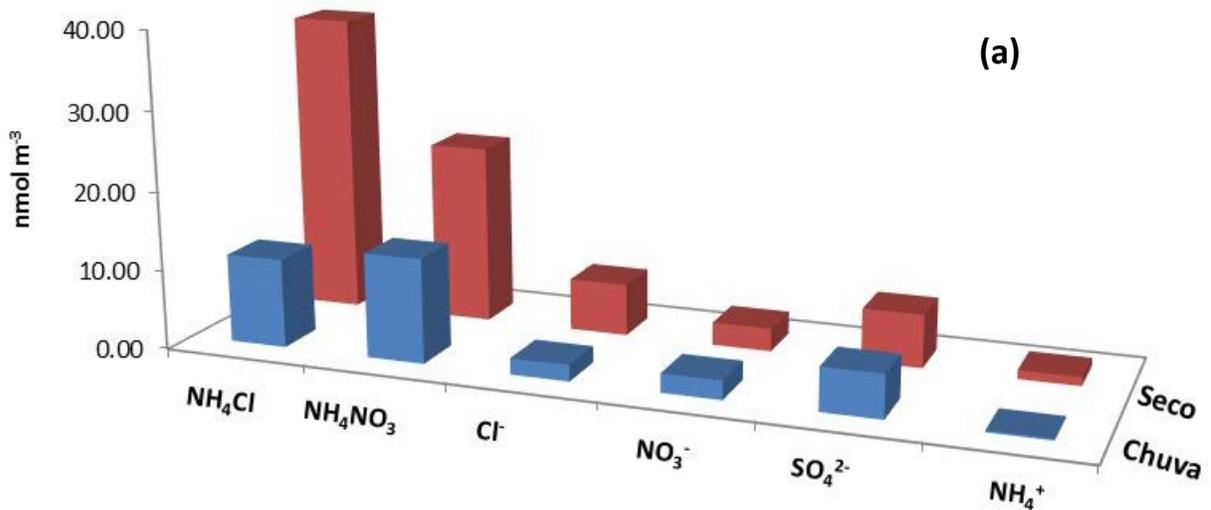
A figura 66 apresenta a concentração (nmol m<sup>-3</sup>) de partículas <2μm e sais de amônio na atmosfera. As espécies com maior concentração são os sais NH<sub>4</sub>Cl e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, especialmente no período seco na área de soja. Constatou-se que, em geral, os íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> contribuem pouco para a distribuição de partículas na área de soja e cerrado nativo. Espécies de nitrogênio como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> podem ser absorvidas pela

copa das árvores, o que pode explicar os baixos níveis observados, principalmente para  $\text{NH}_4^+$  no cerrado nativo.

Observa-se que as partículas predominantes foram de sulfato. Provavelmente, a origem dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ , nesta fase particulada, seja a transformação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  via reação com amônia. Os níveis de  $\text{SO}_4^{2-}$  permaneceram similares na área de soja e Cerrado, mostrando uma razão entre estes íons inferior a 0,3.

Neste estudo, não foi possível determinar o íon  $\text{Na}^+$ , portanto, não se pode estabelecer a influencia do spray marinho como fonte dos íons  $\text{Cl}^-$ . O íon  $\text{NO}_3^-$  manteve um aporte entre 2,7 e 6,6% e representa outros sais de origem antropogênica termoinstável e diferente do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

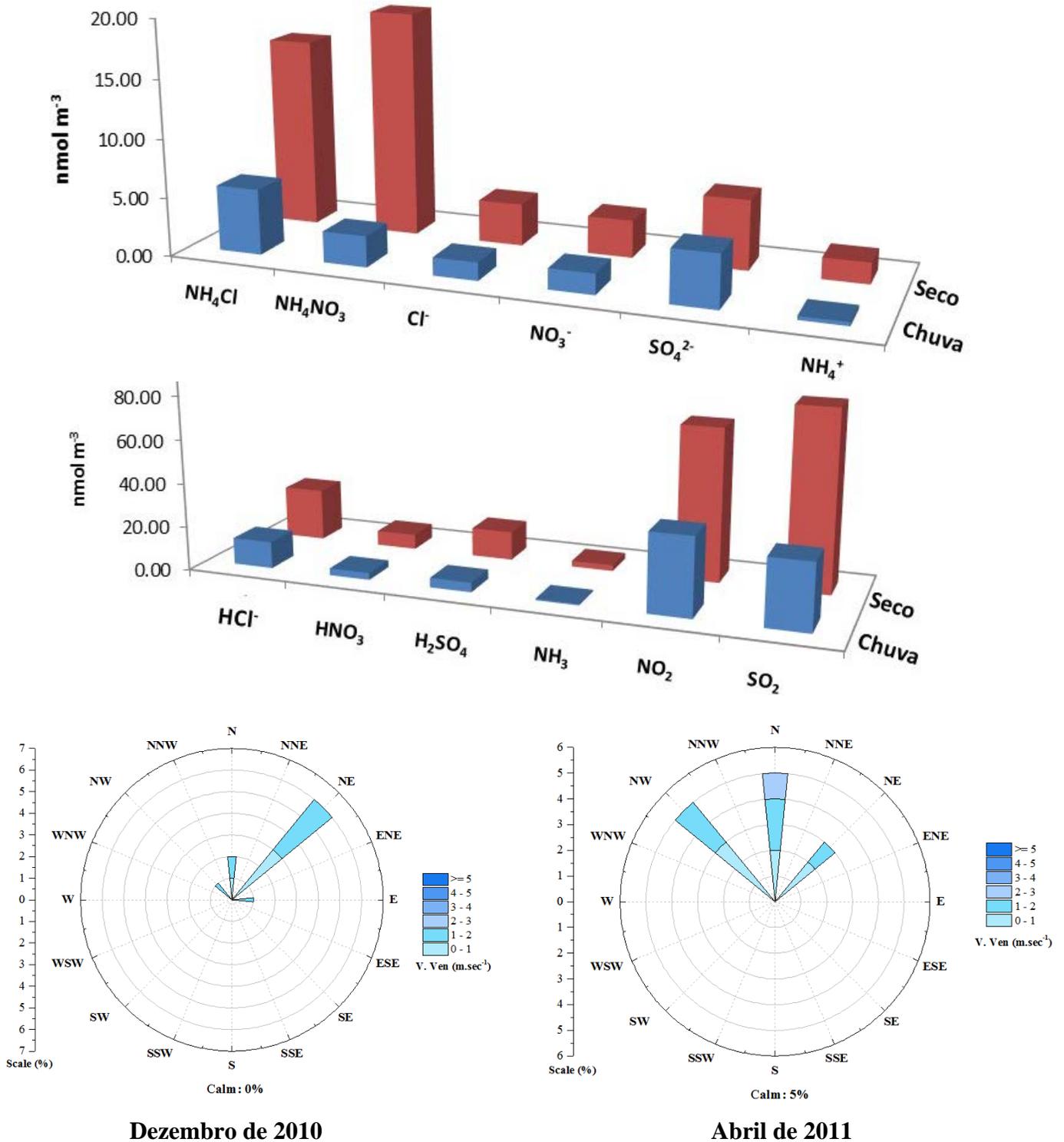
**Figura 66** - Concentração de partículas  $<2\mu\text{m}$  e sais de amônio na atmosfera: (a) área de Soja, (b) Cerrado nativo



Fonte: Autora (2012)

### 3.6.5 Ácidos fortes, precursores e amônia

**Figura 67** - Concentração de ácidos fortes, precursores e amônia em área de soja em (a) período de chuva (dezembro 2010), (b) período seco (abril 2011) e respectivas rosas dos ventos.

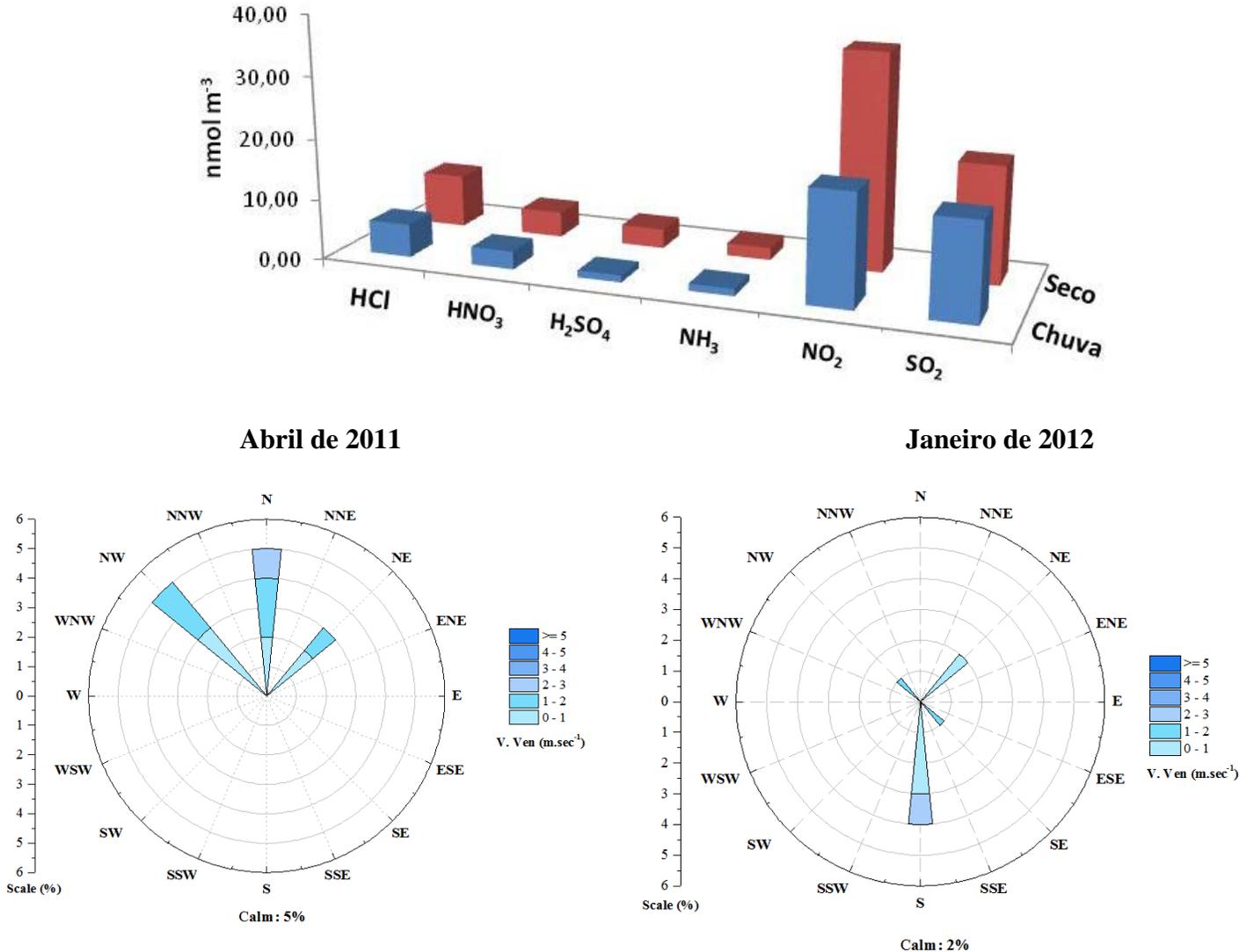


Como se observa nas figuras 67 e 68, os níveis de ácidos fortes (HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram baixos nos locais amostrados no período seco e de chuvas, principalmente no cerrado nativo.

A espécie que apresentou os níveis mais baixos foi a amônia, como registrado em outras áreas rurais e remotas. As espécies predominantes foram NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, especialmente no período seco, devido provavelmente à influencia das emissões veiculares proveniente da BR-242/020 e da maquinaria própria utilizada no preparo do solo agrícola.

A direção e intensidade dos ventos foi um fator que possivelmente favoreceu o transporte de massas de ar do complexo industrial de Barreiras e das fontes veiculares próximas aos locais experimentais agrícolas na Fundação Bahia e ao resquício de cerrado nativo.

**Figura 68** - Concentração de ácidos fortes, precursores e amônia em Cerrado nativo em período seco (abril 2011), período de chuva (janeiro 2012) e respectivas rosas dos ventos



Fonte: Autora (2012)

### 3.7 ESTUDOS DE ESPÉCIES NITROGENADAS AO REDOR DO MUNDO

Quando comparadas diferentes áreas de floresta, a floresta amazônica, *in natura* ou transformada em pasto, apresenta a maior quantidade de nitrogênio reativo na atmosfera dos sistemas florestais estudados, com um total variando entre 30 e 272  $\text{nmol N}_r \text{ m}^{-3}$  em época chuvosa e seca respectivamente, sendo que parte do nitrogênio

da época seca é, provavelmente, proveniente das queimadas. Os níveis de  $N_r$  na floresta do Cerrado foram mais baixos, na ordem de grandeza dos da floresta amazônica em época de chuva quando não há queimadas, variando de 11 a 52  $\text{nmol } N_r \text{ m}^{-3}$ .

Em ambos os sistemas florestais, a época úmida apresentou níveis mais baixos de  $N_r$  do que na época seca, e a substituição da floresta original por atividades agropastoris resultou em aumento desses níveis. No sistema amazônico, a amônia foi a forma predominante, variando entre 42 a 81%, diferentemente do cerrado, onde o percentual de amônia não ultrapassou 8,5 %.

Os ecossistemas de savana seca se caracterizam por ter um ciclo anual de vegetação forte com elevada atividade fotossintética. Esta característica está relacionada com a menor emissão de compostos de N à atmosfera em áreas com vegetação mais densa. Normalmente, os níveis maiores de emissão são registrados antes do crescimento da vegetação, geralmente nas épocas de chuva. As emissões de NO do solo são aumentadas pelo efeito das queimadas, e este efeito incrementa a nitrificação. No entanto, tem se demonstrado que as queimadas raramente diminuem o pool de N no solo. A volatilização causada por frequentes queimadas nas savanas são balanceadas por entradas de N não associada com fixação nitrogenada ou por deposição úmida (COETSEE et al., 2010).

Em estudo realizado na África, nos ecossistemas de savana seca (Nígeria e Mali) e em savana úmida (Benini e Costa de Marfil), constatou-se que 10% de  $\text{NO}_x$  tem como fonte a queima de bicomcombustíveis (madeira e carvão), assim como a queima de biomassa nos campos (DELON et al., 2012). Na savana seca, o principal fator de emissão de NO é a umidade, devido aos pulsos de precipitação que resultam em reativação das atividades microbianas e, portanto, em grandes fluxos de NO no começo da época de chuvas, quando as primeiras chuvas caem em solos muito secos (DELON et al., 2008). Padrões similares foram encontrados na emissão de  $\text{NH}_3$ , devido à sua estreita correlação com os ciclos sazonais de NO. No total, se calcula que a entrada de N por fertilização orgânica varia de 8  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$  em savana seca a 25  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$  em

savana úmida, do qual 30% é liberado à atmosfera por volatilização de  $\text{NH}_3$ . Em savanas úmidas, a emissão de  $\text{NH}_3$  se deve principalmente ao efeito das queimadas. As emissões anuais de  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_x$  por queimadas corresponde a  $0,40 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$  e  $1,39 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ , em savana seca, e  $1,91 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$  e  $2,20 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$  em savana úmida.

Em savana seca, a deposição máxima de  $\text{NO}_2$  foi de 0,12 a  $1,27 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$  no começo do período de chuvas; desta forma, os fluxos de deposição seca foram duas vezes maiores na época de chuvas que na época seca (ADON et al., 2013). Os níveis de deposição, nos ecossistemas de Savana Africana, foram 52% inferiores aos calculados em Savana Brasileira (Rondônia). Kirkman e colaboradores (2002) estimaram que as pastagens em Rondônia constituem um sumidouro de  $0,73 \text{ kg}\cdot\text{NO}_2\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ . De acordo com GALANTER e outros (2000), mais do 75% do  $\text{NO}_x$  na superfície próxima ao equador africano (Cameron e Congo) é o resultado de queima de biomassa que acontece em maior proporção de dezembro a fevereiro.

Os fluxos de deposição de  $\text{NH}_3$  foram aproximadamente duas vezes maiores em época de chuva em savana seca. Em savana seca, a deposição apresentou a mesma ordem de magnitude nas duas épocas, com pontos altos na época seca devido à queima de biomassa e uso de bicomcombustíveis. Na floresta equatorial, não se observou diferença sazonal (DELON et al., 2012).

Na savana seca, a deposição seca de  $\text{HNO}_3$  é 4 -12 vezes maior em épocas de chuva; em savana úmida, não se encontrou diferença nas épocas de chuva e seca, enquanto em floresta equatorial a deposição foi duas vezes maior na época seca devido às altas concentrações de  $\text{HNO}_3$ .

CHEN e outros colaboradores (2009) encontraram que as taxas de deposição de N proveniente de queimadas foram 1,8 vezes superiores na região da bacia do Congo na África e o sul do Borneo na Ásia equatorial, quando comparadas com o Estado de Mato Grosso, o oriente da Bolívia e Paraguai. Nestas áreas, as queimadas aportaram entre o 50 - 80% do total de deposição de N, o que significa que as florestas não

submetidas a queimas e os ecossistemas de Savana das regiões próximas são afetadas por altos níveis de deposição de N.

Na região árida e semiárida no sudeste de Estados Unidos, a deposição seca de N é a principal forma de deposição. A principal fonte de  $\text{NO}_x$  é a queima de combustível fóssil nos centros urbanos. De acordo com diferentes modelos, a deposição seca de  $\text{NO}_x$  tem um padrão sazonal marcado, sendo alto na época de inverno e diminuindo no verão. No total, estima-se que a deposição seca de N por ano corresponda a 13.5 kg nos centros urbanos e 12.0 kg na área de deserto (FERNANDO et al., 2001; BAKER et al., 2001).

As emissões em florestas são usualmente medidas e estimadas debaixo do dossel das plantas. No entanto, deve-se considerar que as massas de ar dentro de florestas são submetidas a diferentes interações, envolvendo emissões de NO do solo, intercâmbio com o ar acima do dossel e reações químicas entre NO,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  associadas com massas de ar ou emitidas pela vegetação (DORSEY et al., 2004). Em estudo realizado em floresta temperada de coníferas, em diferentes países na Europa, constatou-se que existe uma variação sazonal de  $\text{NO}_2$ , sendo aproximadamente nove vezes maior na área mais poluída (Holanda) comparada com a área mais limpa (Finlândia). Algumas áreas de floresta com níveis maiores de  $\text{NH}_3$  se encontram cercadas por áreas agrícolas como no caso da Holanda e Alemanha (HUBER et al., 2002).

Quanto aos gradientes de deposição de N, as áreas ao redor da Holanda recebem as mais altas cargas. Nos países nórdicos, a deposição úmida de compostos de nitrogênio reduzidos aporta aproximadamente 20-30% do total. A deposição seca deste tipo de compostos é mais significativa em países como França, Irlanda e Holanda. No Sul da Europa, a deposição seca é dominante devido às baixas taxas de precipitação.

Os ecossistemas de Floresta na costa Sul de Califórnia, que inclui uma parte da área de Los Angeles, recebem as maiores deposições de compostos de N nos Estados

Unidos (BYTNEROWICZ et al., 2002; FENN et al., 1997). As áreas mais expostas são as montanhas de San Gabriel e as áreas ocidental e Sul das montanhas de San Bernardino. A deposição de N na floresta de coníferas é de 20-45 kg.ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup>, atingindo um máximo de 90 kg.ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup>, especialmente quando há uma alta exposição à neblina no verão com altas concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, atingindo aproximadamente 60 - 70% da floresta. As emissões de NO<sub>x</sub> diminuíram em 35% no período de 1975 a 2000, devido às estritas regulamentações (ALEXIS et al., 2001; FENN et al., 2002).

A deposição úmida apresenta uma faixa de 10-13 kg N.ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> em área de chaparral e floresta de coníferas mistas no sudeste da Serra Nevada. Considera-se que a deposição total de N deve ser 30 – 40% maior devido a que o dossel das plantas retém N atmosférico (FENN et al., 2000). A diferença na deposição no inverno e verão é o resultado de diferenças na qualidade do ar; durante o inverno, as tormentas se derivam de massas de ar relativamente limpas, associadas com o sistema frontal do Pacífico do golfo de Alaska, enquanto as precipitações fora do período de inverno se originam do ar relativamente poluído do vale central de Califórnia. Existe uma grande quantidade de produção agropecuária, sendo esta a principal fonte de NH<sub>x</sub>. No parque nacional Sequóia, característico pela floresta de carvalho, se encontrou uma tendência de aumento de 0,037 kg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> desde 1981.

De acordo com Holland e colaboradores (2005), a deposição úmida de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é 2,83 vezes maior na Europa do Este que na Europa Central. Na Europa, os fluxos de deposição são duas vezes maiores que nos Estados Unidos. A deposição úmida de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> é 3,1 vezes maior na Europa Central do que na Europa Continental. Os níveis de HNO<sub>3</sub> tem uma média de deposição de 2.34 kg.ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup>. A deposição seca de NO<sub>2</sub> é estimada em 1,3 kg.ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup>. Os fluxos de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, na deposição úmida, foram duas vezes maiores que os encontrados em Estados Unidos.

Os estudos realizados no Colorado mostraram que o principal fator para o aumento na deposição de N na região leste é a prevalência de atividade agrícolas,

assim como o rápido aumento da urbanização e a população. Fatores que favorecem o aumento da deposição são os ventos do leste e a precipitação orográfica. Como a precipitação aumenta com a elevação orográfica encontrada nas Montanhas Rochosas, as taxas de deposição de poluentes aumentam. A precipitação aumenta com a elevação das montanhas por dois processos diferentes: a instabilidade convectiva e as variações na elevação orográfica. A precipitação associada com instabilidade convectiva acontece mais freqüentemente durante os meses de verão, trazendo massas de ar desde o sudoeste e sudeste (BARON et al., 1993).

Deposições de NO<sub>x</sub> superiores a 5Mg/ano foram associadas com centros urbanos com população maior de 50.000 como Arizona, Fênix e Tucson. O aporte veicular, principalmente veículos a diesel e gasolina, corresponde a 50% do total. Nas áreas rurais a emissão de NO<sub>x</sub> se encontra associada com indústrias de gás e petróleo.

A deposição de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi superior em áreas de montanha comparada com a planície, de acordo com estudos realizados entre 1992-1996. Desta forma, em altitudes maiores que 2.500 metros se encontraram deposições de 2.5 a 3.5 kg.ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, enquanto em altitudes inferiores a 2.500 as deposições foram menores que 2.5 kg.ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. Esta tendência de deposição na área das Montanhas Rochosas pode ser devido em parte à precipitação orográfica. Por exemplo: a área denominada Loch Vale, com altitude de 3159 m, apresentou uma carga anual de 14,3kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.ha<sup>-1</sup>, sendo 4 vezes maior que na área Pawne com altitude de 1641m.

As elevadas altitudes nas Montanhas Rochosas e outras medianas latitudes no mundo são sensíveis à deposição atmosférica de contaminantes, devido ao incremento na carga de deposição devido aos níveis de deposição orográfica, incremento na acidez dos solos devido à neutralização de bases catiônicas e liberação de poluentes da camada de neve em inverno na forma de pulsos de íons. Estes fatores têm resultado na acidificação episódica e lixiviação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na área das lagoas verdes em Colorado (FENN et al., 2003; HEUER et al., 2000).

**Tabela 31** - Concentração atmosférica (nmol m<sup>-3</sup>) de ácidos fortes, precursores e amônia em vários locais no mundo.

Área	Localidade	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	Referência
<b>Área de Floresta</b>								
<b>Cerrado<sup>(a)</sup></b>	<b>Fundação Bahia</b>	<b>8,75</b>	<b>4,18</b>	<b>3,19</b>	<b>35,35</b>	<b>1,28</b>	<b>19,09</b>	<b>Este trabalho</b>
<b>Cerrado<sup>(b)</sup></b>		<b>5,44</b>	<b>2,95</b>	<b>1,13</b>	<b>18,26</b>	<b>0,49</b>	<b>15,89</b>	
Chongqing (China)	Floresta subtropical				1,47	0,30		Aas et al, 2007
Amazônia	IBAMA	0,45	0,22	0,15	--	2,0		Costa, 2002
<b>Área Rural</b>								
Colorado (USA)	Brush	--	13,00	--		479	--	Benedict et al, 2013
Brussels (Canada)	Agricultura intensiva	--	11,42	--	119.35	182.35	--	Zbieranowski and Aherne, 2012
<b>Cerrado<sup>(a)</sup></b>	<b>Fundação Bahia (área de soja)</b>	<b>23,80</b>	<b>6,80</b>	<b>13,13</b>	<b>69,84</b>	<b>2,67</b>	<b>82,18</b>	<b>Este trabalho</b>
<b>Cerrado<sup>(b)</sup></b>		<b>12,20</b>	<b>3,18</b>	<b>4,34</b>	<b>35,51</b>	<b>0,60</b>	<b>30,06</b>	
China	Meixian				421.27	253.58	171.78	Meng et al, 2010
	Dianbai				319.02	396.73	478.53	
Hebei (China)	Algodão/vegetais	0,01		0,20		0,85		Shen et al, 2009
Rondônia (Brasil)	Pastagem		0,0005-0,001		0,01-0,03	0,03-0,88		Trebs et al, 2006
Escócia	Área de bermas					6,5-62,9	100-210,8	Truscott et al, 2005.
					221,7	69,4		Cape et al, 2004
Inglaterra (West Midlands)	Batata/cenoura		0,004		0,11	0,10		Marner, 2004
Estados Unidos	Carolina do Norte	12,07	13,0			312,35	62,28	Walker, 2004
Estados Unidos	California		0 - 67		1,88-71,4			Sauer et al, 2003
India (Rampur)	Cereais		0,003		0,05	0,32		Gupta, 2003
Amazônia	Pastagem	0,57	0,27	0,15	--	4,51		Costa, 2002
Holanda	Diferentes estações agrícolas						588,23-1470,59	Buijsman, 1998
Canada	Egbert		21	0,17		96	61	Brook et al, 1997
	Kejimkujik		5	0,67		24	15	
	Sutton		8	0,25		49	23	
Dinamarca	Diferentes estações agrícolas						115	Jørgensen, 1978

	Oeste de Dinamarca						49,9	Hovmand and Kemp, 1996	
Recôncavo Baiano	CEPLAC	9,3	2,7	<3,8	--	<7,1	<12	Campos, 1995	
<b>Área Remota</b>									
Alemanha-Holanda	Parque Natural Área de turfas	--	1,59	--	--	65,8 – 588,2		Hurkuck, 2014	
Colorado (USA)	Montanhas Rocosas	--	9,0	--	--	24	--	Benedict et al, 2013	
Recôncavo Baiano	Barra do Jacuípe	13	2,9	1,6	16	84	9,8	Almeida, 2012	
Kaili (China)	Área de montanha		<0,01		0,01	0,03-0,05		Aas et al, 2007	
Escócia	Área de bermas	--				5,8		Cape, 2004	
Recôncavo Baiano	Itacimirim	15,4	1,2	0,9	--	<52,9	10,4	Campos, 1995	
<b>Área Urbana</b>									
China	Beijing	Neblina intensa	--	--	--	1963,2	--	2400,8	Hou, S et al, 2015
		Dia claro	--	--	--	274,0	--	212,7	
Canada	Toronto	--	17,93	--	574,13	115,88	--	Zbieranowski and Aherne, 2012	
China	Shangdianzi				372.19	89.98	327.2	Meng et al, 2010	
	Lin'an				515.34	94.07	568.51		
Alemanha	Braunshweig		35,23			219,41			
Inglaterra	Auchencorth		10,31			101,76		Tang et al, 2009	
Itália	Montelibretti		42,21			158,82			
Espanha	Paterna		43,00			306,47			
USA	Kinston	6.31	4.76			144.71	34.81	Walker, 2004	
	Morehead	9.05	3.49			34.12	26.53		
Canada	Hamilton		32	0,15		252	221	Brook et al, 1997	
	Windsor		43	0,16		101	270		
<b>Área Industrial</b>									
Recôncavo Baiano	Camaçari	18	2,2	5,1	367	203	100	Almeida, 2012	
Recôncavo Baiano	Camaçari	125	14,3	1,2	154	150	88,5	Couto, 2011	
São Paulo-Cubatão	Vila do Mogi	--	--	--	659	--	188	CETESB, 2009	
São Paulo-Cubatão	Vila Parisi	--	--	--	826	--	302	CETESB, 2009	
São Paulo	Cubatão – Complexo Industrial	0,96	4,11	10	--	893	--	CETESB, 2009	

Paraná	Araucária	0,432	4,51	25	--	1368	40	Campos, 1995
Bahia	Camaçari -CIBEB	9,8	<0,8	3,2	--	247	44,2	Campos, 1995

<sup>(a)</sup> Época seca / <sup>(b)</sup> Época chuvosa

Fonte:Autora (2012)

Sherwell e outros (2009) constataram que a deposição seca direta de NO<sub>x</sub> em áreas agrícolas e florestais se encontra influenciada pela proximidade a rodovias. Foram encontrados altos níveis de NO<sub>x</sub> em até 2 km de distância da rodovia; no entanto, a deposição de nitrato foi diminuindo consideravelmente à medida que aumentava a distância, possivelmente porque a conversão de NO<sub>x</sub> a NO<sub>3</sub> acontece a uma distância significativa inferior a 2km da fonte.

Marino e colaboradores (2009) estabeleceram que a deposição de nitrogênio gasoso decresce em dois terços para NH<sub>3</sub> e um terço para NO<sub>x</sub>, com uma distância da fonte veicular (rodovia) de 50 a 100 metros. Resultados similares foram encontrados por Ammann e outros (1998), numa região de abetos. Em estudo realizado no Sul de Alemanha, em floresta de coníferas, se encontrou que o efeito se estendia a mais de 230 m (BERNHARDT-RÖMERMANN et al., 2006).

Já em estudo realizado em reserva florestal na Inglaterra, os maiores níveis de poluentes emitidos por automóveis e os principais efeitos se encontram a uma distância de 50-100 m. O material particulado apresentou uma diminuição na concentração mais rápido que os constituintes gasosos. Os gases com alta velocidade de deposição como HNO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> diminuíram rapidamente em comparação com aqueles de baixa velocidade de deposição (NO e NO<sub>2</sub>). Entretanto, pequenas quantidades podem ser transportadas centos de metros ou inclusive quilômetros (BIGNAL, 2007).

Na Escócia, se encontrou que as concentrações de NO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> foram constantes em até 10 m de distância da rodovia e a vegetação localizada nas bermas. Demonstrou-se que o tráfego veicular tem um impacto na diversidade de plantas por um efeito de fertilização do solo, afetando estes corredores de fauna e flora (TRUSCOTT et al., 2005).

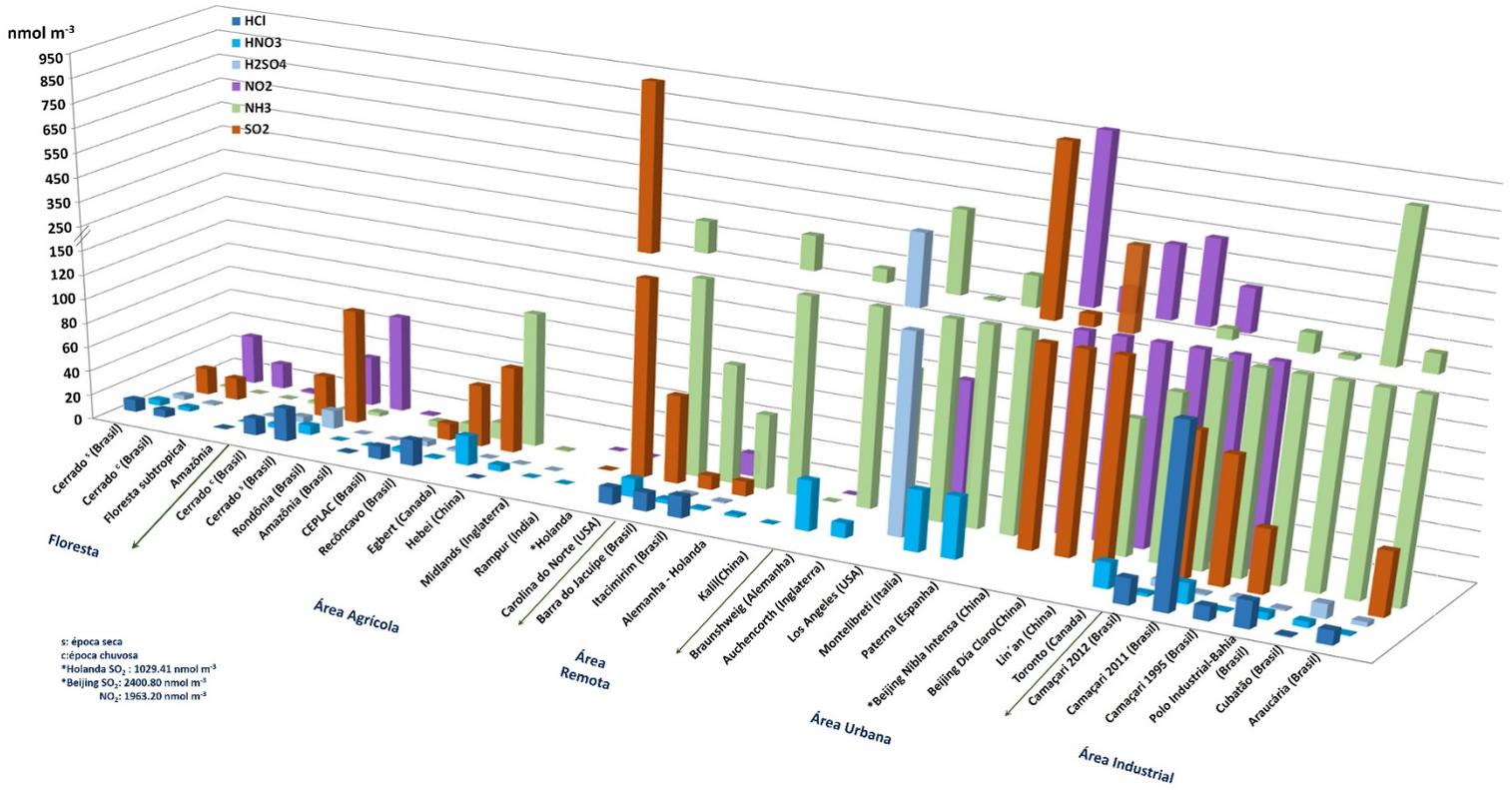
Em locais com alta densidade de tráfego, o  $O_3$  inicialmente disponível reage relativamente rápido à medida que o NO se dispersa da rodovia. Consequentemente, a formação de  $NO_2$ , através da reação entre NO e  $O_3$  próximo à rodovia, se encontra limitada pela quantidade de  $O_3$  disponível (CAPE et al., 2004).

Em áreas remotas e agrícolas, os estudos isotópicos são úteis para estabelecer a fonte de  $NO_x$ . As fontes naturais têm baixos valores  $\delta^{15}N$  em comparação com os altos níveis de  $NO_x$  provenientes da queima de combustíveis fósseis. Em estudo realizado em uma área de pinos, o valor total de  $\delta^{15}N$  foi maior no ponto de amostragem mais próximo da rodovia, apresentando valores baixos com distâncias superiores a 600 Km (ELLIOTT et al., 2007; ELLIOTT, 2009).

Saurer e colaboradores (2004), na Suíça, encontraram que os compostos de nitrogênio diminuíram com o incremento da distância das rodovias, utilizando análise isotópico ( $^{15}N/^{14}N$ ), em estudo realizado até 1000 m de distância da fonte veicular.

Na Figura 69, se observa a comparação de medidas de ácidos fortes e precursores em diferentes áreas no mundo; nota-se que as áreas industriais e urbanas são a fonte principal desses compostos.

**Figura 69 - Concentração atmosférica (nmol m<sup>-3</sup>) de ácidos fortes, precursores e amônia no mundo**



Fonte: Autora (2012)

### 3.8 CONCLUSÕES

1. De acordo com os dados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que as massas de ar provenientes do Atlântico se encontram pouco enriquecidas na fase gasosa por  $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_3$  e na fase particulada em relação a  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ .

2. Em época seca na área de plantação de soja, o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentaram um incremento de 3 vezes em média com respeito à época de chuva, seguidos por aumentos de  $\text{SO}_2$  (30,06 a 82,18  $\text{nmol m}^{-3}$ ; 2,7 vezes) e  $\text{HNO}_3$  (3,18 a 6,80  $\text{nmol m}^{-3}$ ; 2,1 vezes). A fase particulada apresentou diminuição na época de chuva, fase enriquecida principalmente por  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  com diminuição de 1,2 e 1,5 vezes, respectivamente.

3. Na área de cerrado, em época seca, o principal aumento se encontrou em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (2,66 a 19,31  $\text{nmol m}^{-3}$ ; 7 vezes) com respeito à época de chuva, seguido por um aumento de 2,8 vezes em média de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O enriquecimento da fase particulada foi atribuído principalmente a  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  com diminuição de 1,3 e 1,8 vezes, respectivamente.

4. Em relação aos compostos de S, o  $\text{SO}_2$  foi predominante, especialmente na área de soja nos períodos estudados. Entre os compostos nitrogenados amostrados o  $\text{NO}_2^-$  predominou no período seco na área de soja.

5. Entre os ácidos fortes amostrados o  $\text{HCl}$  predominou nas áreas estudadas, possivelmente devido à reação de  $\text{Cl}^-$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$  secundário provenientes de partículas finas.

6. As concentrações de  $\text{HNO}_3$  foram baixas, provavelmente pela captação das plantas através da cutícula folhar, assim como pela fotólise do  $\text{HNO}_3$  no dossel das plantas, o que atua como sumidouro deste ácido.

7. As concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram consideráveis quando comparadas com outros estudos, sendo possivelmente originadas por transformação de  $\text{SO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

8. Considerando os dois períodos estudados, na fase particulada  $<2\mu\text{m}$  o íon que predomina é  $\text{SO}_4^{2-}$ , encontrando-se em menor concentração  $\text{NH}_4^+$ .

## **4. ESTUDO SOBRE O MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DO CERRADO BAIANO**

### **4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO**

Devido ao interesse de conhecer o comportamento do transporte de partículas do aerossol e sua relação com a saúde, o material particulado deve ser coletado em frações de tamanho. Para tal fim, foi utilizado o impactador em cascata tipo Berner. A coleta do material particulado atmosférico foi realizada em campanha intensiva, durante 4 a 5 dias em períodos de 24 horas. Os períodos de amostragem corresponderam à época de chuva (soja 16-20/12/10), (cerrado 18-22/01/12) e época seca (soja 4-10/05/11), (cerrado 6-11/05/11).

### **4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **4.2.1 Impactador em cascata tipo Berner**

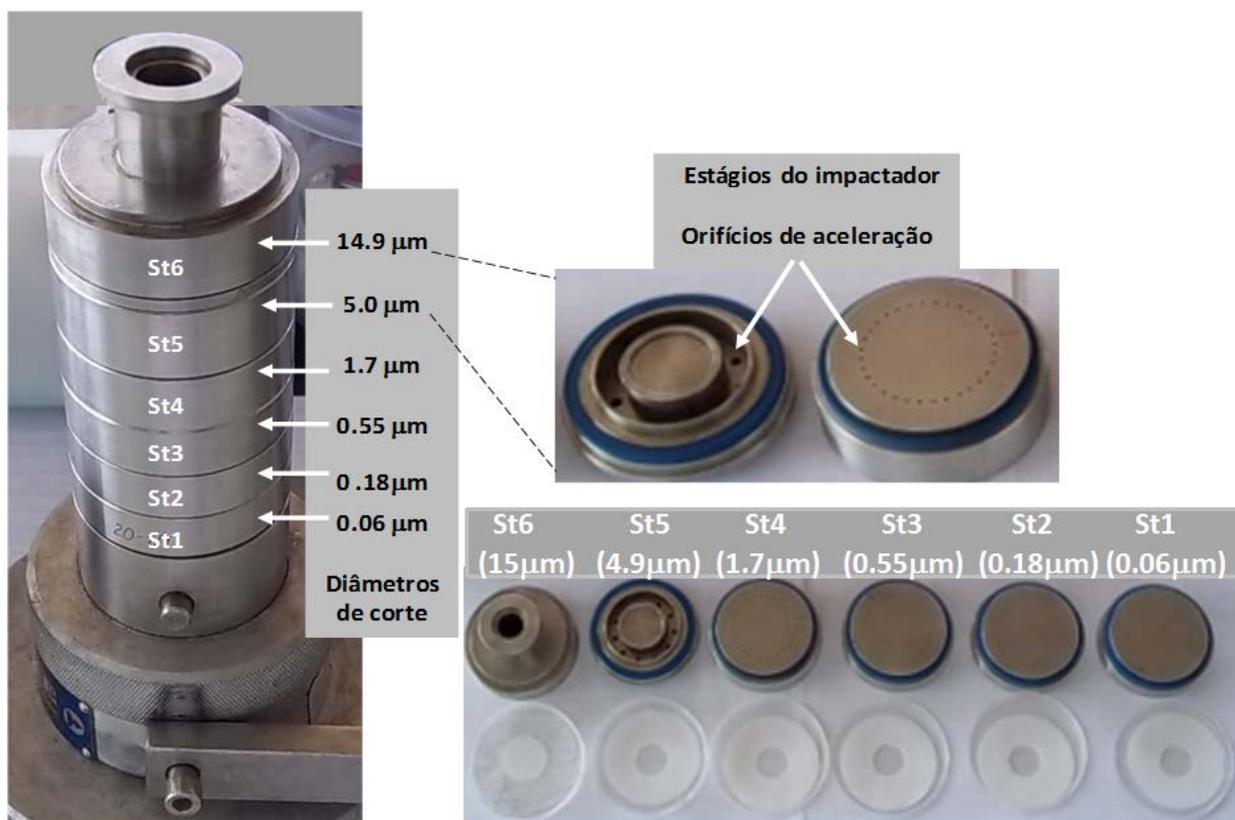
Esta técnica se baseia na remoção de partículas do fluxo de ar por impactação sobre um disco. O fluxo de ar passa através de uma fenda ou um orifício estreito fazendo-o inclinar abruptamente. As partículas no fluxo de ar estão sujeitas a forças opostas, à viscosidade do gás de arraste e à “compulsão” inercial para se moverem no fluxo.

Se a velocidade do ar e a distância orifício-disco são adequadamente ajustadas, as partículas acima de um certo diâmetro, com suficiente inércia, impactam sobre o disco, enquanto as partículas pequenas permanecem no fluxo. Se um arranjo com vários discos, com diâmetros de orifícios e distâncias orifício-disco decrescente é disposto em série, uma sequência de partículas de faixa de tamanhos sucessivamente menores vai deixando o fluxo de ar e permanecendo sobre um dos discos, sendo coletadas até à dimensão submicrométrica. Tais dispositivos são denominados de impactadores em cascata (CAMPOS, 1995; MIRANDA, 2011).

Entre os modelos de impactadores em cascata mais conhecidos, além do tipo Berner, se encontra o Impactador Andersen de 12 estágios, fabricado pela Andersen Samplers Incorp. (Andersen Samplers Incorp. 1982) e o Impactador em cascata com deposição uniforme (MOUDI) (CASTANHO et al., 2001).

Como observado na Figura 70, neste trabalho foi utilizado o impactador em cascata tipo Berner de 6 estágios, o qual possui diâmetros de corte de 0,06, 0,18, 0,55, 1,7, 5,0 e > 14,9  $\mu\text{m}$ , fabricado pela HAUKE. O impactador mede parte da moda grossa e toda a moda de acumulação (WANG, 1988; BERNER, 1980).

**Figura 70** - Impactador em cascata Berner



Fonte: Autora (2012)

#### **4.2.2 Metodologia amostral do material particulado fracionado por tamanho**

Na coleta do material particulado fracionado por tamanho, foi utilizada como meio coletor uma membrana Nucleopore de 0,2 $\mu$ m de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro. Os filtros foram analisados para cloreto, nitrato, sulfato e amônio. O impactador foi desmontado em campo, diariamente, todos os estágios, anéis e cilindros laterais limpos com lenço de papel, recarregado com nova membrana, montado e afixado para amostragem. Durante a coleta, o impactador foi suspenso em local alto, o mais distante de anteparos possíveis e, geralmente, acima de dois metros do solo por cerca de 24 horas. O fluxo de ar no impactador foi verificado, e o fluxo médio foi de 1100 L h<sup>-1</sup> no início e final de cada período de amostragem, com rotâmetro calibrado, adquirido comercialmente com a curva de calibração. Esta curva é conferida periodicamente em função da escala em mm do rotâmetro e do fluxo de ar, mantendo-se constante a calibração original.

Cada membrana coletada foi transferida com uma pinça em placas de Petri de plástico, devidamente rotuladas com data e nome da estação de amostragem. As placas foram lacradas com Parafilm, levadas para o laboratório e estocadas em geladeira a 4°C. Em cada dia de coleta, um formulário era preenchido na própria estação de amostragem com dados de temperatura, umidade do ar, fluxos de amostragem inicial e final, horário inicial e final da coleta e outras observações relevantes.

Paralelamente, foram medidas as condições meteorológicas, tais como direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa e radiação. Estes dados são importantes para estimar as trajetórias dos ventos e as histórias das massas de ar. (CAMPOS, 1995; NOGUEIRA, 2005).

A figura 71 apresenta os esquemas de amostragem, incluindo o impactador em cascata Berner, montados nas áreas de cultivo da soja e cerrado nativo.

**Figura 71** - Montagem do esquema de amostragem de ar no cerrado baiano: área de soja em época (a) chuvosa e (b) seca; área de cerrado nativo em época (c) chuvosa e (d) seca.

A: amostradores passivos. S: sistema de termodifusão-Ströhlhein. D: Denuder de ácido cítrico. I: Impactador



Fonte: Autora (2012)

### 4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

Os filtros amostrados do MP fracionado por tamanho e o MP total foram cortados em dois pedaços de tamanhos iguais. Metade do filtro foi acondicionado em microtubos de reação para análise imediata de íons inorgânicos. Todo o material utilizado nesta etapa foi limpo com álcool etílico antes e após o corte dos filtros de cada dia de amostragem. As pinças foram recobertas com teflon e foi feita a sua troca quando se iniciava o corte de uma nova amostra.

As análises das amostras de material particulado foram realizadas utilizando as técnicas de cromatografia iônica ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e de espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis ( $\text{NH}_4^+$ ), como descrito no capítulo anterior.

#### 4.3.1. Determinação dos Ânions por Cromatografia Iônica

Os ânions cloreto, nitrato e sulfato nos filtros amostrados para MP fracionado por tamanho e total foram analisados empregando um cromatógrafo iônico com detector de condutividade modelo 650 Altech, autossupressora DS-Plus Altech, amostrador automático modelo 410 Pro Star Varian e Bomba Prostar Solvent Delivery Module (Figura 72).

**Figura 72** - Cromatógrafo iônico utilizado



Fonte: Miranda (2011)

Foi necessário realizar um estudo do fluxo para melhorar a separação das espécies por cromatografia iônica. As condições operacionais otimizadas usadas foram as seguintes:

Coluna de separação: AS14 Analytical (4x250mm), Dionex Ionpac.

Eluente:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3,5mmol L<sup>-1</sup>/  $\text{NaHCO}_3$  1,0mmol L<sup>-1</sup>

Fluxo: 1,0 mL min<sup>-1</sup>

Solução Tampão:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  35mmol L<sup>-1</sup>/  $\text{NaHCO}_3$  10mmol L<sup>-1</sup>

#### 4.3.2 Preparo das amostras e curva de calibração

Para realizar a extração de cloretos, nitratos e sulfatos, meia membrana foi disposta em frascos eppendorf (capacidade 1500 $\mu$ L) com 1,5mL de água deionizada. O microtubo foi fechado com parafilm e feita a extração por 15 minutos em banho de ultrassom Bransonic 3210 R-MT sem aquecimento, seguido de centrifugação por 5 minutos em microcentrífuga a 13500 rpm. Após a centrifugação, foram tomadas alíquotas de 450  $\mu$ L do sobrenadante das amostras e adicionou-se 50  $\mu$ L de solução tampão, com concentração dez vezes maior em relação ao eluente utilizado. Não foi possível fazer réplicas devido ao reduzido volume das amostras. A tabela 32 apresenta os volumes e as soluções usadas na preparação da curva analítica de calibração.

**Tabela 32** - Preparo de padrões da curva analítica de calibração e amostras de filtros para análise de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por cromatografia iônica

Padrão: $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	A partir da solução Padrão 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )	Solução Tampão	H <sub>2</sub> O Deionizada	Faixa de Trabalho [ $\mu\text{S}$ ]
Branco	-	100	900	1-10
P-0,4	40	100	860	1-10
P-0,8	80	100	820	1-10
P-1,5	150	100	850	1-10
P-2,0	200	100	700	10-100
P-3,0	300	100	600	10-100
P-5,0	500	100	400	10-100
P-7,0	700	100	200	10-100
P-8,0	800	100	100	10-100
*P-10,0	100	100	800	10-100
Amostras e padrão de referência (450 $\mu$ L)	--	50	--	1, 10 e/ou100

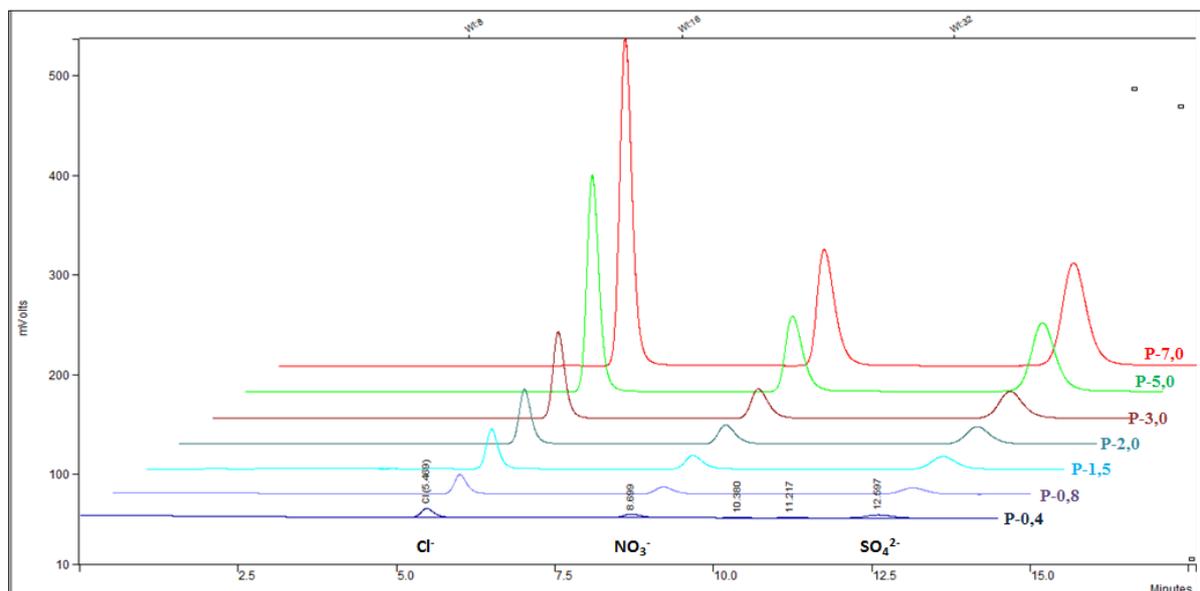
B= Branco

\* Solução de referência preparada a partir da solução de estoque de 100mg L<sup>-1</sup>.

Fonte: Autora (2012)

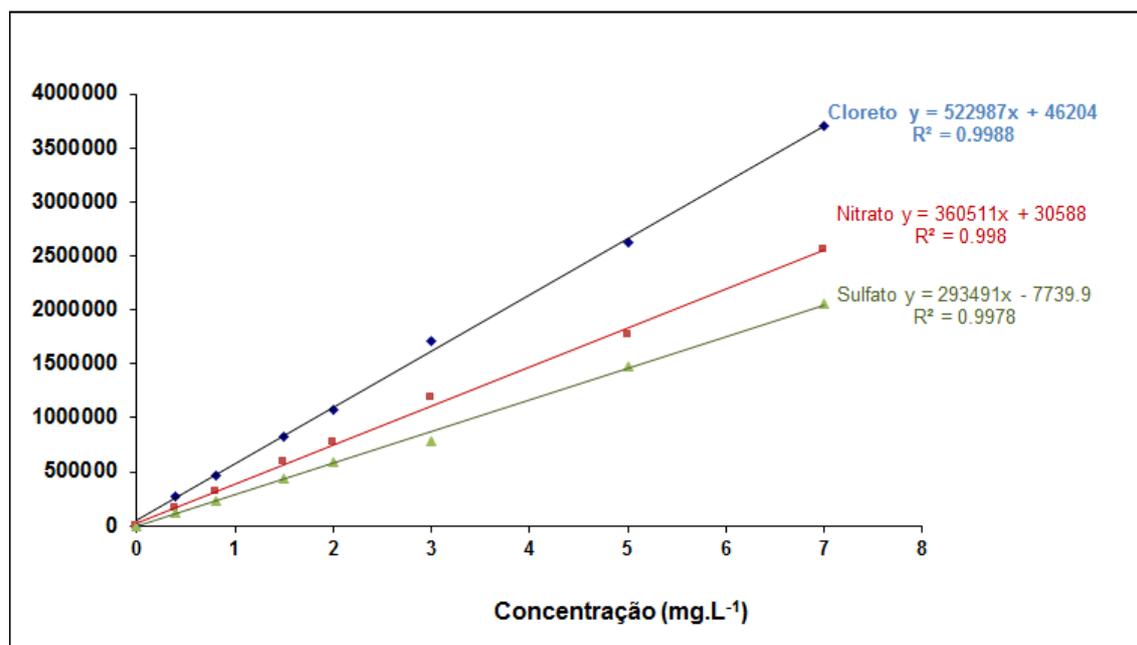
Na figura 73, observam-se cromatogramas em função da concentração de diferentes padrões analisados e, na figura 74, encontra-se a curva de calibração dos padrões.

**Figura 73** - Vista geral dos cromatogramas de padrões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$



Fonte: Autora (2012)

**Figura 74** - Curva analítica de calibração para determinação de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$



Fonte: Autora (2012)

### 4.3.3. Determinação de $\text{NH}_4^+$ por Espectrofotometria Molecular UV-Vis

O íon amônio foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis. A ordem dos reagentes adicionados no preparo da curva padrão é muito importante nesse método, garantindo maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas:

- 1) Reagente Fenol: 60 $\mu\text{L}$
- 2)  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada para os pontos da curva ou amostra: 600 $\mu\text{L}$
- 3) Solução Padrão Diluída  $\text{NH}_4\text{Cl}$  x  $10^{-4}\text{M}$ , para a preparação da curva de calibração: volume variável.
- 4) Reagente Oxidante: 180  $\mu\text{L}$
- 5)  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada: para completar 1500  $\mu\text{L}$ .

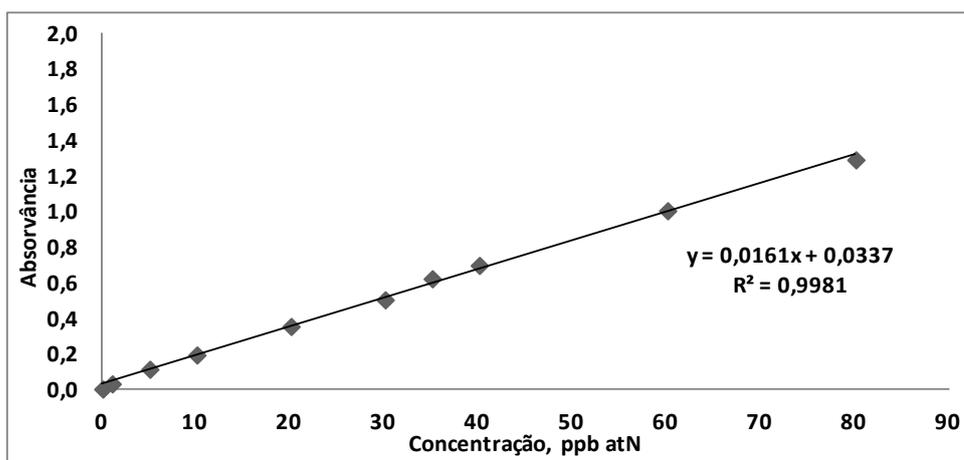
A tabela 33 apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição na preparação dos padrões e amostras da curva analítica de calibração, em tubos de reação eppendorf para análise de  $\text{NH}_4^+$  por espectrofotometria.

**Tabela 33** - Preparo de padrões e amostras para análise de  $\text{NH}_4^+$  por espectrofotometria molecular UV-VIS

Solução Padrão	Fenol	$\text{H}_2\text{O}$ deionizada	$\text{NH}_4\text{Cl}$ $10^{-4}\text{M}$	Solução Oxidante	$\text{H}_2\text{O}$ deionizada	$\mu\text{g at N L}^{-1}$	$\mu\text{g N L}^{-1}$
Branco	60	600	-	180	660	0,0	0,0
1	60	600	15	180	645	1,0	14
2	60	600	75	180	585	5,0	70
3	60	600	150	180	510	10	140
4	60	600	300	180	360	20	280
5	60	600	450	180	210	30	420
6	60	600	525	180	135	35	490
7	60	600	600	180	60	40	560
8	60	300	900	180	60	60	630
9	60	----	1200	180	60	80	700
Amostra	60	630 amostra	---	180	630	---	---

Fonte: Autora (2012)

**Figura 75** - Curva de calibração típica para determinação de amônio



Fonte: Autora (2012)

Os cálculos foram feitos através da regressão linear da curva de calibração, como descrito abaixo:

$$y = ax + b$$

$\Downarrow$       $\Downarrow$   
 A     C

$$C = \text{Error! Bookmark not defined} \cdot \frac{A-b}{a}, \text{ onde:}$$

C = Concentração em  $\mu\text{g at NL}^{-1}$

A = Absorvância lida

b = Coeficiente linear da reta

a = Coeficiente angular da reta

$$\mu\text{g at N} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1000 \text{ mL}$$

$$x \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1,5 \text{ mL (volume total de solução no eppendorf)}$$

$$x = \frac{1,5 \text{ mL} \times C \mu\text{g at N}}{1000 \text{ mL}} \quad 0,63 \text{ mL (volume da alíquota da amostra)}$$

$$y \quad \underline{\hspace{4cm}} \quad 1000 \text{ mL}$$

$$y = \frac{1,5 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL} \times C \mu\text{g at N}}{1000 \times 0,63} = \mu\text{g at N} \times \frac{1,5}{0,63} = \mu\text{g at N} \times 2,38$$

$\Downarrow$   
C

$$\mu\text{g NH}_4^+ \text{ L}^{-1} = C \times 2,38 \times 18,004$$

$\Downarrow$   
Mol de  $\text{NH}_4^+$

#### 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas tabelas 34 a 37 se encontram as concentrações de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  no material particulado atmosférico fracionado por tamanho e total no período de chuva (pré-semeadura, semeadura, e pós-fertilização), época seca (pré e pós-colheita) na área de soja, assim como na época seca e de chuva na área natural do Cerrado. As figuras 76 a 78 mostram o percentual de cada íon no material particulado atmosférico, as áreas e períodos de coleta descritos anteriormente.

**Tabela 34** - Concentração  $\text{ng m}^{-3}$  ( $\text{nmol m}^{-3}$ ), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área de soja - época de chuva

Data	Pre-plantio 16-17/12/10				Plantio 17-18/12/10				Plantio 18-19/12/10				Plantio 19-20/12/10			
	Estg. [ $\mu\text{m}$ ]	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
S-1 [0,06]	56,15 (1,58)	39,03 (0,63)	129,37 (1,35)	0,27 (0,02)	80,23 (2,26)	28,21 (0,46)	54,84 (0,57)	0,16 (0,01)	58,84 (1,66)	38,04 (0,61)	86,21 (0,90)	2,15 (0,12)	143,41 (4,05)	345,59 (5,57)	118,09 (1,23)	0,09 (0,005)
S-2 [0,18]	166,26 (4,69)	220,32 (3,55)	310,59 (3,24)	0,95 (0,05)	43,45 (1,23)	36,53 (0,59)	56,43 (0,59)	0,06 (0,003)	52,22 (1,47)	73,06 (1,18)	57,53 (0,60)	0,23 (0,01)	68,97 (1,95)	45,15 (0,73)	79,31 (0,83)	0,14 (0,01)
S-3 [0,55]	54,40 (1,53)	40,21 (0,65)	38,12 (0,40)	1,71 (0,10)	46,16 (1,30)	37,84 (0,61)	33,03 (0,34)	1,05 (0,06)	75,98 (2,14)	41,98 (0,68)	37,96 (0,40)	0,23 (0,01)	55,98 (1,58)	37,88 (0,61)	76,84 (0,80)	0,10 (0,01)
S-4 [1,7]	228,21 (6,44)	475,57 (7,67)	1177,85 (12,27)	0,01 (0,001)	101,29 (2,86)	393,59 (6,35)	1077,93 (11,23)	0,02 (0,00)	81,75 (2,31)	281,71 (4,54)	986,17 (10,27)	0,02 (0,001)	77,33 (2,18)	154,61 (2,49)	612,61 (6,38)	0,16 (0,01)
S-5 [4,9]	410,34 (11,58)	313,79 (5,06)	455,46 (4,74)	0,01 (0,001)	135,59 (3,82)	229,83 (3,71)	81,79 (0,85)	0,02 (0,001)	167,67 (4,73)	177,06 (2,86)	144,99 (1,51)	0,04 (0,002)	52,17 (1,47)	38,23 (0,62)	42,65 (0,44)	0,04 (0,002)
S-6 [14,9]	103,15 (2,91)	41,18 (0,66)	67,74 (0,71)	0,06 (0,004)	50,89 (1,44)	49,44 (0,80)	40,24 (0,42)	0,02 (0,001)	311,07 (8,77)	98,38 (1,59)	88,11 (0,92)	0,05 (0,003)	53,49 (1,51)	39,49 (0,64)	34,61 (0,36)	0,02 (0,001)
<b>Total</b>	<b>1018,51 (28,73)</b>	<b>1130,11 (18,23)</b>	<b>2179,11 (22,70)</b>	<b>3,02 (0,17)</b>	<b>457,61 (12,91)</b>	<b>775,44 (12,51)</b>	<b>1344,27 (14,00)</b>	<b>1,332 (0,07)</b>	<b>747,54 (21,09)</b>	<b>710,24 (11,46)</b>	<b>1400,97 (14,59)</b>	<b>2,71 (0,15)</b>	<b>451,36 (12,73)</b>	<b>660,96 (10,66)</b>	<b>964,11 (10,04)</b>	<b>0,546 (0,03)</b>

<b>Data</b>	<b>Média do Período</b>			
Estg. [μm]	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S-1 [0,06]	84,66 (2,39)	112,72 (1,82)	97,13 (1,01)	0,67 (0,04)
S-2 [0,18]	72,97 (11,17)	93,77 (1,51)	125,97 (1,31)	0,34 (0,02)
S-3 [0,55]	58,13 (1,64)	39,48 (0,64)	46,49 (0,48)	0,77 (0,04)
S-4 [1,7]	122,15 (3,45)	326,37 (5,26)	963,64 (10,04)	0,05 (0,003)
S-5 [4,9]	191,44 (5,40)	189,73 (3,06)	181,22 (1,89)	0,03 (0,002)
S-6 [14,9]	129,65 (3,66)	57,12 (0,92)	57,68 (0,60)	0,04 (0,002)
<b>Total</b>	<b>981,95</b> <b>(27,70)</b>	<b>819,19</b> <b>(13,21)</b>	<b>1472,12</b> <b>(15,33)</b>	<b>1,903</b> <b>(0,11)</b>

Fonte: Autora (2012)

**Tabela 35** - Concentração ng m<sup>-3</sup> (nmol m<sup>-3</sup>), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área de soja - época seca

Data	Pre-colheita 04-05/05/11				Pre-colheita 05-06/05/11				Pre-colheita 06-07/05/11				Média do Período			
	Estg. [µm]	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
S-1 [0,06]	12,14 (0,35)	4,83 (0,08)	28,20 (0,29)	0,18 (0,01)	13,12 (0,37)	4,97 (0,08)	19,68 (0,20)	0,004 (0,00)	14,88 (0,42)	3,00 (0,05)	27,08 (0,28)	0,02 (0,001)	13,38 (0,38)	4,27 (0,07)	24,98 (0,26)	0,07 (0,004)
S-2 [0,18]	6,47 (0,18)	6,96 (0,11)	1,61 (0,02)	0,02 (0,001)	5,32 (0,15)	4,32 (0,07)	7,98 (0,08)	0,01 (0,001)	61,64 (1,74)	4,28 (0,07)	16,45 (0,17)	0,31 (0,02)	24,48 (0,69)	5,19 (0,08)	8,68 (0,09)	0,11 (0,01)
S-3 [0,55]	51,84 (1,46)	40,16 (0,65)	174,85 (1,82)	1,24 (0,07)	60,20 (1,70)	19,48 (0,31)	90,30 (0,94)	0,38 (0,02)	37,01 (1,04)	14,15 (0,23)	166,20 (1,73)	1,54 (0,09)	49,68 (1,40)	24,60 (0,40)	143,78 (1,50)	1,06 (0,06)
S-4 [1,7]	153,00 (4,32)	225,28 (3,63)	56,19 (0,59)	0,13 (0,01)	27,16 (0,77)	113,05 (1,82)	40,74 (0,42)	0,02 (0,001)	58,12 (1,64)	141,78 (2,29)	36,53 (0,38)	0,01 (0,00)	79,43 (2,24)	160,04 (2,58)	44,49 (0,46)	0,05 (0,003)
S-5 [4,9]	74,86 (2,11)	35,89 (0,58)	14,62 (0,15)	0,08 (0,004)	5,35 (0,15)	19,60 (0,32)	8,03 (0,08)	0,11 (0,01)	45,72 (1,29)	26,56 (0,43)	8,19 (0,09)	0,05 (0,003)	41,98 (1,18)	27,35 (0,44)	10,28 (0,11)	0,08 (0,004)
S-6 [14,9]	20,79 (0,59)	1,39 (0,02)	4,32 (0,04)	0,03 (0,002)	0,90 (0,03)	1,61 (0,03)	1,35 (0,01)	0,23 (0,01)	5,45 (0,15)	4,73 (0,08)	3,80 (0,01)	0,18 (0,003)	9,05 (0,26)	2,58 (0,04)	3,16 (0,03)	0,15 (0,01)
<b>Total</b>	<b>319,09 (9,00)</b>	<b>314,51 (5,07)</b>	<b>279,79 (2,91)</b>	<b>1,68 (0,09)</b>	<b>112,05 (3,16)</b>	<b>163,04 (2,63)</b>	<b>168,08 (1,75)</b>	<b>0,753 (0,04)</b>	<b>222,82 (6,29)</b>	<b>194,51 (3,14)</b>	<b>258,25 (2,69)</b>	<b>2,11 (0,12)</b>	<b>217,99 (6,15)</b>	<b>224,02 (3,61)</b>	<b>235,37 (2,45)</b>	<b>1,514 (0,08)</b>

Fonte: Autora (2012)

**Tabela 36** - Concentração  $\text{ng m}^{-3}$  ( $\text{nmol m}^{-3}$ ), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área de soja – época seca

Data	Pós-colheita 07-08/05/11				Pós-colheita 08-09/05/11				Pós-colheita 09-10/05/11				Média do Período			
	Estg. [ $\mu\text{m}$ ]	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
S-1 [0,06]	9,05 (0,26)	6,70 (0,11)	164,09 (1,52)	0,02 (0,001)	0,27 (0,01)	4,64 (0,07)	175,38 (1,83)	3,07 (0,17)	4,99 (0,14)	3,20 (0,05)	99,30 (1,03)	1,84 (0,10)	4,77 (0,13)	4,84 (0,08)	140,26 (1,46)	1,64 (0,09)
S-2 [0,18]	7,86 (0,22)	4,32 (0,07)	4,60 (0,05)	2,11 (0,012)	1,01 (0,03)	3,83 (0,06)	7,02 (0,07)	2,22 (0,012)	54,24 (1,53)	4,56 (0,07)	9,64 (0,10)	0,30 (0,02)	21,04 (0,59)	4,24 (0,07)	7,09 (0,07)	1,54 (0,09)
S-3 [0,55]	27,56 (0,78)	30,19 (0,49)	681,05 (7,09)	0,31 (0,02)	4,36 (0,12)	64,59 (1,04)	63,04 (0,66)	11,52 (0,64)	26,05 (0,73)	5,19 (0,08)	50,38 (0,52)	8,46 (0,47)	19,32 (0,55)	33,33 (0,54)	264,82 (2,76)	6,76 (0,38)
S-4 [1,7]	47,42 (1,34)	184,32 (2,97)	78,88 (0,82)	0,004 (0,00)	52,92 (1,49)	310,50 (5,01)	52,60 (0,55)	0,05 (0,003)	114,48 (3,23)	236,44 (3,81)	82,41 (0,86)	0,02 (0,001)	71,61 (2,02)	243,75 (3,93)	71,30 (0,74)	0,03 (0,001)
S-5 [4,9]	38,55 (1,09)	70,57 (1,14)	15,39 (0,16)	0,03 (0,002)	42,96 (1,21)	95,65 (1,54)	13,10 (0,14)	0,19 (0,01)	51,73 (1,46)	47,91 (0,77)	10,47 (0,11)	0,03 (0,002)	44,41 (1,25)	71,38 (1,15)	12,98 (0,14)	0,09 (0,005)
S-6 [14,9]	38,71 (1,09)	6,41 (0,10)	17,60 (0,18)	0,42 (0,02)	1,98 (0,06)	3,30 (0,05)	17,39 (0,18)	0,29 (0,02)	10,51 (0,30)	3,84 (0,06)	14,86 (0,15)	0,005 (0,00)	17,07 (0,48)	4,52 (0,07)	16,62 (0,17)	0,24 (0,01)
<b>Total</b>	<b>169,15</b> <b>(4,77)</b>	<b>302,51</b> <b>(4,88)</b>	<b>943,61</b> <b>(9,83)</b>	<b>2,89</b> <b>(0,16)</b>	<b>103,50</b> <b>(2,92)</b>	<b>482,51</b> <b>(7,78)</b>	<b>328,53</b> <b>(3,42)</b>	<b>17,35</b> <b>(0,96)</b>	<b>261,99</b> <b>(7,39)</b>	<b>301,14</b> <b>(4,86)</b>	<b>267,06</b> <b>(2,78)</b>	<b>10,66</b> <b>(0,59)</b>	<b>178,22</b> <b>(5,03)</b>	<b>362,06</b> <b>(5,84)</b>	<b>513,07</b> <b>(5,34)</b>	<b>10,30</b> <b>(0,57)</b>

Fonte: Autora (2012)

**Tabela 37** - Concentração ng m<sup>-3</sup> (nmol m<sup>-3</sup>), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área natural - época seca

Data	Cerrado 06-07/05/11				Cerrado 07-08/05/11				Cerrado 08-09/05/11				Média do Período			
	Estg. [µm]	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
S-1 [0,06]	24,71 (0,70)	2,17 (0,03)	31,76 (0,33)	0,02 (0,00)	13,12 (0,37)	3,80 (0,06)	10,51 (0,11)	0,10 (0,01)	6,39 (0,18)	18,80 (0,30)	23,98 (0,25)	0,11 (0,01)	14,74 (0,42)	8,26 (0,13)	22,09 (0,23)	0,07 (0,004)
S-2 [0,18]	9,54 (0,27)	5,40 (0,09)	31,87 (0,33)	0,04 (0,00)	5,32 (0,15)	2,78 (0,04)	47,93 (0,50)	0,15 (0,01)	10,30 (0,29)	25,99 (0,42)	2,18 (0,02)	0,28 (0,02)	8,39 (0,24)	11,39 (0,18)	27,33 (0,28)	0,16 (0,01)
S-3 [0,55]	35,12 (0,99)	17,01 (0,27)	0,85 (0,01)	0,27 (0,02)	60,20 (1,70)	43,19 (0,70)	25,08 (0,26)	0,07 (0,00)	6,09 (0,17)	26,05 (0,42)	1,42 (0,01)	0,05 (0,03)	33,80 (0,95)	28,75 (0,46)	9,12 (0,09)	0,13 (0,01)
S-4 [1,7]	42,01 (1,18)	26,10 (0,42)	16,35 (0,17)	0,05 (0,00)	27,16 (0,77)	81,88 (1,32)	16,75 (0,17)	0,19 (0,01)	1,85 (0,05)	4,27 (0,07)	9,06 (0,09)	0,01 (0,00)	23,67 (0,67)	37,41 (0,60)	14,06 (0,15)	0,08 (0,004)
S-5 [4,9]	33,50 (0,95)	13,35 (0,22)	1,72 (0,02)	0,03 (0,00)	5,35 (0,15)	7,74 (0,12)	2,47 (0,03)	0,51 (0,03)	0,99 (0,03)	5,29 (0,09)	12,98 (0,14)	0,03 (0,002)	13,28 (0,37)	8,79 (0,14)	5,72 (0,06)	0,19 (0,01)
S-6 [14,9]	44,60 (1,26)	10,62 (0,17)	17,70 (0,18)	0,30 (0,02)	0,90 (0,03)	4,86 (0,08)	2,73 (0,03)	0,005 (0,00)	6,86 (0,19)	24,65 (0,40)	5,90 (0,06)	0,003 (0,00)	17,45 (0,49)	13,38 (0,22)	8,77 (0,09)	0,10 (0,01)
<b>Total</b>	<b>189,49</b> <b>(5,32)</b>	<b>74,64</b> <b>(1,20)</b>	<b>100,26</b> <b>(1,04)</b>	<b>0,71</b> <b>(0,04)</b>	<b>112,05</b> <b>(3,16)</b>	<b>144,26</b> <b>(2,33)</b>	<b>105,47</b> <b>(1,10)</b>	<b>1,02</b> <b>(0,06)</b>	<b>32,49</b> <b>(0,92)</b>	<b>105,04</b> <b>(1,69)</b>	<b>55,52</b> <b>(0,58)</b>	<b>0,480</b> <b>(0,03)</b>	<b>111,34</b> <b>(3,14)</b>	<b>107,98</b> <b>(1,74)</b>	<b>87,08</b> <b>(0,91)</b>	<b>0,737</b> <b>(0,04)</b>

Fonte: Autora (2012)

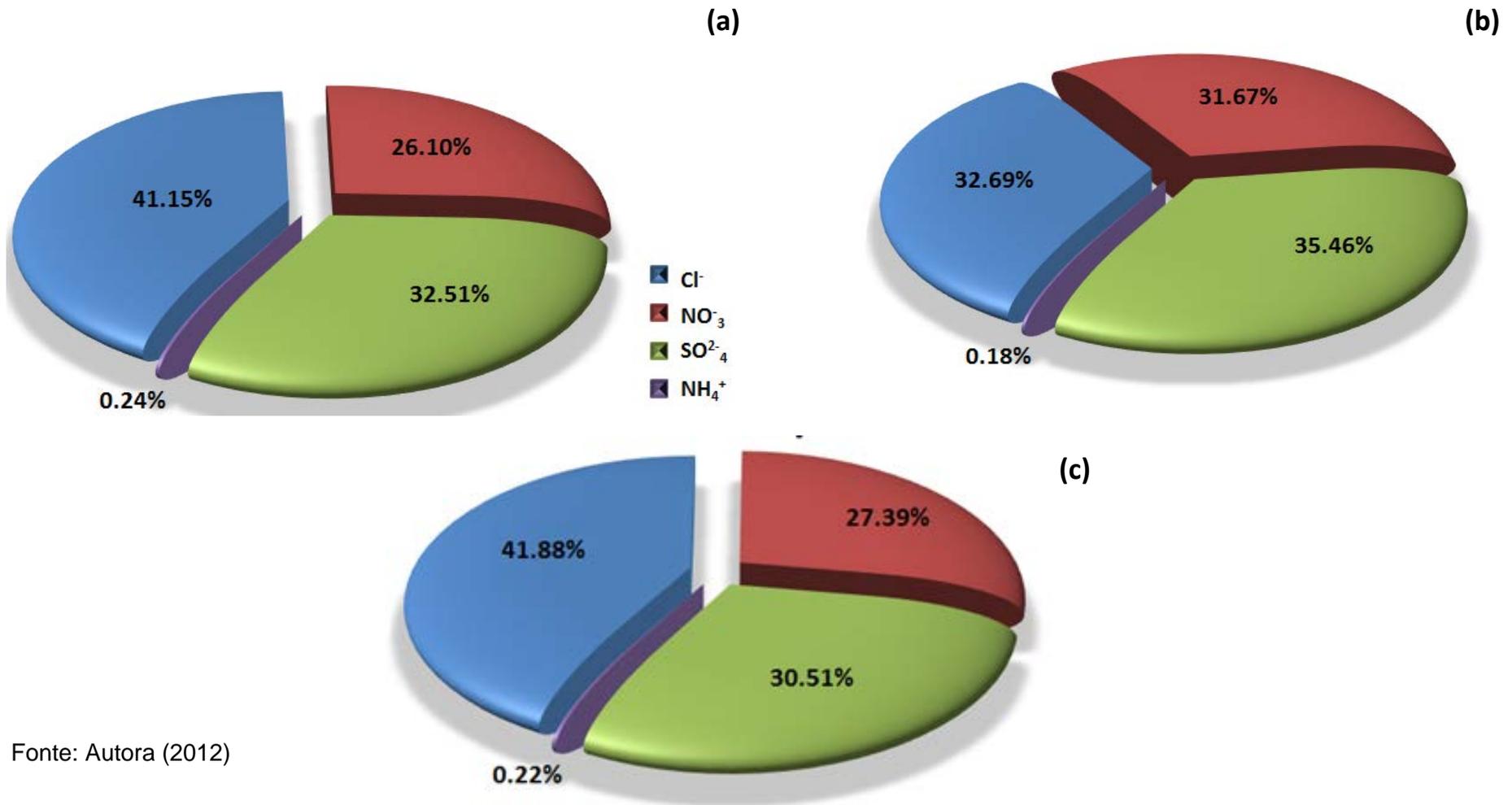
**Tabela 38** - Concentração  $\text{ng m}^{-3}$  ( $\text{nmol m}^{-3}$ ), de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Área natural - época de chuva

Data	Cerrado 18-19/01/12				Cerrado 19-20/01/12				Cerrado 20-21/01/12				Cerrado 21-22/01/12			
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S-1 [0,06]	18,72 (0,53)	4,66 (0,08)	85,39 (0,89)	0,45 (0,03)	4,68 (0,13)	4,07 (0,07)	11,24 (0,12)	0,15 (0,01)	164,10 (4,63)	46,49 (0,75)	113,48 (1,18)	0,91 (0,05)	41,48 (1,17)	14,02 (0,23)	103,94 (1,08)	0,69 (0,04)
S-2 [0,18]	37,19 (1,05)	24,81 (0,40)	560,23 (5,84)	3,24 (0,18)	3,11 (0,09)	2,97 (0,05)	51,22 (0,53)	5,05 (0,028)	52,94 (1,49)	20,20 (0,33)	587,95 (6,12)	3,94 (0,22)	70,50 (1,99)	25,09 (0,40)	460,31 (4,79)	3,68 (0,20)
S-3 [0,55]	21,77 (0,61)	18,94 (0,31)	356,70 (3,72)	1,01 (0,06)	9,21 (0,26)	46,16 (0,74)	26,81 (0,28)	3,18 (0,18)	83,54 (2,36)	4,13 (0,07)	12,72 (0,13)	0,76 (0,04)	104,49 (2,95)	32,37 (0,52)	215,72 (2,25)	1,00 (0,06)
S-4 [1,7]	156,25 (4,41)	240,86 (3,88)	102,00 (1,06)	0,04 (0,002)	22,68 (0,64)	87,51 (1,41)	17,90 (0,19)	0,14 (0,01)	327,34 (9,23)	425,04 (6,86)	186,11 (1,94)	0,87 (0,05)	51,67 (1,46)	316,98 (5,11)	77,62 (0,81)	0,13 (0,01)
S-5 [4,9]	87,29 (2,46)	44,76 (0,72)	32,54 (0,34)	0,004 (0,000)	7,94 (0,22)	8,28 (0,13)	2,64 (0,03)	0,47 (0,03)	227,98 (6,43)	164,98 (2,66)	82,47 (0,86)	0,02 (0,001)	60,35 (1,70)	81,04 (1,31)	68,30 (0,71)	0,22 (0,01)
S-6 [14,9]	165,75 (4,68)	33,34 (0,54)	28,30 (0,29)	0,05 (0,003)	3,41 (0,10)	5,19 (0,08)	2,92 (0,03)	0,01 (0,00)	120,29 (3,39)	98,31 (1,59)	47,19 (0,49)	0,06 (0,003)	50,00 (1,41)	21,86 (0,35)	59,52 (0,62)	0,02 (0,001)
<b>Total</b>	<b>486,96</b> <b>(13,74)</b>	<b>367,38</b> <b>(5,93)</b>	<b>1165,17</b> <b>(12,14)</b>	<b>4,798</b> <b>(0,27)</b>	<b>51,03</b> <b>(1,44)</b>	<b>154,18</b> <b>(2,49)</b>	<b>112,73</b> <b>(1,17)</b>	<b>8,99</b> <b>(0,50)</b>	<b>976,19</b> <b>(27,54)</b>	<b>759,14</b> <b>(12,24)</b>	<b>1029,93</b> <b>(10,73)</b>	<b>6,56</b> <b>(0,36)</b>	<b>378,49</b> <b>(10,68)</b>	<b>491,36</b> <b>(7,93)</b>	<b>985,41</b> <b>(10,26)</b>	<b>5,74</b> <b>(0,32)</b>

Data	Média do Período			
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S-1 [0,06]	57,24 (1,61)	17,31 (0,28)	78,51 (0,82)	0,55 (0,03)
S-2 [0,18]	40,94 (1,15)	18,27 (0,29)	414,93 (4,32)	3,98 (0,22)
S-3 [0,55]	54,75 (1,54)	25,40 (0,41)	152,99 (1,59)	1,49 (0,08)
S-4 [1,7]	139,48 (3,93)	267,60 (4,32)	95,91 (1,00)	0,29 (0,02)
S-5 [4,9]	95,89 (2,70)	74,76 (1,21)	46,49 (0,48)	0,18 (0,01)
S-6 [14,9]	84,86 (2,39)	39,68 (0,64)	34,48 (0,36)	0,03 (0,002)
<b>Total</b>	<b>473,17</b> <b>(13,35)</b>	<b>443,01</b> <b>(7,15)</b>	<b>823,31</b> <b>(8,58)</b>	<b>6,52</b> <b>(0,36)</b>

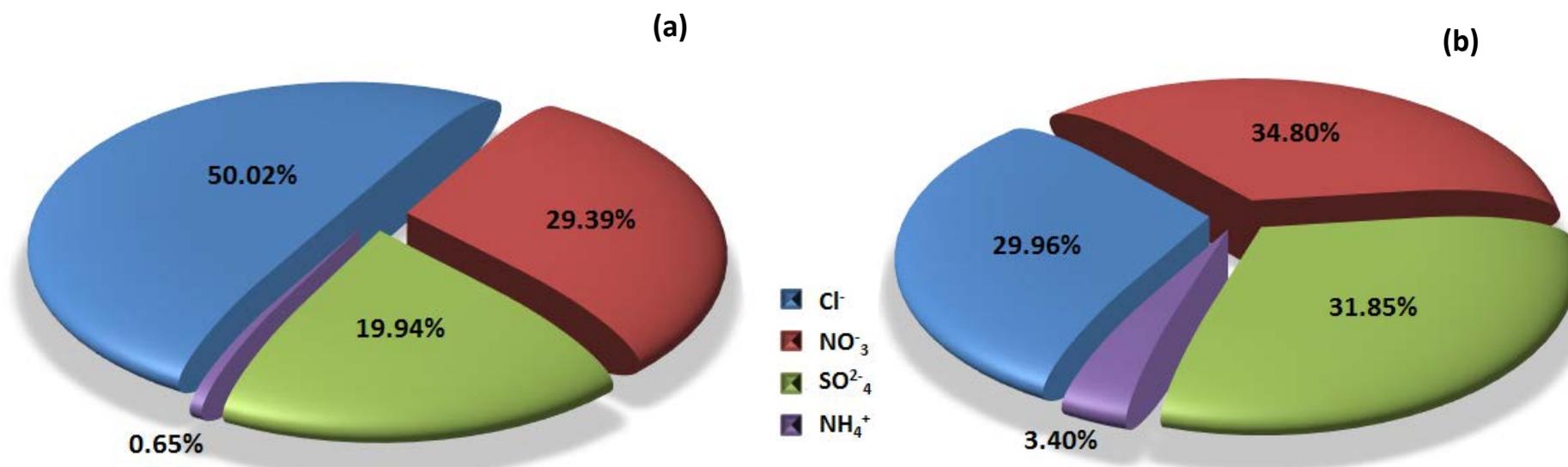
Fonte: Autora (2012)

**Figura 76** - Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano. Área de soja - época de chuva: (a) área agrícola sem intervenção, (b) fertilização e (c) pós-fertilização



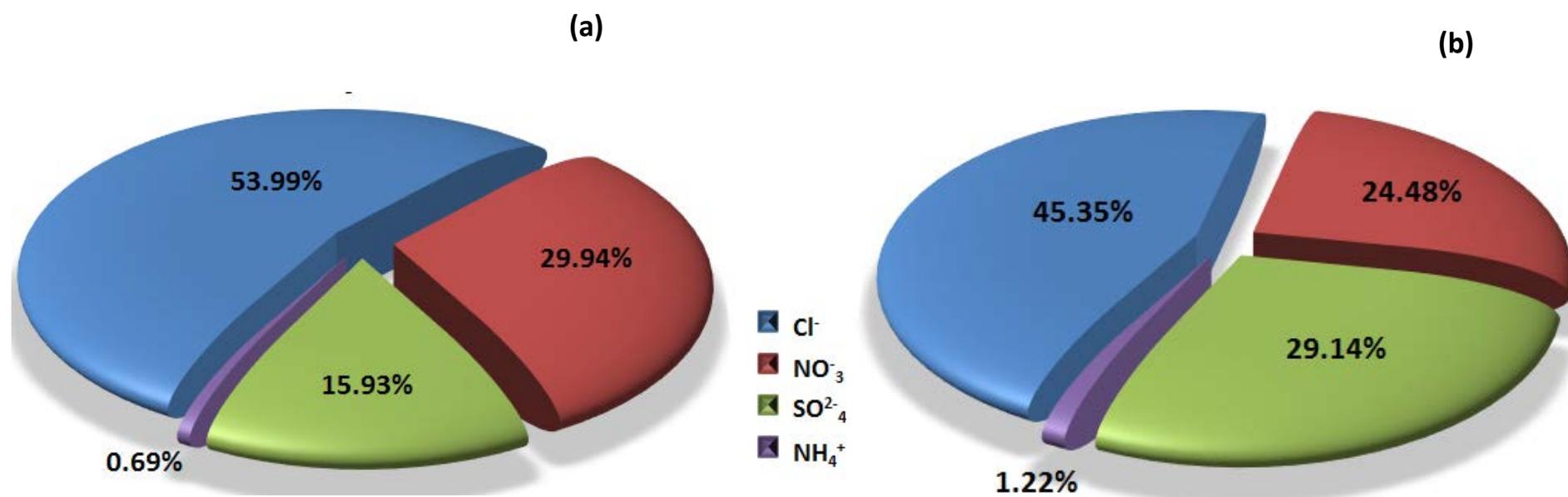
Fonte: Autora (2012)

**Figura 77** - Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano. Área de soja - época seca: (a) pré-colheita, (b) pós-colheita



Fonte: Autora (2012)

**Figura 78** - Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano. Área natural: (a) época seca (b) época de chuva.



Fonte: Autora (2012)

#### 4.4.1 Cloreto

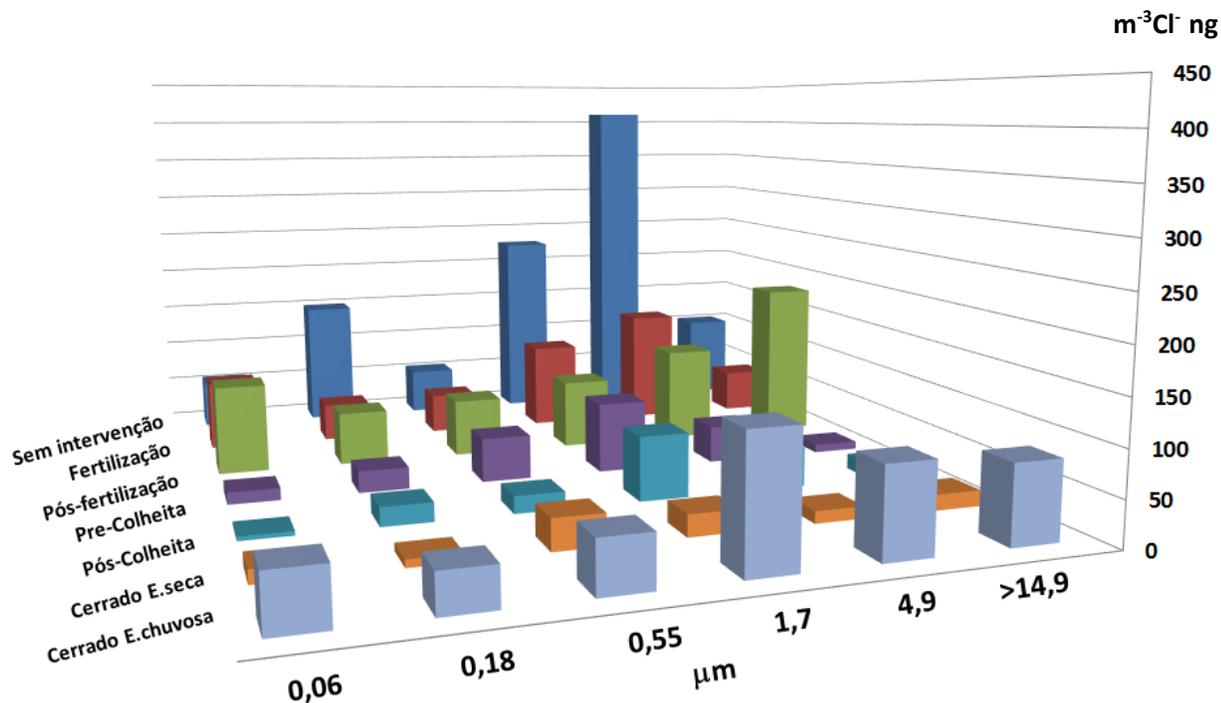
Como se observa nas Tabelas 34 a 36, a concentração média de cloreto se encontra na faixa de 178,22 a 668,75 ng m<sup>-3</sup> na área de soja. O percentual máximo se encontra na época seca com 50,02% antes de realizada a colheita (figuras 76 e 77). Na área de cerrado nativo, o cloreto se encontra na faixa de 111,34 a 473,17 ng m<sup>-3</sup> (tabelas 37 e 38) com maior percentual durante a época seca 53,99% (Figura 78).

A concentração média de cloreto é mais alta na área natural, durante a época de chuva, sendo 1,4 vezes maior do que na área de soja na mesma época; 6 vezes maior do que área natural em época seca; e entre 4.5-5.5 vezes maior do que a área de soja em época seca.

O cloreto se distribui bimodalmente, encontrando-se como partículas finas e contribuindo, também, para a moda grossa do aerossol atmosférico com partículas entre 5 e 14,9 µm. O maior nível em partículas de diâmetro de 5 µm se encontrou na época de chuva na área agrícola sem intervenção (410,34 ng m<sup>-3</sup>) e na área agrícola pós-fertilização, com partículas de diâmetro >1,7 µm (182,3 ng m<sup>-3</sup>) (Figura 79). A distribuição das partículas se encontrou principalmente na moda fina durante a época seca em soja (71,6%) e em área natural (72,40%), seguida pela época de chuva em soja (52,5%) e em área natural (61,8%).

Este efeito pode ser o resultado da deposição das partículas maiores durante a trajetória das massas de ar costeiras, mas - como não foi possível determinar a concentração de sódio como elemento de referência - não se pode estabelecer se a composição do aerossol tem influência marinha. No entanto, a área de estudo se encontra aproximadamente a 797 km do mar, pelo qual a influência de fonte marinha poderia ser baixa e a composição do aerossol poderia ser afetada principalmente por fontes terrestres locais. Portanto, seria indispensável determinar a concentração de um elemento de referência como Al, Si, Fe ou Mg que permitisse estabelecer se o solo é a fonte de composição deste aerossol.

**Figura 79** - Distribuição de tamanho do cloreto no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano



Fonte: Autora (2012)

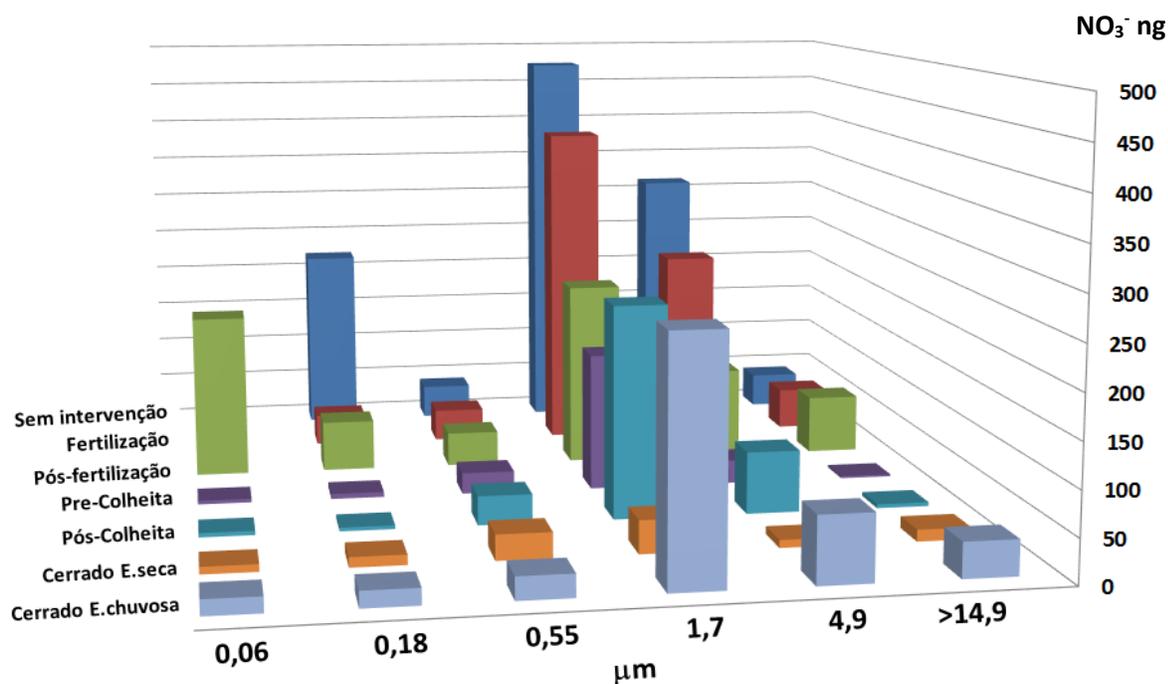
#### 4.4.2 Nitrato

A concentração média de nitrato se encontra na faixa de 224,02 a 819,19 ng m<sup>-3</sup> na área de soja (tabela 34 a 36). O percentual máximo se encontra na época seca com 34,80% pós-colheita (figura 77). Na área de cerrado nativo, o nitrato se encontra na faixa de 107,98 a 443,01 ng m<sup>-3</sup> com maior percentual durante a época seca 29,94% (tabela 37 e 38; Figura 78).

A concentração média de nitrato é mais alta na área de soja durante a época de chuva, sendo 1,85 vezes maior do que na área natural na mesma época; 7,6 vezes maior do que a área natural em época seca; e entre 2,3-3,7 vezes maior do que a área de soja em época seca.

O nitrato apresenta distribuição de tamanho de partícula semelhante com um máximo entre 1,7 e 5,0 $\mu\text{m}$ . O maior nível de partículas de diâmetro de 1,7 $\mu\text{m}$  se encontrou na época de chuva, na área agrícola, sem intervenção (475,57  $\text{ngm}^{-3}$ ), e de 5,0 $\mu\text{m}$  na mesma área e período (313,79  $\text{ngm}^{-3}$ ) (Figura 80). A distribuição das partículas se encontrou principalmente na moda fina, durante a época seca em soja (81,9%) e em área natural (79,5%), seguida pela época de chuva em soja (68,7%) e em área natural (74,2%).

**Figura 80** - Distribuição de tamanho do Nitrato no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano



Fonte: Autora (2012)

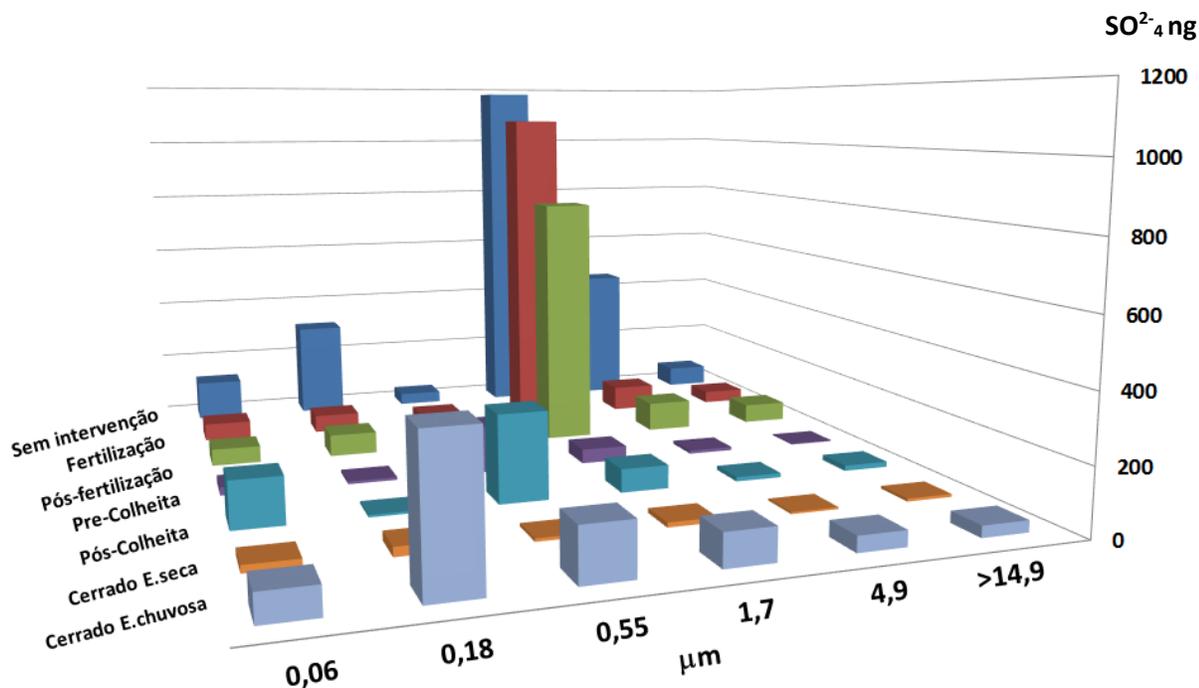
#### 4.4.3 Sulfato

Como se observa nas tabelas 34 a 36, a concentração média de sulfato se encontra na faixa de 235,37 a 1472,12  $\text{ng m}^{-3}$  na área de soja. O percentual máximo se encontra na época de chuva com aporte de 35,46% no período de semeadura (Figura 76). No cerrado nativo, o sulfato se encontra na faixa de 87,08 a 823,31  $\text{ng m}^{-3}$  (tabelas 37 e 38), com maior aporte durante a época de chuva 29,14% (Figura 78).

A concentração média de sulfato é maior na área natural, na época de chuva, sendo 9,4 vezes maior do que na área natural em época seca; e entre 1,6-3,5 vezes maior do que a área de soja em época seca. Entretanto, a concentração de sulfato é 1,8 vezes maior na época de chuva na área de soja.

O sulfato se distribui principalmente na moda fina durante a época seca, em soja (94,2%) e em área natural (90,2%), seguido pela época de chuva na área natural (83,4%) e em soja (82,8%). As partículas de 1,7 $\mu\text{m}$  de diâmetro apresentaram os níveis mais altos na época de chuva, na área agrícola, sem intervenção (177,85 ng m<sup>-3</sup>), no período de semeadura e fertilização (1077,93 ng m<sup>-3</sup>) e pós-fertilização (799,39 ng m<sup>-3</sup>) (Figura 81). A moda fina indica transformação gás-partícula, originada de emissões naturais de compostos reduzidos de enxofre, como DMS ou sulfeto de hidrogênio, mas também de fontes antropogênicas, devido, principalmente, à emissão de SO<sub>2</sub> pela queima de combustíveis fósseis.

**Figura 81** - Distribuição de tamanho do Sulfato no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano



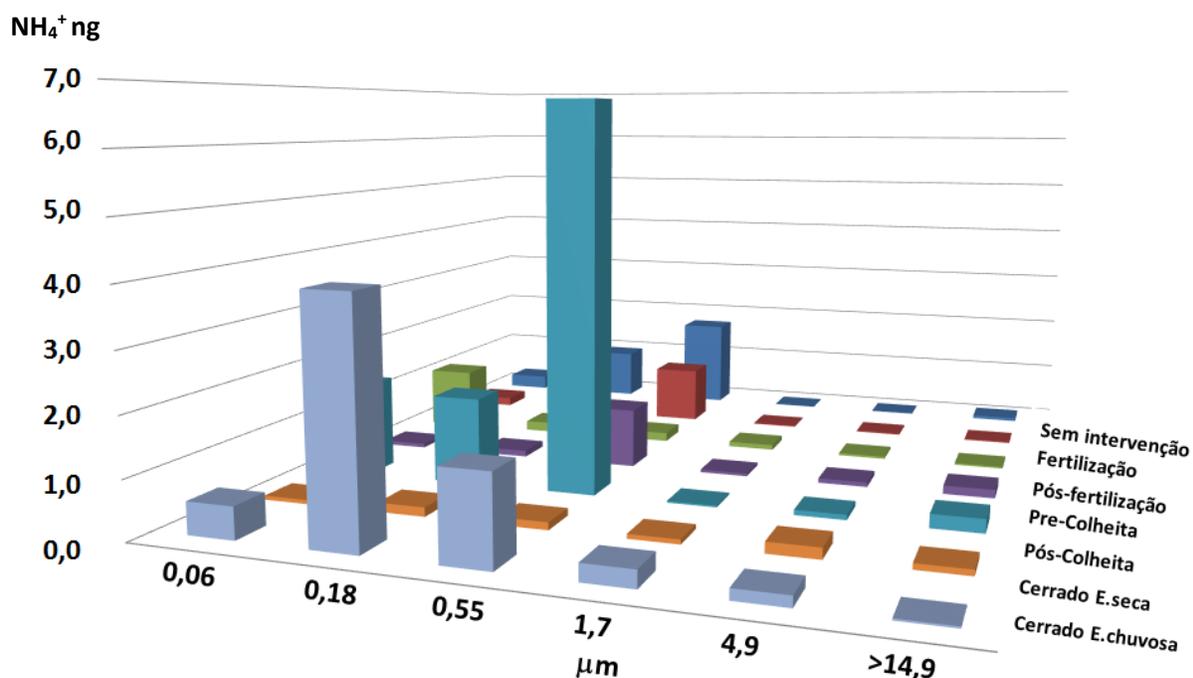
Fonte: Autora (2012)

#### 4.4.4 Amônio

A concentração média do íon amônio se encontra na faixa de 1,51 a 10,30  $\text{ngm}^{-3}$  na área de soja (tabela 34 e 36). O percentual máximo se encontra na época seca com aporte de 3,40% no período de pós-colheita (figura 77). No cerrado nativo, o amônio se encontra na faixa de 0,737 a 6,52  $\text{ng m}^{-3}$  (tabela 37 e 38), com maior aporte durante a época de chuva 1,22% (Figura 78).

A concentração média de amônio é maior na área natural durante a época de chuva, sendo 3,4 vezes maior do que na soja na mesma época e 3,4 vezes maior que a soja na época seca (pré-colheita).

**Figura 82.** Distribuição de tamanho do Amônio no Material Particulado Atmosférico no Cerrado Baiano



Fonte: Autora (2012)

O amônio apresenta distribuição de tamanho de partícula principalmente na moda fina durante a época de chuva em soja (96,9%) e em área natural (96,8%), seguido pela soja em época seca (95,3%) e a área natural (60,3%). As partículas de

0,55 $\mu\text{m}$  de diâmetro apresentaram os níveis mais altos na época de seca no período de pós-colheita na soja (6,76 ng m<sup>-3</sup>) (Figura 82). A distribuição exclusiva na moda fina indica que a amônia no material particulado em suspensão se origina da transformação gás-partícula (por exemplo de NH<sub>3</sub> com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e reações em fase gasosa (HCl e HNO<sub>3</sub> com NH<sub>3</sub>).

Na Figura 83, observa-se a comparação de medidas de íons inorgânicos em diferentes áreas no mundo, constatando-se que as áreas agrícola e urbana são fonte importante para o íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

**Tabela 40.** Valores médios ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos principais íons inorgânicos no aerossol atmosférico em vários locais no mundo

Área	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Dp	Referência
<b>Área de Floresta</b>						
Luis Eduardo Magalhães Cerrado (Brasil)	3,14*10 <sup>-3 a</sup>	1,74*10 <sup>-3 a</sup>	8,95*10 <sup>-4 a</sup>	4,33*10 <sup>-5 a</sup>		Este trabalho
	1,33*10 <sup>-2 b</sup>	7,15*10 <sup>-3 b</sup>	8,58*10 <sup>-3 b</sup>	3,63*10 <sup>-4 b</sup>		
Aspvreten (Suécia)	--	0.3	1.4	0.3		Zappoli et al, 1999
K-puszta (Hungria)	--	1.9	7.6	2.5		
<b>Área Agrícola</b>						
Brush Colorado (USA)	--	6.0	--	31		Benedict et al, 2013
Luis Eduardo Magalhães (Brasil)	5,59*10 <sup>-3 a</sup>	4,73*10 <sup>-3 a</sup>	3,90*10 <sup>-3 a</sup>	3,27 *10 <sup>-3 a</sup>		Este trabalho
	0,03 <sup>b</sup>	0,01 <sup>b</sup>	0,02 <sup>b</sup>	1,1x10 <sup>-4 b</sup>		
Londrina (Brasil)	0,05-0,15	0,11-0,26	0,01-0,03	--	PM 10	Freitas e Solci, 2009
Chaumont (Suiça)	0,061	0,0008	0,0020	0,008	PM 2,5	Hueglin et al, 2005
Agra (Índia)	0,32	1,1	1,2	1,6	Average	Parmar et al, 2001
Calexico (USA)	1.19	2.25	2.75	1.12		Chow et al, 2000
Mexicali (Mexico)	3.48	2.69	4.4	1.58		
Vale do Rio Pó (Italia)	--	6.3	7.7	3.7		Zappoli et al, 1999
(Canada) Egbert	--	0,74	3,84	1,51		Brook et al, 1997
Kejimkujik	--	0,12	2,01	0,45		
Sutton	--	0,18	3,17	0,95		
CEPLAC-BA (Brasil)	0,261-6,53	<0,0531-1,004	0,114-1,83	<0,00245- 0,311	MPT	Campos, 1995
Pedra do Cavalo –BA (Brasil)	1,50-1,54	0,652-0,717	0,896-1,15	0,110-0,223		
<b>Área Remota</b>						
Alemanha-Holanda Parque Natural Área de pântano	--	16,13-67,74	--	55,6-316,6		Hurkcuck, 2014
Montanhas Rocosas Colorado (USA)	--	2.0	--	18		Benedict et al, 2013
<b>Área Urbana</b>						
São Francisco do Conde – BA (Brasil)	0,0124- 0,3766	0,00118-0,3356	0,00812-0,340	0,00683- 0,0708	MPT	Miranda, 2011
Alemanha (Duisburg)	1,3	6,0	5,30	2,80		Putaud et al, 2010
Inglaterra (Dunde)	0,43	1,50	8,90	2,60	PM 10	
Italia (Bologna)	1,30	9,40	4,80	4,20		

Spain (Barcelona)	3,90	3,90	4,90	2,10		
Londrina - PA (Brasil)	0,04-0,29	0,09-0,28	0,18-0,33	--	PM 10	Freitas e Solci, 2009
Chillán (Chile)	0.30 <sup>a</sup>	6.42 <sup>a</sup>	1.76 <sup>a</sup>	3.11 <sup>a</sup>		Celis et al, 2004
	0.23 <sup>b</sup>	11.32 <sup>b</sup>	6.67 <sup>b</sup>	7.96 <sup>b</sup>		
Seoul (Coréia)	2.31	15.66	11.83	6.32		Kanga et al, 2004
Nanjing (China)	1.08	7.46	16.34	9.49		Wang et al, 2003
Hong Kong	0,43	1,5	8,9	2,6		Pathak et al, 2003
Taichung (Taiwan)	0.62	1.18	5.26	3.51		Fang et al, 1999
Los Angeles (USA)	0.1	3.10	4,10	1.60		Christoforou et al, 2000
(Canada) Hamilton		1,05	6,81	2,52		Brook et al, 1997
Windsor		0,99	5,18	1,98		
Halifax		0,06	3,65	0,49		
Montreal		0,62	3,45	0,18		
Saint John		0,12	3,26	0,59		
Toronto		1,42	4,99	2,16		
Rio Vermelho-BA (Brasil)	1,8-7,8	0,12-0,79	0,83-3,1	---		

#### Área Industrial

Candeias – BA (Brasil)	0,0262-0,5760	0,0121-0,130	0,0174-0,391	0,00022-0,09670		
Lam. Do Passé-BA (Brasil)	0,0171-0,8821	0,00062-0,290	0,0362-0,263	0,00090-0,0554	MPT	Miranda, 2011
Madre de Deus – BA (Brasil)	0,0189-0,4801	0-0,313	0,0119-0,540	0-0,0978		
Huelva (Espanña)	0.4	0.5	3.6	1.3		Alastuey et al, 2008
Bobadela (Portugal)	0.0006	0.002	0.007	0.0013		Almeida et al, 2005
Brisbane (Australia)	0.15	0.18	0.79	--		Chan et al, 1999C
Lamarão do Passé-BA (Brasil)	0,49-5,1	0,12-1,4	0,75-4,6	--		Tavares T. et al, 1993
CIBEB –BA	<1,36-2,69	<0,135 - <1,416	0,852-1,55	0,108-0,335	MPT	Campos, 1995
S.Sebastião do Passé - BA	1,29-1,48	0,248-0,542	0,467-1,01	0,0339-0,120		

(a) Época seca/ verão

(b) Época chuvosa / inverno

Fonte: Autora (2012)



## 4.5 CONCLUSÕES

1. Os íons mais abundantes no material particulado na região da área de soja foram  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , na época de chuva, e  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , na época seca. No caso da área natural, os íons mais abundantes foram  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  nas duas épocas.

2. O íon menos abundante foi  $\text{NH}_4^+$ , principalmente na época de chuva nas duas áreas, soja e área natural.

3. A concentração média dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  foi maior na área de soja durante a época de chuva quando comparada com a época seca e com a área natural do Cerrado nas duas épocas.

4. Os níveis dos íons no material particulado atmosférico na área natural do Cerrado foram inferiores aos encontrados em áreas de floresta em outras partes do mundo.

5. Os níveis dos íons no material particulado atmosférico na área de soja durante a época de chuva foram similares ao reportado em áreas rurais em outras partes do mundo.

6. A distribuição de  $\text{Cl}^-$  no material particulado atmosférico do Cerrado baiano concentrou-se na moda fina (52,5 a 72,4%), o que poderia estar afetado principalmente por fontes terrestres locais.

7. A distribuição de  $\text{NO}_3^-$  no material particulado atmosférico do Cerrado baiano foi unimodal concentrado na moda fina (68,7% a 74,2%).

8. A distribuição de tamanho de partícula de  $\text{SO}_4^{2-}$  se encontrou principalmente na moda fina (82,8 a 94,2%)

9. A amônia apresentou distribuição de tamanho de partícula principalmente na moda fina (60,3 a 96,8%)

## DISCUSSÃO

Existe uma nova demanda por medidas de espécies nitrogenadas em florestas tropicas e áreas agrícolas para melhor entendimento do ciclo do nitrogênio, relacionado estreitamente com o ciclo do carbono. Deve-se considerar que as condições restritas destas áreas, afastadas de centros urbanos, são um fator limitante para realizar as medidas por longos periodos de tempo em diferentes épocas do ano.

Na medida comparativa dos fluxos de  $N_2O$  em área de cerrado nativa e área de plantação de soja, considerando o sistema de plantio direto, as variações diurnas e as diferenças entre linha e entrelinha, os fluxos e as emissões anuais de  $N_2O$  no Cerrado natural foram maiores do que os encontrados em soja.

Por outro lado, o uso de sementes de soja inoculada com estirpes de rizóbio, combinado com a técnica de plantio direto, afeta positivamente na diminuição de emissões de  $N_2O$ , sem necessidade de utilizar fertilizantes nitrogenados.

Estes resultados sugerem que os nódulos de soja podem sequestrar o  $N_2O$  do solo e, portanto, minimizar as emissões do gás para a atmosfera. Isto leva à transformação de  $N_2O$  a  $N_2$ , o que minimiza os efeitos poluidores. Por isso, a inoculação - que foi originalmente desenvolvida para promover a fixação de Nitrogênio - agora pode ser vista como uma alternativa para gerar sumidouros de  $N_2O$  com o uso de cepas de *Rhizobium* adequadas.

Embora as maiores preocupações do possível prejuízo para as mudanças climáticas, decorrentes da substituição de floresta do cerrado por plantações de oleaginosas, recaíssem sobre as emissões de  $N_2O$ , tal fato não foi observado. Encontrou-se uma redução do  $N_2O$ , mas um aumento do fluxo anual de  $CO_2$  por essa substituição. Como a ordem de magnitude do fluxo de  $CO_2$  é três vezes maior do que o  $N_2O$ , esse aumento mais do que supera a capacidade de redução da temperatura da atmosfera causada pelo baixo fluxo de  $N_2O$ .

A absorção de radiação infravermelha em alguns gases efeito estufa varia linearmente de acordo com a sua abundância, embora alguns gases importantes, como o CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, não apresentem este comportamento linear. Para esses gases, a força radiativa relativa depende da abundância e conseqüentemente do cenário adotado.

Uma vez que o potencial de aquecimento global para cada gás é comparado com o CO<sub>2</sub>, o qual não é linear, todos os potenciais são afetados. Nas concentrações atuais, a relação entre a concentração e a força radiativa não é mais linear para CO<sub>2</sub>. Enquanto o aumento de CO<sub>2</sub> tem menor efeito sobre a absorção radiativa à medida que a concentração em ppm aumenta, outros gases com maior potencial de aquecimento - como o CH<sub>4</sub> e o N<sub>2</sub>O - têm diferentes frequências de absorção termal em relação ao CO<sub>2</sub>, assim aumentos destes gases são mais significativos (IPCC, 2013).

Os gases efeito estufa diferem-se marcadamente em relação ao tempo de residência na atmosfera uma vez emitidos. Os gases que persistem mais tempo na atmosfera são os mais importantes para a forçante radiativa que aqueles de vida curta. O tempo de vida dos gases como N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> depende grandemente da fotoquímica atmosférica, que controla a fotólise e os processos de remoção relacionados. O tempo de vida para o CO<sub>2</sub> pode ser entre 100 e 300 anos e para o N<sub>2</sub>O, 121 anos (CDIAC, 2016).

As concentrações elevadas encontradas nas pastagens durante o período seco resultaram principalmente de emissões por queima de biomassa, atividade típica deste período. A concentração do nitrogênio reativo total é aproximadamente seis vezes maior que a encontrada na época de chuva, na qual existe um efeito de lavado de compostos orgânicos nitrogenados hidrossolúveis por causa das intensas chuvas.

A concentração média de espécies nitrogenadas no Cerrado variou de 32 a 146,82 nmol Nr.m<sup>-3</sup>. A substituição da floresta original por atividades agrícolas resultou no aumento dos níveis destas espécies nitrogenadas no ar, indicando perdas nos processos de fertilização.

Os sais de amônio são o resultado da reação de  $\text{NH}_3$  com  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em todas as áreas, a reação predominante foi  $\text{NH}_3$  com  $\text{HCl}$ , seguida por  $\text{HNO}_3$ . A formação de sulfato de amônio e bissulfeto foi muito menor. As concentrações de amônia foram maiores que as de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em todas as áreas amostradas, indicando que o fator limitante para a formação de sais de amônio são os ácidos fortes.

Entre os ácidos fortes, o  $\text{HCl}$  apresenta as maiores concentrações, principalmente na plantação de soja, no ecossistema do cerrado, quando a soja é coletada e o solo não possui cobertura. A segunda maior concentração se apresentou na área de soja durante a época de chuva, quando a planta está crescendo, e na floresta com plantas de coco. Não existe uma explicação evidente dos altos níveis de  $\text{HCl}$  encontrados na área de soja pós-colheita.

No Cerrado, os níveis de amônia são mais baixos que os de  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$  no período seco e de chuva, sendo a concentração de amônia o fator limitante para a formação de sal de amônio.

Desta forma, além de contribuir para o aumento de GWP da atmosfera, a substituição de floresta de cerrado por soja gera outros malefícios ambientais. O primeiro deles é a acidificação do solo devido à presença de espécies de nitrogênio presentes na atmosfera. Espécies de nitrogênio emitidas pelo solo são transformadas quimicamente em espécies de nitrogênio atmosférico.

O segundo é a salinização dos solos, sendo este um fator crítico para a produção vegetal, devido à baixa tolerância e à salinidade de algumas plantas. Em geral, a salinização ocorre com a acumulação de espécies iônicas como cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , aumentando o potencial osmótico no solo e diminuindo o potencial hídrico das plantas.

Os demais malefícios são bem caracterizados e amplamente divulgados na literatura científica, como:

a) Nitrificação dos corpos d'água pela lixiviação do excesso de N dos fertilizantes. Esse não é o caso das plantações de soja no Brasil, uma vez que se utilizam sementes inoculadas com *Rhizobium sp.*

b) Uso de herbicidas e inseticidas. Os herbicidas glifosato e paraquat são utilizados pelos produtores de soja no Brasil para controle de plantas invasoras e com o objetivo de dessecar as plantas, antecipar e uniformizar as colheitas (EMBRAPA SOJA, 2007). Acerca da soja utilizada no Nordeste, a Embrapa e fundações parceiras desenvolveram cultivares para as mais variadas condições de produção. São cultivares com alto potencial produtivo, resistentes às principais doenças e adaptadas às condições climáticas dessas regiões. As cultivares estão agrupadas da seguinte forma: 1) convencional, 2) transgênica com tolerância ao herbicida glifosato e 3) transgênica com tolerância ao glifosato e controle de um grupo de lagartas.

Na safra 2015/2016, no Brasil, foram cultivados 31,4 milhões de hectares com soja transgênica (CELERES, 2016). Para o ano 2015, o principal agrotóxico comercializado no Brasil foi o glifosato, com vendas aproximadas de 194 mil toneladas, aparecendo na primeira colocação e representando mais de 30% das vendas nacionais. Na Bahia, mais de 10 mil toneladas foram consumidas durante este período (IBAMA 2016).

No caso especial do glifosato, parte deste herbicida é depositado no ambiente, formando complexos em água com íons metálicos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , sorção com sedimentos ou partículas suspensas em água e solo, absorção e metabolismo por plantas e biodegradação por microorganismos (PRATA, 2002). O glifosato apresenta alta capacidade de adsorção, o mecanismo mais comum é a troca de ligantes com os óxidos de ferro e alumínio e as pontes de hidrogênio formadas entre o glifosato e as substâncias húmicas presentes no solo (FENG & THOMPSON, 1990).

O glifosato reduz os micro-organismos presentes em solo cultivado com soja geneticamente resistente ao herbicida, refletindo conseqüentemente na

produtividade da cultura (ZOBIOLE et al., 2010). Busse e outros autores (2001) verificaram que ocorreu efeito tóxico no crescimento populacional e na diversidade metabólica pelo uso contínuo (9 – 13 anos) do herbicida glifosato na mesma área. A exposição ao glifosato danifica ou reduz a população de muitos animais terrestres, incluindo insetos benéficos, pássaros e minhocas (COX, 1995).

Em geral, a aplicação de agrotóxicos pode contaminar o solo e os sistemas hídricos, culminando numa degradação ambiental que teria como consequências prejuízos à saúde e alterações significativas nos ecossistemas. Uma vez utilizados na agricultura, os pesticidas podem seguir diferentes rotas no ambiente (LAABS et al., 2002). Finalmente, quando utilizados em excesso ou próximos da época de colheita, os agrotóxicos podem acarretar, ainda, riscos à saúde dos aplicadores e dos consumidores, causando intoxicações, mutações genéticas, câncer, entre outras doenças (GONSALVES, 2001).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAS, W; SHAO, M; JIN, L; LARSSENC, T; ZHAO, T; XIANG; ZHANG, J; XIAO, J; DUAN, L. **Air concentrations and wet deposition of major inorganic ions at five non-urban sites in China, 2001–2003**. *Atmospheric Environment*, v.41, p.1706–1716, 2007.
- ABAO, E.B.; BRONSON, K.F.; WASSMANN, R.; SINGH, U. **Simultaneous records of methane and nitrous oxide emissions in rice-based cropping systems under rained conditions**. *Nutrition Cycle Agroecosystem*, v.58, p.131-139, 2000.
- ADON, M.; GALY-LACAUX, C.; DELON, C.; YOBOUE, V.; SOLMON, F.; AND TCHUENTE, A.T. **Dry deposition of nitrogen compounds (NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>), sulfur dioxide and ozone in west and central African ecosystems using the inferential method** *Atmospheric Chemical Physic*. 13:11351–74. 2013.
- ADHYA, T.K.; PATHAK, H.S.; CHHABRA, A. **N-fertilizers and gaseous-N emission from rice-based cropping system**. In *Agricultural Nitrogen Use and its Environmental Implications*. International Publishing House. New Delhi, p. 459-476, 2007.
- AGUIAR, A. P. D., OMETTO, J. P., NOBRE, C., LAPOLA, D. M., ALMEIDA, C., VIEIRA, I. C., SOARES, J. V., ALVALA, R., SAATCHI, S., VALERIANO, D. AND CASTILLA-RUBIO, J. C. **Modeling the spatial and temporal heterogeneity of deforestation-driven carbon emissions: the INPE-EM framework applied to the Brazilian Amazon**. *Global Change Biology*, 18: 3346–3366. 2012.
- ALASTUEY, A; SÁNCHEZ-DE-LA-CAMPA, A; QUEROL, X; ROSA, J.; PLANA, F; MANTILLA, E. et al. **Identification and chemical characterization of industrial PM sources in SW Spain**. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56, 993–1006. 2006.
- ALEXIS, A; DELAO, A; GARCIA, C; NYSTROM, M; ROSENKRANZ, K. **The 2001 California Almanac of Emissions and Air Quality**. Sacramento: California Air Resources Board, California Environmental Protection Agency. 2001.
- ALMEIDA, S. M., PIO, C. A., FREITAS, M. C., REIS, M. A., & TRANCOSO, M. A. **Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast**. *Atmospheric Environment*, 39, 3127–3138. 2005.
- ALMEIDA, A.S. **Especiação de Ácidos Fortes e Sais de Amônio na Atmosfera da Área de Influência Industrial no Recôncavo Baiano**. Defesa (mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 2012.
- AMADO, T.J.C.; BAYER, C.; ELTZ, F.L.F.; BRUM, A.C.R. **Potencial de culturas de cobertura em acumular carbono e nitrogênio no solo no plantio direto e a melhoria da qualidade ambiental**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.189-197, 2001.

AMMANN, M.; SIEGWOLF, R.; PICHLMAYER, F.; SUTER, M.; SAURER, M.; BRUNOLD, C. **Estimating the uptake of traffic-derived NO<sub>2</sub> from N-15 abundance in Norway spruce needles.** *Oecologia*, 118 (2). 1999.

AQEG, 2004. **Nitrogen Dioxide in the United Kingdom.** Air Quality Expert Group. Department for Environment, Food and Rural Affairs. (<http://www.defra.gov.uk/environment/airquality/aqeg>)

ASMAN, W.A.; SUTTON, M.A.; SCHJORRING, J.K. **Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition.** *New Phytology*, n.139, v.1, p.27-48. 2008

ARAH, J.R.M.; SMITH, K.A.; CRICHTON, I.J.; LI, H.S. **Nitrous oxide production and denitrification in Scottish arable soils.** *Journal of Soil Science*, 42: 351–367. 1991.

ATLAS, R.M.; BARTHA, R. **Ecología microbiana y Microbiología ambiental.** Madrid. Ed. Pearson Educación. S.A., 2002.

AULAKH, M.S.; RENNIE, D.A.; PAUL, E.A. **The effect of various clover management practices on gaseous N losses and mineral N accumulation.** *Canadian Journal of Soil Science*, v.63, p.593–605, 1983.

AUSTIN, A.T; BUSTAMANTE, M.M.C; NARDOTO, G.B; MITRE, S.K; PEREZ, T; OMETTO, J.P.H.B; ASCARRUNZ, N.L; FORTI, M.C; LONGO, K; GAVITO, M.E; ENRICH-PRAST, A; MARTINELLI, L. **Latin America's Nitrogen Challenge.** *Science*, v.340, n. 6129. 2013.

BAKER, L.A; HOPE, D; XU, Y; EDMONDS, J; LAUVER, L. **Nitrogen balance for the Central Arizona–Phoenix (CAP) ecosystem.** *Ecosystems* 4: 582–602. 2001.

BARBIERI, P.A.; ECHEVERRIA, H.E. **Evolución de las pérdidas de amoníaco desde urea aplicada en otoño y primavera a una pasture de aropiro alargado (*Tinopyrum ponticum*).** *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, v.32, n.1, p.17-29. 2003.

BARKER, JR. **Progress and problems in atmospheric chemistry.** Singapore: Uto-Print, 1995.

BARON, J.S; DENNING, A.S. **The influence of mountain meteorology on precipitation chemistry at low and high elevations of the Colorado Front Range, USA.** *Atmospheric Environment*, 27A: 2337–2349. 1993.

BATJES, N.H. **Mitigation of atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations by increased carbon sequestration in the soil.** *Biology and Fertility Soils*, v.27, p.230-235, 1998.

BEAUCHAMP, E.G.; TREVORS, J.T.; PAUL, J.W. **Carbon sources for bacterial denitrification.** *Advanced Soil Science*, v.10, p. 113–142, 1989.

BENEDICT, K; DAY, D; SCHWANDNER, F; KREIDENWEIS, S; SCHICHTEL, B; MALM, W; COLLETT, J. **Observations of atmospheric reactive nitrogen species in Rocky Mountain National Park and across northern Colorado.** Atmospheric Environment, v. 64 (66-76). 2013.

BERNER, A, AND LURZER, C. **Mass Size Distributions of Traffic Aerosols at Vienna.** Journal of Physical Chemistry. v 84: 2079–2083. 1980.

BERNHARDT-RÖMERMANN, M.; KIRCHNER, M.; KUDERNATSCH, T.; JAKOBI, G.; FISCHER, A. **Changed vegetation composition in coniferous forests near to motorways in Southern Germany: the effects of traffic-born pollution.** Environmental Pollution. 143, p.572–581. 2006.

BIGNAL, K.L.; ASHMORE, M.R.; HEADLEY, A.D.; STEWART, K.; WEIGERT, K. **Ecological impacts of air pollution from road transport on local vegetation.** Applied Geochemistry. v.22, p.1265–1271. 2007.

BLACK, A.S.; SHERLOCK, R.R.; SMITH, N.P. **Effect of timing of simulated rainfall on ammonia volatilization from urea, applied to soil of varying moisture content.** European Journal of Soil Science, v.38, n.4, p.679-687. 1987.

BROOK, J.R.; WIEBER, A.H.; WOODHOUSE, S.A.; AUDETTE, C.V.; DANN, S.; CALAGHAN, T.F.; PIECHOWSKI, M.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E.; DOUGHY, J.F. **Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity, sulphate, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2,5</sub> across multiple Canadian locations.** Atmospheric Environment, 31: 4223-4236. 1997.

BUIJSMAN, E.D; ABEN, J.M; VAN ELZAKKER, B.J; MENNEN, M.G. **An automatic atmospheric ammonia network in the Netherlands set-up and results.** Atmospheric Environment, v.32, n.3 (317-324), 1998.

BYTNEROWICZ A, SANZ MJ, ARBAUGH MJ, PADGETT PE, JONES DP, DAVILA A. **Passive sampler for monitoring ambient nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) concentrations.** Atmospheric Environment, v.39, n.14, p.2655–2660. 2005.

CAEAFO. Committee on Animal Nutrition, National Research Council. Ad Hoc Committee on Air Emissions from animal Feeding Operations. **Air emissions from animal feeding operations.** Current knowledge, future needs. Washington: The National Academies Press. 286p. 2003.

CALVERT, J.G.; LAZRUS, A.; KOK, G.L. **Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere.** Nature, v.317, p.27-38, 1985.

CAMARGO, O.A.; BROWER, M.; ZACK, J.; LEITE DE SÁ, A. **Atlas do Potencial Eólico Brasileiro.** Ministério de Minas e Energia. 2001.

CAMPOS, B.C.; HUNGRIA, M.; TEDESCO, V. **Eficiência da fixação biológica de N<sub>2</sub> por estirpes de Bradyrhizobium na soja em plantio direto.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.25, n.3, p.583-592, 2001.

CAMPOS, V.P. **Especiação Inorgânica de enxofre, Nitrogênio e Cloro na Precipitação Seca e Úmida no Recôncavo Baiano.** Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 1995.

CAPE, J.N.; TANG, Y.S.; DIJK, N.; LOVE, L.; SUTTON, M.A., PALMER, S.C.F. **Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition.** Environmental Pollution, v.132, p. 469–478, 2004.

CARDOSO, A.N.; SAMINÊZ, T.C E.; VARGAS, M.A. **Fluxo de gases-traço de efeito estufa na interface solo/atmosfera em solos de Cerrado.** Boletim de pesquisa e desenvolvimento. Embrapa Cerrados. 23p. 2001.

CARDOSO, S.A. **Variação Diurna na Produção de N<sub>2</sub>O do solo, e Importância da FBN e do Uso de Biochar nas emissões do N<sub>2</sub>O para a atmosfera.** Monografia (Curso de graduação em Agronomia). Instituto de Agronomia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2009.

CARMO DO, J.B; SOUSA DE, E.R; DUARTE, P.J; OMETTO, J.P; MARTINELLI, L.A. **Conversion of the coastal Atlantic forest to pasture: Consequences for the nitrogen cycle and soil greenhouse gas emissions.** Agriculture, Ecosystems and Environment; v. 148, p. 37-43. 2012.

CASTALDI, S.; DE GRANDCOURT, A.; RASILE1, A.; SKIBA, U.; VALENTINI, R. **Fluxes of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O from soil of burned grassland savannah of central Africa.** Biogeosciences Discussions, v.7, p.4089–4126, 2010.

CASTANHO, A.D.; ARTAXO, P. **Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study.** Atmospheric Environment., v.35, p.4889-4902, 2001.

CELIS, J.E.; MORALES, J.R.; ZAROR, C.A.; INZUNZA, J.C. **A study of the particulate matter PM<sub>10</sub> composition in the atmosphere of Chillán, Chile.** Chemosphere, 54, 541–550. 2004.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>.

CHAN, Y.C., SIMPSON, R.W., MCTAINSH, G.H., VOWLES, P.D., COHEN, D.D., BAILEY, G.M., **Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Brisbane (Australia) by receptor modelling.** Atmospheric Environment, 33, 3251– 3268. 1999.

CHAPUIS-LARDY, L.; WRAGE, N.; METAY, A.; CHOTTE, J.; BERNOUX, M. **Soils, a sink for N<sub>2</sub>O? A review.** Global Change Biology, v.13, p.1-17, 2007.

CHEN, M.; HUANG, J.; CUI, K.; NIE, L.; SHAH, F. **Genotypic variations in terms of NH<sub>3</sub> volatilization in four rice (*Oryza sativa* L).** Cultivars. *Asian Journal of Plant Sciences*, v.8, n.5, p.353-360. 2009.

CHOW, J.C., WATSON, J.G., GREEN, M.C., LOWENTHAL, D.H., BATES, B., OSLUND, W., TORRES, G. **Cross-border transport and spatial variability of suspended particles in Mexicali and California's Imperial Valley.** *Atmospheric Environment*, 34, 1833–1843. 2000.

CHRISTOFOROU, C.S.; SALMON, L.G.; HANNIGAN, M.P.; SOLOMON, P.A.; CASS, G.R. **Journal of Air Waste Management Associate, trends in fine particle concentration and chemical composition in southern California.** 50(1):43-53. 2000.

COETSEE, C., STOCK, W. D. AND CRAINE, J. M. **Do grazers alter nitrogen dynamics on grazing lawns in a South African savannah?.** *African Journal of Ecology*, 49: 62–69. 2011.

CÓNSUL, J.M.D.; THIELE, D.; VESES, R.C.; BAIBICH, I.M. **Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio.** *Química Nova*, v.27, p.432-440, 2004.

COPPOCK, R.; JOHNSON, S. **Direct and indirect human contributions to terrestrial carbon fluxes. A Workshop Summary.** National Academic Press. Washington. 81p. 2004.

CORREIA, A.A.; SILVA, M.R.; BRAGA, C.C. **Padrões de Variabilidade Temporal das Componentes do Vento à Superfície no Nordeste do Brasil.** XI Congresso Brasileiro de Meteorologia, Rio de Janeiro-RJ, p.812-821, 2000.

COSTA, A.M. **Ácidos Fortes, Amônia e seus sais na Atmosfera da Amazônia.** Defesa (mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 2002.

COSTA, F.S.; BAYER, C.; ZANATTA, J.A.; MIELNICZUK, J. **Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p.323-332, 2008.

COUTINHO, R.P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M.; RODRIGUES, B.J.; TORRES, A.Q.; JANTALIA, C.P. **Estoque de carbono e nitrogênio e emissão de N<sub>2</sub>O em diferentes usos do solo na Mata Atlântica.** *Pesquisa agropecuária brasileira*, v.45, n.2, p.195-203, 2010.

COUTO, E.R. **Transformações de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> na atmosfera da área de influência do Pólo Industrial de Camaçari.** Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 2011.

CRUTZEN, P.J. **The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content.** Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, v.96 (408): 320-325. 1970.

\_\_\_\_\_.; EHALT, DH. **Effects of nitrogen fertilizers and combustion on the stratospheric ozone layer.** Ambio, v.6, p.112-117, 1977.

CRUZ, LÍCIA P. S. **Desenvolvimento e validação de amostradores passivos para o monitoramento de poluentes atmosféricos.** Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 2007.

CRUZ, T.V. **Crescimento e produtividade de cultivares de soja em diferentes épocas de semeadura no Oeste da Bahia.** Dissertação (mestrado em ciências agrárias). 94f. Pós-graduação em Ciências Agrárias. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Centro de Ciências Agrárias. 2007.

CUNHA, T.J.F.; MACEDO, J.R.; RIBEIRO, L.P.; PALMIERI, F.; FREITAS, P.L.; AGUIAR, A.C. **Impacto do manejo convencional sobre propriedades físicas e substâncias húmicas de solos sob cerrado.** Ciência Rural, v.1, n.1, p.27-36, 2001.

DAVIDSON, E.A. **Sources of nitric and nitrous oxide following wetting of dry soil.** Soil Science Society of America Journal, v.56, 95–102. 1992.

\_\_\_\_\_.; KELLER, M.; ERICKSON, H.E.; VERCHOT, L.V.; VALDCAMP, E. **Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides.** Bioscience, v.50, n.8, p.667–680, 2000.

\_\_\_\_\_.; MATSON, P.A.; VITOUSEK, P.M.; RILEY, R.; DUNKIN, K.; GARCIA-MENDEZ, G.; MAASS, J.M. **Processes regulating soil emissions of NO and N<sub>2</sub>O in a seasonally dry tropical forest.** Ecology, v.74, p.130–139. 1993.

DE BOER, I.J.M.; SMITS, M.C.J.; MOLLENHORST, H.; VAN DUINKERKEN, G.; MONTENY, G.J. **Prediction of ammonia emission from dairy barns using feed characteristics:** Part I. Relation between feed characteristics and urinary urea concentration. Journal of Dairy Science, v.52, n.12, p.3382–3388. 2002.

DE LA MORA, B.V; CADISCH, G; SCHUNEMANN A.A. **Comparación de metodologías de isótopos para evaluar fijación de n atmosférico y su destino en suelos y plantas.** Agrocienca, vol. 37, núm. 2, marzo-abril, 2003, pp. 117-128.

DEL GROSSO, S.J.; PARTON, W.J, MOSIER, A.R.; OJIMA, D.S.; KULMALA, A.E.; PHONGPAN, S. **General model for N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> gas emissions from soils due to denitrification.** Global Biogeochemistry, v.14, p.1045–1060, 2000.

DELON, C.; REEVES, C.E.; STEWART D.J.; SERCAÌ, D.; DUPONT, R.; MARI, C.; CHABOUREAU, J.P.; AND TULET P. **Biogenic nitrogen oxide emissions from soils- impact on NO<sub>x</sub> and ozone over West Africa during AMMA (African Monsoon**

**Multidisciplinary Analysis**): modelling study. Atmospheric Chemical Physics. 8: 2351–63. 2008.

DELON, C.; GALY-LACAUX, C.; ADON, M.; LIOUSSE, C.; SERÇA, D.; DIOP, B. AND AKPO, A. **Nitrogen compounds emission and deposition in West African ecosystems: comparison between wet and dry savanna**. Biogeosciences. 9:385–402. 2012.

DEMORE, W.B.; MOLINA, M.J.; SANDER, SP. **Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling**. Report: NASA Jet Propulsion Laboratory. JPL Publication 94-26. 1990.

DENMEYER, P.; HOFMAN, G.; VAN CLEEMPUT, O. **Fitting ammonia volatilization dynamics with a logistic equation**. Soil Science Society of America Journal, v.59, n.1, p.261-265. 1995.

DENTENER, F.J.; CRUTZEN, P.J. **Reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, and OH**. v.98, l. D4, p. 7149–7163. 1993.

DORSEY, J., DUYZER, J., GALLAGHER, M., COE, H., PILEGAARD, K., WESTRATE, J., JENSEN, N., WALTON, S. **Oxidized nitrogen and ozone interaction with forests. I: experimental observations and analysis of exchange with Douglas fir**. The Quarterly journal of the royal meteorological society 130, 1941–1955. 2004.

DUARTE, W.R. **Quantificação das emissões de N<sub>2</sub>O resultantes de fertilizante, fixação de N<sub>2</sub> e resíduos de colheita em argissolo vermelho amarelo**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo, área de concentração em Ciência do Solo). Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2009.

DUGLOKENCKY, E.J.; HOWARD, C.J. **Studies of NO<sub>3</sub> radical reactions with some atmospheric organic compounds at low pressures**. Journal of Physical Chemistry, v.93, n.3, p.1091-1096. 1989.

DUPRAZ, C.; REID, R.; BRAISSANT, O.; DECHO, A.; NORMAN, R.; VISSCHER, P. **Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats**. Earth-Science Reviews, v.96, p.141-162. 2009.

EICHNER, M.J. **Nitrous oxide emission from fertilizer soils: summary of available data**. Journal of Environmental Quality, v.19, p.272–280, 1990.

ELLIOTT, E. **Understanding atmospheric NO<sub>3</sub> sources to landscapes and implications using stable isotopes**. Workshop on Atmospheric Deposition of Nitrogen. State University of New York, Binghamton, NY. STAC Publication 09-001. 2009.

\_\_\_\_\_.; KENDALL, C.; WANKEL, S.D.; BURNS, D.A.; BOYER, E.W; HARLIN, K; BAIN, D.J; BUTLER, T.J. **Nitrogen Isotopes as Indicators of NO<sub>x</sub> Source Contributions to Atmospheric Nitrate Deposition Across the Midwestern and Northeastern United States**. Environmental Science Technology, 41 (22), pp 7661–7667. 2007.

EMBRAPA CERRADOS. [http://www.cpac.embrapa.br/noticias/noticia\\_completa/444/](http://www.cpac.embrapa.br/noticias/noticia_completa/444/) Acessado em janeiro 2013.

\_\_\_\_\_. 2011. **Fixação Biológica de Nitrogênio é uma das tecnologias do programa ABC**. Disponível em: [www.cpac.embrapa.br/noticias/noticia\\_completa/357/](http://www.cpac.embrapa.br/noticias/noticia_completa/357/). (Consultado em março de 2012).

\_\_\_\_\_. **Tecnologias de produção de soja região central do Brasil 2011** - Londrina: Embrapa Soja: Embrapa Cerrados: Embrapa Agropecuária Oeste. 225P. 2010.

EMBRAPA SOJA. **Tecnologias de produção de soja**: Região Central do Brasil. 225p. 2007.

EPA, Environmental Protection Agency. **What is Visibility Impairment?** Environmental Protection Agency. Washington, D.C.: United States: Available at: [www.epa.gov/oar/visibility/what.html](http://www.epa.gov/oar/visibility/what.html)

ERISMAN, J.W.; SCHAMPMAAN, M. **The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe**. Environmental Pollution, v.29, n.1, p.159–163. 2004.

ESCOBAR, L.F. **Emissão de gases de efeito estufa em sistemas de manejo em solo do planalto médio do Rio Grande do Sul**. Dissertação (mestrado em ciência do solo). 104 f. Universidade Federal de Santa Maria. 2008.

ESTUPIÑÁN, E.G.; STICKEL R,E.; WINE, P.H. **Is quenching of electronically excited NO<sub>2</sub> by N<sub>2</sub> an important atmospheric source of N<sub>2</sub>O?**. Chemosphere - Global Change Science, v.2, p.247-253, 2000.

FANG, G.; CHANG, C.N.; WU, YS.; FU, P.P.; YANG, D.G.; CHU, C.C. **Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan**. The Science of the Total Environment, v. 234, p. 203-212, 1999.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Global estimates of gaseous emissions of NH<sub>3</sub>, NO e N<sub>2</sub>O from agricultural land**. Rome: FAO, 2001.

FENN, M.E; R. HAEUBER; G.S. TONNESEN; J.S. BARON; S. GROSSMAN-CLARKE; D. HOPE; D.A. JAFFE; S. COPELAND; L. GEISER; H.M. RUETH AND J.O. SICKMAN. **Nitrogen emissions, deposition, and monitoring in the Western United States**. BioScience, 53(4): 391-403. 2003.

\_\_\_\_\_; POTH, M.A; ARBAUGH, M.J. **A throughfall collection method using mixed bed ion exchange resin columns.** In Proceedings of the International Symposium on Passive Sampling of Gaseous Air Pollutants in Ecological Effects Research. The ScientificWorld, 2 (1): 122–130. 2002.

\_\_\_\_\_; POTH, M.A; SCHILLING, S.L; GRAINGER, D.B. **Throughfall and fog deposition of nitrogen and sulfur at an N-limited and N-saturated site in the San Bernardino Mountains, southern California.** Canadian Journal of Forest Research, 30: 1476–1488. 2000.

\_\_\_\_ AND BYTNEROWICZ, A. **Summer throughfall and winter deposition in the San Bernardino Mountains in southern California.** Atmospheric Environment, 31: 673–683. 1997.

FERNANDES, E.B.; BUSTAMANTE, M.M.; KOZOVITSC, A.R.; ZEPPD, R.G. **Soil emissions of NO, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> from croplands in the savanna region of central Brazil.** Agriculture, Ecosystems and Environment. v.144, p. 29–40, 2011.

FERNÁNDEZ, P.; DÍAZ, P. **Relación entre variables cuantitativas. Investigación: Relación entre variables cuantitativas.** Unidad de Epidemiología Clínica y Bioestadística. Complejo Hospitalario A Coruña. 8p, 2001.

FERNANDO, H.J.S; LEE, S.M; ANDERSON, J; PRINCEVAC, M; PARDYJAK, E; GROSSMAN-CLARKE, S. Urban fluid mechanics: **Air circulation and contaminant dispersion in cities.** Environmental Fluid Mechanics 1: 107–164. 2001.

FLECHARD, C.R.; FOWLER, D.; SUTTON, M.A.; CAPE, J.N. **A dynamic chemical model bidirectional ammonia exchange between semi-natural vegetation and the atmosphere.** Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, v.125, n.559, p. 2611-2641. 1999.

FLESSA, H.; DÖRSCH, P.; BEESE, F. **Seasonal variation of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes in differently managed arable soils in southern Germany.** Journal of Geophysical Research, v.100, p.115–124, 1995.

\_\_\_\_\_; RUSER, R.; SCHILLING, R.; LOFTFIELD, N.; MUNCH, J.C.; KAISER, E.A.; BEESE, F. **N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes in potato fields: automated measurement, management effects and temporal variation.** Geoderma, v.105, p.307-325, 2002.

FRANCO, H.C.J. **Perda de nitrogênio pela Brachiaria decumbens após a antese: relação com a umidade do solo.** Ciência Rural, v.38, n.1, p.96-102. 2008.

FREITAS, A.M.; SOLCI, M.C. **Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina.** Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1750-1754, 2009.

GALANTER, M; LEVY II, H; AND CARMICHAEL, G. R.: **Impacts of biomass burning on tropospheric CO, NO<sub>x</sub>, and O<sub>3</sub>**, J. Geophys. Res; 105, 6633–6653, 2000.

GARCIA, R.R.; SOLOMON, S. A. **New numerical model of the middle atmosphere. Part 2. Ozone and related species.** Journal of Geophysical Research, v.99, p.12937-12951, 1994.

GARCIA-MONTIEL, D.C.; MELILLO, J.M.; STEUDLER, P.A.; TIAN, H.; NEILL, C.; KICKLIGHTER, D.W.; FEIGL, B.; PICCOLO, M.; CERRI, C.C. **Emissions of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> from Terra Firme Forests in Rondônia, Brazil.** Ecological Applications, v.14, n.4, p.S214–S220, 2004.

GAY, S.W.; KNOWLTON, KF. **Ammonia Emissions and Animal Agriculture.** Virginia Polytechnic Institute and State University. College of Agriculture and Life Sciences. 2009.

GLIŃSKI, J; HORABIK, J; LIPIEC, J. **Encyclopedia of Agrophysics. Springer Science & Business Media. 1028 p. 2011.**

GOMES, J. **Emissão de gases do efeito estufa e mitigação do potencial de aquecimento global por sistemas conservacionistas de manejo do solo.** 151f. Tese (doutorado em Ciência do solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.

GONÇALVES, C. **Estudo da produção de óxido nitroso em cultivo de feijão (phaseolus vulgaris).** 89p. Dissertação (mestrado em Geofísica Espacial). INPE-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos. 2002.

GRANLI, T.; BOCKMAN, O.C. **Nitrous oxide from agriculture.** Norwegian Journal of Agricultural Sciences, v.12, p.1-128, 1994.

GREGORICH, E.G.; ROCHETTE, P.; VANDENBYGAART, A.J.; ANGERS, D.A. **Greenhouses gas contributions of agricultural soils and potential mitigation practices in eastern Canada.** Soil and tillage research, v.83, p.53–72, 2005.

GUARÍN, R.R. **Medidas de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) emitido por culturas de Mamona e Girassol para produção do agro diesel e potencial contribuição para as mudanças climáticas.** Dissertação (mestrado em Saúde, Ambiente e Trabalho). Faculdade de Medicina da Bahia. Universidade Federal da Bahia. 2010.

GUEDES, J.F.; CARVALHO, L.B.; PORTELLA R. **Vulnerabilidades na Área Urbana do Município de Barreiras – BA frente a acidentes ampliados decorrentes do transporte de produtos químicos.** Chão urbano, n.1, p. 3-27, 2012.

GUPTA, A., KUMAR, R., KUMARI, K.M., SRIVASTAVA, S.S. **Measurement of NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> and related particulate matter at a rural site in Rampur, India.** Atmospheric Environment, v. 37, p.4837–4846, 2003.

- HAIRIAH, K; DEWI, S; AGUS, F; VELARDE, S; EKADINATA, A; RAHAYU, S; Van NOORDWIJK, M. **Measuring Carbon Stocks Across Land Use Systems: A Manual**. Bogor, Indonesia. World Agroforestry Centre (ICRAF), SEA Regional Office, 155 p. 2010.
- HAKATA, M.; TAKAHASHI, M.; ZUMFT, W.; SAKAMOTO, A.; MORIKAWA, H. **Conversion of the nitrate nitrogen and nitrogen dioxide to nitrous oxides in plants**. *Acta Biotechnologica*, v.23, p.249–257, 2003.
- HANSEN, S.; BAKKEN, L.R. **N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentration in soil air influenced by organic and inorganic fertilizers and soil-compaction**. *Norwegian Journal of Agriculture Science*, v.7, p.1-10, 1993.
- HANSON, P.J.; EDWARDS, N.T.; GARTEN, C.T.; ANDREWS, J.A. **Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: a review of methods and observations**. *Biogeochemistry*, v.48, p.115–146. 2000.
- HARPER, L.A. **Comparisons of methods to measure ammonia volatilization in the field. 1990**. In: *Nitrogen Economy in Tropical Soils. Proceedings of the International Symposium on Nitrogen Economy in Tropical Soils*. Springer Science & Business Media. 442p. 2012.
- HARRISON, R.M. **Pollution: Causes, effects, and control, 2th ed**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 579p. 1995.
- HARRISON, R.M.; RAPOMANIKIS, S; TURNBULL. A. **Land-surface exchange in a chemically-reactive system; surface fluxes of HNO<sub>3</sub>, HCl and NH<sub>3</sub>**. *Atmospheric Environment*, 23: 1795-1800. 1989.
- HARRISON, R.M.; STURGES, W.T.; KITTO, A.M.; LI, Y. **Kinetics of the evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols**. *Atmospheric Environment*, v.24A, n.7, p.1883-1888. 1990.
- HASSINK, J; BOUWMAN L.A; ZWART,K; BLOOM, J; BRUSSARD L. **Relationship between soil texture, physical protection of soil organic matter, soil biota and C and N mineralization in grassland soil**. *Geoderma*, v.57, p.105-128, 1993.
- HEALY, R.W; STRIEGL, R.G; RUSSELL, T.F; HUTCHINSON, G.L; LIVINGSTON, G.P. **Numerical evaluation of static-chamber measurements of soil-atmosphere gas exchange: Identification of physical processes**. *Soil Science Society of America Journal*, v.60, n.3, p.740-747, 1996.
- HE, Z.L.; ALVA, A.K.; CALVERT, D.V.; BANKS, D.J. **Ammonia volatilization from different fertilizer sources and effects of temperature and soil pH**. *Soil Sciences*, n.164, p.750–758. 1999.

- HELLEBRAND, H.J.; SCHOLZ, V.; KERN, J. **Fertiliser induced nitrous oxide emissions during energy crop cultivation on loamy sand soils**. *Atmospheric Environment*, v.42, p.8403-8411, 2008.
- HÉNAULT, C; REVELLIN, C. **Inoculants of leguminous crops for mitigating soil emissions of the greenhouse gas nitrous oxide**. *Plant Soil*, v.346, p.289-296. 2011.
- HÉNAULT, C; DEVIS, X; PAGE, S; JUSTES, E; REAU, R; GERMON, J.C. **Nitrous oxide emissions under different soil and land management conditions**. *Biology Fertility Soils*, 26:199-207. 1998.
- HOU, A.X; CHEN, G.X; WANG, Z.P; VAN CLEEMPUT, O; PATRICK, W.H. **Methane and nitrous oxide emission from a rice field in relation to soil redox and microbiological process**. *Soil Science Society American Journal*, v.64, p.2180-2186, 2000.
- HOLLAND, E.A; BRASWELL, B.H.; LAMARQUE J.F. **Nitrogen deposition onto the United States and western Europe: synthesis of observations and models**. *Ecological Applications*. 15:1, 38-57. 2005.
- HORVATH, L. **Determination of the nitrogen compound balance between the atmosphere and a Norway spruce forest ecosystem**. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. v.70, p.143-146. 2004.
- HOU, S; TONG, S; GE, M AND AN, J. **Comparison of atmospheric nitrous acid during severe haze and clean periods in Beijing, China**. *Atmospheric Environment*. Available online 17 June 2015, ISSN 1352-2310, 2015.
- HOVMAND, M.F. **Cumulated deposition of strong acid and sulphur compounds to a spruce forest**. *Forest Ecology and Management*, v.114, p.19-30, 1999.
- \_\_\_\_\_, KEMP K. **Downward trends of sulphur deposition to Danish Spruce forest**. *Atmospheric Environment*, v.30, n 17, p. 2989–2999, 1996.
- HUBER, C; KREUTZER, K; **Three years of continuous measurements of atmospheric ammonia concentrations over a forest stand at the Höglwald site in southern Bavaria**. *Plant and Soil* 240, 13–22. 2002.
- HUEGLIN, C. ; GEHRIG, R.; BALTENSPERGER, U.; GYSEL, M.; MONN, C. ; VONMONT, H. **Chemical characterization of PM 2.5, PM 10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland**. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 637-651, 2005.
- HUI, D; LUO, Y. **Evaluation of soil CO<sub>2</sub> production and transport in Duke Forest using a process-based modeling approach**. *Global Biogeochemical Cycles*, v.18. GB4029, p.1-10, 2004.

HEUER, K; TONNESSEN, K.A; INGERSOLL, G.P. **Comparison of precipitation chemistry in the Central Rocky Mountains**, Colorado, USA. *Atmospheric Environment* 34: 1723–1737. 2000.

HURKUCK, M; BRÜMMER, C; MOHR, K; GRÜNHAGE, L; FLESSA, H; KUTSCH, W. **Determination of atmospheric nitrogen deposition to a semi-natural peat bog site in an intensively managed agricultural landscape**. *Atmospheric Environment*, 97: 296-309. 2014.

HUTCHINSON, GL.; GUENZI, W.D.; LIVINGSTON, G.P. **Soil water controls on aerobic soil emission of gaseous nitrogen oxides**. *Soil Biology and Biochemistry*, v.25, p.1-9, 1993.

ICH. International Conference on Harmonisation. **Validation of Analytical Procedures: Methodology**, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

IICA - Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura. **Geoprocessamento e cadastramento de propriedades rurais do Oeste da Bahia**, 2010.

INGÁ - Instituto de Gestão das Águas e Clima. **Plano Estadual do Programa Água Doce: Estado da Bahia (2010-2019)**. 158p, 2010.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

INPI. International Plant Nutrition Institute. **Como a planta de soja se desenvolve**. 21 p. 2012

IPCC. **Summary for Policymakers**. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2013.

IPCC. The IPCC Explains. **Human Responsibility for Increases in CO<sub>2</sub> and GHG Concentrations**. *Global Warming and Climate Change. IPCC FAQs on Greenhouse Gases*. 2009.

\_\_\_\_\_, **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**. Agriculture, forestry and other land use. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme: IGES, 2006.

\_\_\_\_\_, **Third Assessment Report - Climate Change 2001**. Working Group I: The Scientific Basis. GRID-Arendal, 2003.

\_\_\_\_\_, **Nitrous oxide and carbon dioxide in agriculture**; OECD/IPCC/IEP phase II development of IPCC guidelines for national greenhouse gas inventory methodology. Geneva.1997.

\_\_\_\_\_, **Climate Change: The Science of Climate Change**. J.T. Houghton et al., eds. Cambridge, U.K.Cambridge University Press. 1996.

IUPAC. International union of pure and applied chemistry. **Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis**. Pure Applied Chemistry, v.4, n.5, p. 835-855, 2002.

JÖRGENSEN, V. 1978. **Chemical composition of air and precipitation in Danish agricultural areas**. Apud Hovmand, 1999.

KANGA CM, LEE HS, KANG BW, LEE SK, AND SUNWOO Y. **Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM<sub>2.5</sub> species during hazy episodes in Seoul, South Korea**. Atmospheric Environment, 38(28): 4749–4760. 2004.

KAVDIR, Y.; HELLEBRAND, H.J.; KERN, J. **Seasonal variations of nitrous oxide emission in relation to nitrogen fertilization and energy crop types in sandy soil**. Soil & Tillage Research, v.98, p.175-186, 2008.

KIRKMAN, G. A; GUT, A; AMMANN, C; GATTI, L. V; CORDOVA, A. M; MOURA, M. A. L; ANDREA, M. O; AND MEIXNER, F. X.: **Surface exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide, and ozone at a pasture in Rondonia, Brazil**, J. Geophys. Res; 107, 8083, 2002.

KISSEL, D. **Rainfall Timing and Ammonia Loss from Urea in a Loblolly Pine Plantation**. Soil Science Society of American Journal, v.68, n.5, p.1744-1750. 2004.

KONDRATYEV, K.Y.; KRAPIIN,V.; VAROTSOS, C. **Global carbon cycle and climate change**. Springer Verlag. 368p, 2003.

LAL, S.; SHEEL, V. **A study of the atmospheric photochemical loss of N<sub>2</sub>O based on trace gas measurements**. Chemosphere - Global Change Science, v.2, p.455-463, 2000.

LI, X.; YONGSHENG, F.; ARCHAMBAULT, D.; BERTRAM, H; FLESCH, T. **Evaluation of methods for determining NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from soil applied manure**. Air Research Users Group. Alberta Environment, 31p, 2000.

LINDAU, C.W.; DELAUNE, R.D.; PATRICK, W.H.; BOLLIICH, P.K. **Fertilizer effects on dinitrogen, nitrous oxide and methane emissions from lowland rice**. Soil Science Society American Journal, v.54, p.1789-1794, 1990.

LINDBERG, S.E.; PAGE, A.L.; NORTON, S.A. **Acidic Precipitation**. Volume 3: Sources, Deposition, and Canopy Interactions. Springer Verlag. New York. 352p. 1990.

LINN, D.M; DORAN, J.W. **Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils**. Soil Science Society of America Journal, v.48, p.1267-1272, 1984.

LODGE, J.P. **Methods of Air Sampling and Analysis**. Lewis Publishers, Inc. 3<sup>a</sup> Edition. 763p. 1988.

LOPES A.S; GUIMARÃES L.A. **Solos sob Cerrado: Manejo da fertilidade para a produção agropecuária**. ANDA - Associação nacional para difusão de adubos e corretivos agrícolas. S.P. 2<sup>a</sup>. Edição.1994.

MADIGAN, M. T., J. M. MARTINKO, AND J. PARKER. **Brock biology of microorganisms**. Tenth edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA. 2004.

MANAHAN, SE. **Environmental chemistry**. 8a. CRC Press. 783p. 2005.

MARCZENKO, Z; BALCERZAK, M. **Separation, Preconcentration and Spectrophotometry**. In Inorganic Analysis. 528 pág. Elsevier. 2000.

MARINO, R.; HOWARTH, BOB.; BETTEZ, NEIL.; DAVIDSON E. **Deposition of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> gases near roads and the relationship to vehicle emissions**. Workshop on Atmospheric Deposition of Nitrogen. State University of New York, Binghamton, NY. STAC Publication 09-001. 2009.

MARNER, B.B., HARRISON, R.M. **A spatially refined monitoring based study of atmospheric nitrogen deposition**. Atmospheric Environment 38, 5045–5056. 2004.

MARTINELLI, LA, PINTO, AS, NARDOTO, GB, OMETTO, JPHB, FILOSO, S, COLETTA, LD, RAVAGNANI, EC. **Nitrogen mass balance in the Brazilian Amazon: an update**. Brazilian Journal of Biology, 72(3, Supl), 683-690. 2012.

MARTINS, C. **Biogeografia e ecologia**. 5. ed. São Paulo: Nobel, 1992. In: Bioma cerrado, um estudo das paisagens do cerrado. Dr. Idelvone Mendes Ferreira. Curso de Geografia – Campus de Catalão/UFG.2005.

MASLE, J. **The effects of elevated CO<sub>2</sub> on cell division rates, growth patterns and blade anatomy in young wheat plants are modulated by factors related to leaf position, vernalization and genotype**. Plant Physiology, v.122, p.1399–1416, 2000.

MELO L.E. **Meteorologia e dispersão atmosférica**. Cap.VIII. In: Controle da poluição atmosférica. Montreal. 2007.

MELO, M.T; MADARI, B.E.; RODRIGUES, B.J.; OLIVEIRA, W.G.; LANNA, A.C.; ALVES, J.A.; OLIVEIRA, P.L.; COSTA, A.R.; SILVA, J.H.; MENDES, D. **Emissão de N<sub>2</sub>O e volatilização de NH<sub>3</sub> em sistema de produção de feijoeiro comum irrigado**

**em Latossolo no Cerrado.** Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento/Embrapa Arroz e Feijão. 23p. 2008.

MENDES, I; DOS REIS JUNIOR, F.B; HUNGRIA, M; GOMES DE SOUSA, D; CAMPO, R. **Adução nitrogenada suplementar tardia em soja cultivada em latossolos do Cerrado.** Pesquisa Agropecuária Brasileira., Brasília, v.43, n.8, p.1053-1060. 2008.

MENG, Z.; XU, X.; WANG, T.; WANG, T.; ZHANG, X.; YU, X.; WANG, S.; LIN, W.; CHEN, Y.; JIANG, Y.; AN, X. **Ambient sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ammonia at ten background and rural sites** in China during 2007-2008. Atmospheric Environment 44. 2625-2631. 2010.

MENYAILO, O.V; HUNGATE, B.A. **Stable isotope discrimination during soil denitrification:** Production and consumption of nitrous oxide, *Global Biogeochemical Cycles*, v20, GB3025. 2006.

MIRANDA, J.P. **Material particulado inorgânico atmosférico total e fracionado por tamanho em áreas de influência industrial no Recôncavo Baiano.** Defesa (mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 2011.

MOSIER, A.R.; DUXBURY, J.M.; FRENEY, J.R.; HEINEMEYER, O.; MINAMI, K. **Assesing and mitigating N<sub>2</sub>O emissions from agricultural soils.** Climatic Change, v.40, p.7-38, 1998.

MÜLLER, C.; SHERLOCK, R.R.; WILLIAMS, P.H. **Field method to determine N<sub>2</sub>O emission from nitrification and denitrification.** Biology and Fertility of Soils, v.28, n.1, p. 51-55, 1998.

NEMITZ, E.; EDINBURGH, C.E.H. **Surface/atmosphere exchange of atmospheric acids and aerosols, including the effect and model treatment of chemical interactions.** Background document. From process scale to global scale: integrating our knowledge on biosphere atmosphere exchange modelling of trace gases and volatile aerosols. Workshop AgroParisTech. 2012.

NETO, M.S.; PICCOLO, M.C.; FEIGL, B.J.; VENZKE, S DE P.; CERRI, C.E.; CERRI, C.C. **Rotação de culturas no sistema plantio direto em Tibagi (PR).** II- Emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O. Revista Brasileira de Ciência do solo. v.33, p.1023-1029. 2009.

NIELSEN, V.C.; VOORBURG, J.H.; L'HERMITE. P. **Odour and ammonia emissions from livestock farming.** Elsevier Applied Science. 232p. 1991.

NOBRE, C., G.P. BRASSEUR, M.A. SHAPIRO, M. LAHSEN, G. BRUNET, A.J. BUSALACCHI, K. HIBBARD, S. SEITZINGER, K. NOONE, J.P. OMETTO. **Addressing the complexity of the Earth system.** Bulletin of the American Meteorological Society, 91, 1389-1396. 2010.

OLIVEIRA, P.P.; TRIVELIN, P.C.; OLIVEIRA, W.S. **Balço do nitrogênio (15N) da uréia nos componentes de uma pastagem de capim-marandu sob recuperação em diferentes épocas de calagem.** Revista Brasileira de Zootecnia, v.36, n.6, p.1982-1989. 2007.

NOGUEIRA, P. J.; FALCÃO, J. M.; CONTREIRAS, M. T.; PAIXÃO, E.; BRANDÃO, J. AND BATISTA, I. **Mortality in Portugal associated with the heat wave of August 2003: early estimation of effect, using a rapid method.** Euro Surveillance, vol. 10, no. 7, pp. 150–153, 2005.

OENEMA, O.; VELTHOF, G.L.; YARNULKI, S.; JARVIA, S.C. **Nitrous oxide emissions from grazed grassland.** Soil Use and Management, v.13, p.288-295, 1997.

OLIVA ST. **Determinação de metanol e etanol na atmosfera urbana de Salvador por CGDCE.** Dissertação (mestrado em Ciências Naturais – Química). Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 1998.

OLIVEIRA, W.R. **Quantificação das emissões de N<sub>2</sub>O resultantes de fertilizante, fixação de N<sub>2</sub> e resíduos de colheita em argissolo vermelho amarelo.** Dissertação (mestrado em Ciências). 58f. Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2009.

OMETTO, J.P.; AGUIAR, A.P.; ASSIS, T.; SOLER, L.; VALLE, P.; TEJADA, G.; LAPOLA, D.M.; MEIR, P. **Amazon forest biomass density maps: tackling the uncertainty in carbon emission estimates.** Climatic Change. v.124, n.3, p. 545-560. 2014.

O'NEILL, P. **Environmental chemistry.** Germany: Thomson Science. 232p. 1998.  
PERVANÇON, F.; BOCKSTALLER, C.; AMIAUD, B.; PEIGNÉ, J.; BERNARD, P.Y.; VERTES, F.; FIORELLI, J.L.; PLANTURAUX, S. A novel indicator of environmental risks due to nitrogen management on grasslands. Agriculture Ecosystems and Environment, v.105, n.1-2, p.1-16. 2005.

ORR, J. C., et al. 2005: **Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms.** Nature, 437,681–686. In: Nobre, C., G.P. Brasseur, M.A. Shapiro, M. Lahsen, G. Brunet, A.J. Busalacchi, K. Hibbard, S. Seitzinger, K. Noone, and J.P. Ometto. Addressing the complexity of the Earth system. Bulletin of the American Meteorological Society, 91, 1389-1396. 2010.

PARMAR, R.S. R.S. PARMAR, G.S. SATSANGI, M. KUMARI, A. LAKHANI, S.S. SRIVASTAVA, S. Prakash. **Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra.** Atmospheric Environment, v. 35, p. 693-702. 2001.

PAPEN, H.; DAUM, M.; STEINKAMP, R.; BUTTERBACH-BAHL, K. **N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>-fluxes from soils of a N-limited and N-fertilized spruce forest ecosystem of the temperate zone.** Journal of Applied Botany. v.75, p.159–163, 2001.

PARRON, L.M.; BUSTAMANTE, M.M.C.; PRADO, C.L.C. **Mineralização de nitrogênio e biomassa em solos de Mata de Galeria**: efeito do gradiente topográfico. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados. 25p, 2003.

PATHAK, HIMANSHU. **Emissions of nitrous oxide from soil**. Current Science, v.77, n.3, 359-369. 1999.

PATHAK, R.K.; YAQB, X.; LAUC, A.K.H.; CHAN, C.K. **Acidity and concentrations of ionic species of PM<sub>2,5</sub> in Hong Kong**. Atmospheric Environment, 27, p. 1113 – 1124, 2003.

PEIXOTO, C. P. **Análise de crescimento e rendimento de três cultivares de soja (*Glycine max* (L) Merrill) em três épocas de semeadura e três densidades de plantas**. 151f. Tese (Doutorado em Fitotecnia). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo, Piracicaba. São Paulo, 1998.

PÉREZ, T; TRUMBORE, S.E; TYLER, S.C; DAVIDSON, E.A; KELLER, M; DECAMARGO, P.B. **Isotopic variability of N<sub>2</sub>O emissions from tropical forest soils**, Global Biogeochemical Cycles, v.14, n.2, p.525–535. 2000.

PINTO, A. S.; BUSTAMANTE, M.M.C.; KISELLE, K.; BURKE, R.; ZEPP, R.; VIANA, L.T.; MOLINA M. **Soil emissions of N<sub>2</sub>O, NO, and CO<sub>2</sub> in Brazilian Savannas**: Effects of vegetation type, seasonality, and prescribed fires. Journal of Geophysical Research. v.107, p 8089. 2002.

POTTER, C.S.; KLOOSTER, S.; KRAUTER, C. **Regional modeling of ammonia emissions from native soil sources in California**. Earth Interactions, n.7, p.1-28. 2003.

PRIMAVESI, O. **Adubação com uréia em pastagem de *Cynodon dactylon* cv. Coastcross sob manejo rotacionado**: eficiência e perdas. Embrapa Pecuária Sudeste. Circular Técnica 30. 43p. 2001.

PUNSHON, S; MOORE, RM. **Nitrous oxide production and consumption in a eutrophic coastal embayment**. Marine Chemistry, v.91, p.37–51. 2004.

PUTAUD, J.P; VAN DINGENEN, R.; ALASTUEY, A.; BAUER, H.; BIRMILI, W.; CYRYS, J.; FLENTJE, H.; FUZZI, S.; GEHRIG, R.; ET AL. **A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe**. Atmospheric Environment, v.44, n.10 (1308-1320). 2010.

RALISCH, R.; TAVARES FILHO J. **Compactação**: uma preocupação pertinente. A Granja, v. 646, p.55-57, 2002.

RASTOGI, M; SINGH, S; PATHAK, H. **Emission of carbon dioxide from soil**. Current Science, v.82, n.5. 2002.

REAY, D; HEWITT, C.N; K,SMITH; J, GRACE. **Greenhouse Gas Sinks**. CAB International. 305p. 2007.

REICOSKY, D.C.; LINDSTROM, M.J. **The effect of fall tillage method on short-term carbon dioxide flux from soil**. *Agronomy Journal*. v.85, p. 1237-1243, 1993.

REYNOLDS, C.M.; WOLF, D.C. **Influenced of urease activity and soil properties on ammonia volatilization from urea**. *Soil Science*, v.143, n.6, p.418-425. 1987.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. *Quimica Nova*, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RIBEIRO, K. **Estudo das emissões de óxido nitroso no cultivo de Soja. Relatório final de projeto de iniciação científica (PIBIC/CNPq/INPE)**. 41p.Universidade de Taubaté – UNITAU. 2010.

ROCHETTE, P; JANZEN, H. **Towards a revised coefficient for estimating N<sub>2</sub>O emissions from legumes**. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 73:171-179, 2005.

\_\_\_\_\_. **No-till only increases N<sub>2</sub>O emissions in poorly-aerated soils**. *Soil & Tillage Research*, v. 101, p. 97–100, 2008.

RODRIGUES, W; BARBOSA, G. F; ALMEIDA, A. **Environmental cost benefit analysis of soybean production in areas of recent expansion in the Brazilian cerrado: the case of Pedro Afonso-TO**. *Custos e Agronegócio on line*. v. 5. n. 2. 2009.

ROELOFS, J.G.M.; HOUDIJK, A.L.F.M. **Ecological effects of ammonia**. In: *Odour and ammonia emissions from livestock farming*. Voorburg JH, L´Hermite P. Nielsen VC. Elsevier Applied Science. 232p. 1991.

RUSER, R.; FLESSA, H.; SCHILLING, R.; STEINDL, H.; BEESE, F. **Effects of soil compaction and fertilization on N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes in potato fields**. *Soil Science Society of American Journal*, v.62, p.1587–1595, 1998.

RUSSOW, R.; SICH, I.; NEUE, H.U. **The formation of the trace gases NO and N<sub>2</sub>O in soils by the coupled processes of nitrification and denitrification: results of kinetic <sup>15</sup>N tracer investigations**. *Chemosphere: Global Change Science*, v.2, p.359–366, 2007.

RYDEN, J.C. **Denitrification loss from a grassland soil in the field receiving different rates of nitrogen as ammonium nitrate**. *Journal of Soil Science*, 34, 355–365. 1983.

SAGGAR, S.; ANDREW, R.M.; TATE, K.R.; HEDLEY, C.B.; RODDA, N.J.; TOWNSEND, J.A. **Modelling nitrous oxide emissions from dairy-grazed pastures**. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v.68, n.3, p.243–255. 2004.

SALTZMAN, B.E. **Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere.** Analytical Chemistry, v.26, n.12, p.1949-1955. 1954.

SANTOS NETO, L. A. **Análise observacional das linhas de instabilidade formadas na costa Norte-Nordeste da América do Sul.** Trabalho de conclusão de curso do Curso de Graduação em Meteorologia da Universidade Federal do Pará, 41 pp, fevereiro de 2004.

SANHUEZA, E.; CARDENAS, L.; DONOSO, L.; SANTANA, M. **Effect of plowing on CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and NO fluxes from tropical savannah soils.** Journal of Geophysical Research, v.99, n.D8, p. 16.429-16.434, 1994.

SAUER, C.G.; PISANO, J.T.; FITZ, D.R. **Tunable diode laser absorption spectrometer measurements of ambient nitrogen dioxide, nitric acid, formaldehyde, and hydrogen peroxide in Parlier, California.** 1. Atmospheric Environment, v. 37, n.12, p.1583–1591, 2003.

SAURER, M., CHERUBINI, P., AMMANN, M., DE CINTI, B., SIEGWOLF, R., **First detection of nitrogen from NO<sub>x</sub> in tree rings: a N-15/N-14 study near a motorway.** Atmospheric Environment, v.38, n.18, p.2779-2787. 2004.

SHABIR, G.A. **Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization.** Amsterdam. Journal of Chromatography A, v.987, n.1/2, p. 57-66, 2003.

SHERWELL, J.; GARRISON, M.; YEGNAN A. **Emissions to delivered load: Who does what to whom?** Workshop on Atmospheric Deposition of Nitrogen. State University of New York, Binghamton, NY. STAC Publication 09-001. 2009.

SHEN, J.L; TANG, A.H; LIU, X.J; FANGMEIER, A; GOULDING, K.T.W; ZHANG, . F.S. **High concentrations and dry deposition of reactive nitrogen species at two sites in the North China Plain,** Environmental Pollution, v.157, n.11, p. 3106-3113, 2009.

SILVA NETO, S. P. da. **Importância do melhoramento de soja na produção sustentável do algodão no Oeste da Bahia.** Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011.

SITAUOLA, B.K.; HANSEN, S.; SITAUOLA, J.I.B.; BAKKEN, L.R. **Effects of soil compaction on N<sub>2</sub>O emission in agricultural soil.** Chemosphere - Global Change Science, v.2, p.367-371, 2000.

SKOOG, D.; WEST, D.M. & HOLLER, F.J. **Fundamentals of Analytical Chemistry,** Saunders College Publ. 7<sup>th</sup> Ed., NY, 1996.

SMITH, K.A. **The potential for feedback effects induced by global warming on emissions of nitrous oxide by soils.** Global Change Biology, v.3, p.327–338, 1997.

SOMMER, S.G.; JENSEN, E.S.; SCHJORRING, J.K. **Leaf absorption of atmospheric ammonia emitted from pig slurry applied beneath the canopy of winter wheat.** *Acta Agriculturae Scandinavica*, v.43, n.1, p.21-24. 1993.

STONE, L.F.; GUIMARÃES, C.M.; MOREIRA, J.A.A. **Compactação do solo na cultura do feijoeiro. I: Efeitos nas propriedades físico-hídricas do solo.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, p.207-212, 2002.

SUDIC. Superintendência de Desenvolvimento Industrial e Comercial.  
<http://www.sudic.ba.gov.br/infranew.htm>. 2013.

SUTTON, M.; REIS, S.; BAKER, S. **Atmospheric Ammonia: Detecting emission changes and environmental impacts.** Springer Sciences.464p. 2009.

TANG, Y.S.; SIMMONS, I.; VAN DIJK, N.; DI MARCO, C.; NEMITZ, E.; DAMMGEN, U. **European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes.** *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.13, n.3-4, p.183-195. 2009.

TANG, IN. **On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere.** *Atmospheric Environment*, v.14, n.7, p.819-828. 1980.

TAVARES, T. M. et al. **The influence of seaspray on the atmospheric chemistry of the Reconcavo of Bahia, Brazil.** *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, v.9, suplemento 2, p. 50-66. 1993.

TAYLOR, G.E.; TINGEY, D.T. **Sulfur dioxide flux into leaves of Geranium carolinianum L.** *Plant Physiology*, v.72, p. 237-244. 1983.

TOHJIMA, Y.; MUKAI, H.; MAKSYUTOV, S.; TAKAHASHI, Y.; MACHIDA, T.; KATSUMOTO, M.; FUJINUMA, Y. **Variations in atmospheric nitrous oxide observed at Hateruma monitoring station.** *Chemosphere - Global Change Science*, v.2, p.435-443, 2000.

TORRES, J.L. **Estudo das plantas de cobertura na rotação milho-soja em sistema de plantio direto no cerrado, na região de Uberaba-MG.** 2003. xvi, 108 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2003. Available at: <<http://hdl.handle.net/11449/105314>>.

TOSSELO, A. **De grão em grão o cerrado perde espaço, cerrado impactos no processo de ocupação.** Base de dados tropicais, 2000. CD-ROM.

TREBS, I; LARA, L.L; ZERI, L.M.M; GATTI, L.V; ARTAXO, P; DLUGI, R; SLANINA, J; ANDREA, M.O; MEIXNER, F.X., **Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondônia, Brazil).** *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 447–469. 2006.

TRUSCOTT, A.M.; PALMER, S.C.F.; MCGOWAN, G.M.; CAPE, J.N.; SMART, S. **Vegetation composition of roadside verges in Scotland: the effects of nitrogen deposition, disturbance and management.** *Environmental Pollution*, v.136, p.109-118, 2005.

USDA. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service – Brazil. Reports 2013-2014. Acesso: <http://www.fas.usda.gov/>. 2015.

VAN AARDENNE, J.A.; DENTENER, F.J.; KLIJN, C.G.M.; LELIEVELD, J.; OLIVIER, J.G.J. **A 1°x1° resolution dataset of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890-1990.** *Global Biogeochemical Cycles*, v.15, n.4, p.909-928. 2001.

VAN SCHÖLL, L.; NIEUWENHUIS, R. **Manejo da fertilidade do solo.** 1 ed. Fundação Agromisa, Wageningen. 93 p, 2003.

VARELLA, R.F.; BUSTAMANTE, M.M.C.; PINTO, A.S.; KISSELLE, K.W.; SANTOS, R.V.; BURKE, R.A.; ZEPP, R.G.; VIANA, L.T. **Soil fluxes of CO<sub>2</sub>, CO, NO, and N<sub>2</sub>O from an old pasture and from native savanna in Brazil.** *Ecological Applications*, v.14, n.4 Supplement, S221–S231, 2004.

VERCHOT, L.V.; DAVIDSON, E.A.; CATTANNIO, J.H. **Land use and biogeochemical controls of nitrogen oxide emissions from soils in eastern Amazonia.** *Global Biogeochemical Cycles*, 13: 31-46, 1999.

VITOUSEK, P.M.; FIELD, C.B. **Ecosystem constraints to symbiotic nitrogen fixers: a simple model and its implications.** *Biogeochemistry*, v;46, p.179-202, 1999.

[www.inmet.gov.br/html/observacoes.php](http://www.inmet.gov.br/html/observacoes.php). Acessado em setembro de 2012.

[www.fundacaoba.com.br](http://www.fundacaoba.com.br). Acessado em outubro 2012.

WALKER, J.T. Walker, **Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density.** *Atmospheric Environment*, 38:1235-1246. 2004.

WANG, H. AND JOHN, W. **Characteristics of the Berner Impactor for Sampling Inorganic Ions.** *Aerosol Science Technology*, 8(2): 157–172. 1988.

WANG G, WANG H, YU Y, GAO S, FENG J, GAO S, et al. **Chemical characterization of watersoluble components of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China.** *Journal of Atmospheric Environment*, 37: 2893–2902. 2003.

WEIER, K.L.; GILLAM, J.W. **Effect of Acidity on Nitrogen Mineralization and Nitrification in Atlantic Coastal Plain Soils.** *Soil Science Society American Journal*, v.50, p.1210–1214, 1986.

WICK, B.; VELDKAMP, E.; DE MELLO W.Z.; KELLER, M.; CRILL, P. **Nitrous oxide fluxes and nitrogen cycling along a pasture chronosequence in Central Amazonia, Brazil.** *Biogeosciences*, v.2, p.175–187, 2005.

WILLIAMS, E.J.; HUCHINSON, G.L.; FEHSENFELD, F.C. **NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from soil.** *Global Biogeochemistry Cycles*, v.6, n.4, p.351-388. 1992.

XIAOFENG, X.; HANQIN, T.; DAFENG, H. **Convergence in the relationship of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O exchanges between soil and atmosphere within terrestrial ecosystems.** *Global Change Biology*, v.14, p.1651–1660, 2008.

YAMULKI, S.; HARRISON, R.M.; GOULDING, K.W.T.; WEBSTER, C.P. **N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub> fluxes from a grassland: effect of soil Ph.** *Soil Biology and Biochemistry*, v.29, n.8, p.1199-1208, 1997.

ZAPPOLI, S.; ANDRACCHIO, A.; FUZZI, S.; FACCHINI, M.C.; GELENCSE, A.; KISS, G.; KRIVACSY, Z.; MOLNAR, A.; MESZAROS, E.; HANSSON, H.-C.; ROSMAN, K.; ZEBÜHR, Y. **Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility.** *Journal of Atmospheric Environment*, 33 (2733-2743). 1999.

ZBIERANOWSKI, A AND AHERNE, J. **Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid across a rural–urban–agricultural transect in southern Ontario, Canada.** *Atmospheric Environment*. v.62: 481-491, 2012.

ZHONG, Z, NELSON, L.M AND LEMKE R. **Nitrous oxide emissions from grain legumes as affected by wetting/drying cycles and crop residues.** *Biology and Fertility of Soils*, 47:687–699. 2011.

ZHOU, X.; ZHANG, N.; TERAVEST, M.; TANG, D.; HOU, J.; BERTMAN, S.; ALAGHMAND, M.; SHEPSON, P.; CARROLL, M.; GRIFFITH, S.; DUSANTER, S.; STEVENS, P. **Nitric acid photolysis on forest canopy surface as a source for tropospheric nitrous acid.** *Nature Geoscience*, v.4, n.7, p.440-443. 2011.

ZOTARELLI, L. **Influência do sistema de Plantio Direto e Convencional com rotação de culturas na agregação, acumulação de carbono e emissão de óxido nítrico num Latossolo Vermelho distroférico.** In: Escobar, L.F. Emissão de gases de efeito estufa em sistemas de manejo em solo do planalto médio do Rio Grande do Sul. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo). Universidade Federal de Santa Maria. 2008.

ZOU, J.; HUANG, Y.; SUN, W.; ZHENG, X.; WANG, Y. **Contribution of plants to N<sub>2</sub>O emissions in soil-winter wheat ecosystem: pot and field experiments.** *Plant and Soil*, v.269, p.205–211, 2005.

ZUCUNI, L. **Fluxo de gases de efeito estufa em sistemas de preparo do solo e rotação de culturas no planalto do Rio Grande do Sul.** Dissertação (Mestrado em engenharia agrícola, área de concentração em mecanização agrícola). 91f. Programa de Pós-Graduação em engenharia agrícola. Universidade Federal de Santa Maria. 2009.

## APENDÍCE A - Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento essencial que intermedia todos os processos da vida na terra. É o mais abundante dos elementos encontrados na matéria viva e um dos maiores limitantes da produção primária do planeta. Presente em muitos estados de oxidação como componente dos ácidos nucleicos (DNA e RNA), aminoácidos, proteínas e alguns hormônios, formando estruturas constituintes dos sistemas vivos (ATLAS, 2006; BASHKIN 2002; FENCHEL *et al.*, 2012).

A forma mais comum do Nitrogênio na natureza é no estado gasoso, como nitrogênio diatômico ( $N_2$ ). Seus maiores reservatórios na terra são a hidrosfera e a biosfera, sendo o principal gás encontrado constituindo aproximadamente 78% dos gases da atmosfera. O  $N_2$  gasoso é inerte e 99% não está disponível para a maioria dos organismos vivos por causa da sua tripla ligação (ADHYA, 2002; GALLOWAY *et al.*, 2003).

Os processos abióticos de fixação de  $N_2$  estão constituídos por atividades vulcânicas, radiações ionizantes, meteorização físico-química das rochas ígneas e sedimentares, assim como descargas elétricas durante as tempestades. Do ponto de vista biológico, apenas um número limitado de micro-organismos tem a capacidade de converter  $N_2$  atmosférico em nitrogênio reativo<sup>1</sup>. Existem organismos de vida livre como procariontes aeróbicos (*Azotobacter*, *Beijerinckia*), ou microaerofílicos (*Azospirillum*) em solos, *habitat* marinho e em água doce, neste último principalmente heterocistos de cianobactérias. Também se encontram arqueias, fungos e associações simbióticas radiculares, a exemplo da associação que se encontra nos nódulos da soja (STEENHOUDT & VANDERLEYDEN, 2000; TSAGOU *et al.*, 2003).

O processo realizado por estes organismos se denomina “Fixação Biológica do Nitrogênio” (FBN). A conversão do nitrogênio molecular para amônia é realizada pela

---

<sup>1</sup> Nitrogênio reativo: faz referência a todas as espécies nitrogenadas que são ativas biologicamente, fotoquimicamente reativas e radioativas na atmosfera e na biosfera (TAMM, 1991; KRUPA, 1997)

ação do complexo nitrogenase e oxigênio molecular; desta forma, o nitrogênio fica disponível na biosfera (Nr) (CLEVELAND et al. 1999).

O ciclo biogeoquímico do Nitrogênio representa um dos mais importantes ciclos de nutrientes, que sustenta a vida na terra, intermediada em grande parte pela atividade dos micro-organismos que utilizam a energia derivada das transformações. Portanto, as diversas transformações do N permitem a circulação do  $N_2$  através dos ambientes terrestres e aquáticos, determinando sua produtividade ecológica, além de ser importante para outros ciclos biogeoquímicos. Assim, o Nr inclui formas inorgânicas reduzidas, inorgânicas oxidadas e compostos orgânicos, como se mostra na tabela 41. Os íons nitrato ( $NO_3^-$ ) e amônio ( $NH_4^+$ ) são as formas predominantemente consumidas pelos organismos (ATLAS & BARTHA, 2002; GALLOWAY et al., 2004).

**Tabela 41** - Espécies de Nitrogênio reativo (Nr)

Espécies Inorgânicas reduzidas	$NH_x$	Amônia ( $NH_3$ )
		Íon amônio ( $NH_4^+$ )
Espécies Inorgânicas oxidadas	$NO_x$	Óxido nítrico (NO)
		Dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ )
		Óxido nitroso ( $N_2O$ )
		Nitrato ( $NO_3^-$ )
		Nitrito ( $NO_2^-$ )
Compostos orgânicos		Ureia
		Aminas
		Proteínas
		Ácidos nucleicos

Fonte: Adaptado de SCOPE (2007).

O conteúdo de N na atmosfera livre e na atmosfera do solo em um perfil de 20 cm é semelhante. A fase gasosa ocupa a quarta parte do volume total do solo médio. O ar se localiza e distribui pelos poros do solo permitindo a troca gasosa com a atmosfera exterior e renovando-se continuamente. Esta dinâmica se realiza através do processo de difusão (BLAYA & GARCIA, 2003) (tabela 42).

**Tabela 42** - Composição média do ambiente no solo superficial (20cm) e na atmosfera livre

Componente	Atmosfera livre (%)	Atmosfera do solo (%)
Oxigênio – O <sub>2</sub>	21,0	10 – 20
Nitrogênio – N <sub>2</sub>	78,1	78,5 - 80
Dióxido de Carbono – CO <sub>2</sub>	0,03	0,2 - 3,5
Vapor de Água – H <sub>2</sub> O	Variável	Em saturação

Fonte: Adaptado de BLAYA & GARCIA, 2003. CÓN SUL et al., 2004

A composição da atmosfera do solo é muito variável e pouco estudada devido a sua facilidade de mudar rapidamente, embora seja muito importante por ser responsável pelas reações de oxidação, respiração dos organismos do solo e das raízes das plantas. Em condições ideais, a atmosfera do solo está constituída por 25% de fase gasosa, 25% de água e 50% de fase sólida (5% fração orgânica e 45% material mineral).

A composição do ar do solo varia com a profundidade e com as mudanças de estação e o manejo do solo. Essas variações afetam essencialmente os conteúdos de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e estão influenciadas pela quantidade de espaço poroso que o solo possui e pela intensidade das reações bioquímicas que se apresentam. Por exemplo: nos períodos de maior atividade biológica (primavera e outono), o O<sub>2</sub> diminui e o CO<sub>2</sub> aumenta.

Nos solos com pouca drenagem, uma grande parte dos seus poros fica cheia de água, como ocorre depois de chuvas fortes. Quando isto acontece, o volume dos poros ocupado pelo ar é menor do que 10% do total do solo (uma porcentagem  $\leq 10$  é considerada insuficiente para as funções da vida). A renovação de ar se paralisa devido ao suprimento da fonte exterior, resultando na diminuição do O<sub>2</sub> no solo, enquanto o O<sub>2</sub> remanescente é consumido pela respiração das raízes, pelo metabolismo dos micro-organismos aeróbicos e pelos processos químicos de oxidação.

Quando atingidos os níveis mais baixos de  $O_2$ , especificamente em solos muito úmidos e de textura fina, se apresentam fenômenos de asfixia das raízes, diminuição da atividade microbiana, retardamento nos processos importantes de nutrição vegetal, aumento nos processos redutores com produção de formas nitrogenadas gasosas, compostos de enxofre e formas reduzidas de ferro e manganês (BLAYA & GARCIA, 2003).

### **O Nitrogênio como fator limitante nos ecossistemas**

Nos ecossistemas terrestres, a ciclagem de carbono (C) está estritamente relacionada ao ciclo de nutrientes, especialmente do N; a disponibilidade de N que é mineralizado por meio dos processos de decomposição da matéria orgânica determinará o ganho líquido de C do ecossistema mediante o controle da produtividade primária (LUO et al., 2001).

Quando a concentração de  $CO_2$  na atmosfera se eleva, a fotossíntese tende a ser estimulada pela atividade das enzimas fixadoras de C e, conseqüentemente, mais biomassa vegetal é produzida. Esse crescimento adicional das plantas implica maior acumulação de carbono nas estruturas de vida longa, como a madeira e aumento da estocagem de carbono no solo. Isto leva ao aumento na demanda de N para suportar o maior crescimento da vegetação (VAN GROENIGEN et al., 2002).

Na ausência de novas entradas de N ou havendo redução, a disponibilidade de N mineral decresce ao longo do tempo em resposta aos níveis elevados de  $CO_2$  na atmosfera, o que reduz a disponibilidade de N mineral para as plantas em longo prazo, ocorrendo um aumento do sequestro de N em estruturas de vida longa na planta e na matéria orgânica do solo (LUO et al., 2001).

Os mecanismos de longo prazo, que afetam o suprimento global de N, incluem o aumento da fixação biológica, a diminuição das perdas por lixiviação e volatilização, e o aumento da retenção do N depositado pela via atmosférica. Esses mecanismos podem

promover o aumento da produção primária bruta<sup>2</sup> sob condições de concentração elevada de CO<sub>2</sub>, mesmo que a quantidade de N no ecossistema permaneça constante. No entanto, também podem disparar dois mecanismos de retroalimentação negativa: maior produção de tecidos vegetais com alta razão C/N ou o aumento da razão C/N em material vegetal já existente, que produziria serapilheira<sup>3</sup> de baixa qualidade (com baixo conteúdo de N) (GILL et al., 2002).

### **Fixação biológica do nitrogênio (FBN)**

No processo da FBN, o N<sub>2</sub> atmosférico ou o nitrogênio presente em fertilizantes sintéticos, adubo, esterco de origem animal e resíduos de colheita são adicionados ao solo, reagem para formar compostos de nitrogênio assimiláveis para toda a biota. Desta forma, o nitrogênio, orgânico ou inorgânico, é transformado em nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) por mineralização, hidrólise e nitrificação, mediado principalmente por bactérias. Esse processo é catalisado por redução enzimática do N<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e várias formas orgânicas nitrogenadas como se observa na figura 1 (STEVENSON & COLE, 1999).

A fixação biológica de nitrogênio representa, anualmente, cerca de 100 milhões de toneladas de N para ecossistemas terrestres e de 30 a 300 milhões para ecossistemas marinhos. Adicionalmente, 20 milhões de toneladas resultam da fixação química devido a fenômenos atmosféricos (MOSIER, 2002).

Existem duas limitações principais para a fixação biológica de N: a primeira está relacionada com a fonte de energia requerida para separar a ligação tripla do N<sub>2</sub>. A energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) para a formação de NH<sub>3</sub> a partir de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é negativa a 25°C. No entanto, somente um número reduzido de microrganismos simbióticos e não simbióticos ou de vida livre, com sistemas catalíticos altamente desenvolvidos, tem a capacidade de fixar o nitrogênio (BASHKIN, 2003).

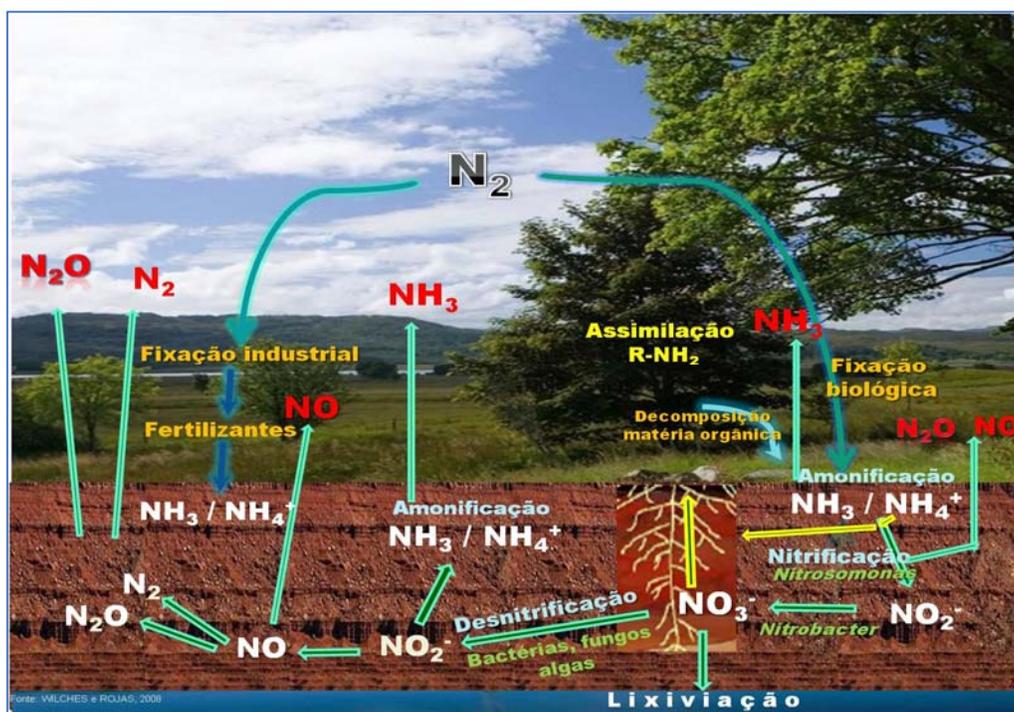
---

<sup>2</sup> Produção primária bruta: quantidade neta de carbono capturado pela planta através do processo de fotossíntese a cada ano (MELILLO et al., 2001).

<sup>3</sup> Serapilheira: material que se encontra na parte superficial do piso da floresta, composto de folhas, fragmentos de casca, galhos, flores, frutos e outras partes (KOEHLER, 1989)

A segunda limitação, por sua vez, está relacionada com as condições anaeróbicas obrigatórias para a fixação, já que se trata de um processo redutivo. Desta forma, unicamente aqueles microrganismos que se desenvolvem em ambientes anaeróbios ou aqueles que podem criar este ambiente poderiam fixar N. Nos ecossistemas terrestres, as bactérias simbióticas, particularmente as do gênero *Rhizobium*, que são encontradas nas raízes de muitas plantas leguminosas, têm o papel mais importante. Nos ecossistemas aquáticos, as cianobactérias são as principais fixadoras, sendo responsáveis por 80% do nitrogênio fixado em água fresca.

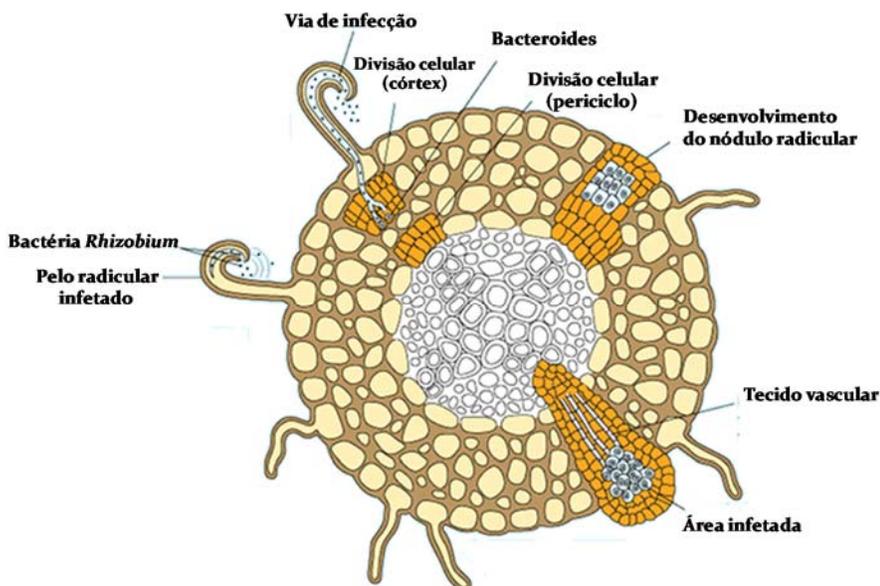
**Figura 84** – Ciclo do Nitrogênio



Fonte: Autor (2012).

Os rizóbios são bactérias que promovem a FBN nas plantas por meio da associação com as raízes (simbiose), resultando na formação de estruturas denominadas nódulos. As raízes emitem sinais químicos (flavonóides), que atraem os rizóbios. Por sua vez, as bactérias emitem sinais que estimulam o crescimento dos pelos radiculares, se curvando por invaginação da membrana plasmática e formando uma via de infecção (Figura 84).

**Figura 85** - Formação de nódulo por simbiose rizóbio - planta



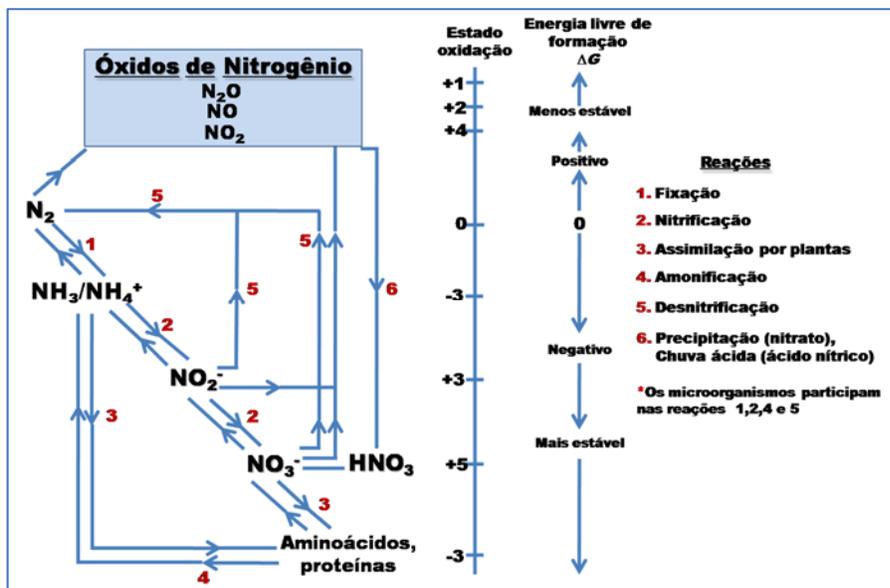
Fonte: Pearson education, Inc. publishing as Benjamin Cummings (2010).

As bactérias penetram no córtex da raiz dentro da via de infecção. As células do córtex da raiz e o periciclo começam a se dividir e as vesículas que contêm as bactérias germinam nas células corticais. As membranas da vesícula se derivam por invaginação das membranas plasmáticas da raiz celular. O crescimento continua na região afetada do córtex e periciclo e estas duas massas formam o nódulo. Este, por sua vez, continua crescendo e o tecido vascular que conecta o nódulo ao xilema e ao floema se desenvolve. Este tecido vascular fornece nutrientes ao nódulo e leva compostos nitrogenados do nódulo ao resto da planta.

### **Características do Ciclo do Nitrogênio**

A química e reciclagem do nitrogênio no ambiente é muito complexa devido ao grande número de estados de oxidação que apresentam suas espécies. Portanto, é possível que aconteçam diversas transformações químicas, bioquímicas, geoquímicas e biogeoquímicas (Figura 86).

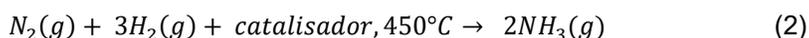
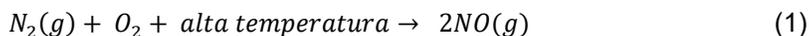
**Figura 86** - Espécies químicas relacionadas com o ciclo do nitrogênio, mudanças no estado de oxidação e estabilidade



Fonte: Adaptado de MATSON & HARRIS (1995). O'NEILL (1998)

Diversas espécies de microrganismos realizam as transformações entre estes estágios e utilizam a energia liberada nas mudanças de potencial redox para manter seus processos vitais. São várias as formas em que o N é processado na biosfera. Estas formas são importantes para o ciclo terrestre e oceânico.

A atmosfera contém aproximadamente  $3.9 \times 10^{15}$  T de  $N_2$  (BASHKIN, 2003). A fixação biológica de nitrogênio e a produção de  $NO$  durante a combustão e relâmpagos são o principal sumidouro natural (1). A fixação industrial de  $N_2$  acontece com o processo industrial desenvolvido por Haber Bosch para produção de fertilizantes (2).



As diversas transformações do nitrogênio permitem a circulação do  $N_2$  através dos ambientes terrestres e aquáticos determinando sua produtividade ecológica, além de ser importante para outros ciclos biogeoquímicos. Estima-se que a totalidade de

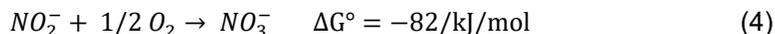
nitrogênio fixado abioticamente é somente 20% da quantidade fixada biologicamente (CLEVELAND et al., 1999; KRUPA, 1997; TAMM, 1991).

### Assimilação de NH<sub>3</sub>

Com o processo de assimilação, a amônia se transforma em formas orgânicas. Esta etapa é de grande importância para aqueles microrganismos que podem assimilar diretamente a amônia, porque é produzida energia suficiente para seus processos metabólicos. As plantas também podem apresentar assimilação de NH<sub>3</sub>, realizando incorporação na síntese de compostos como proteínas (GALLOWAY et al, 2004). Os íons livres de amônio não existem por muito tempo em ambientes aeróbios onde são nitrificados facilmente no processo de nitrificação.

### Nitrificação

Nesta etapa, acontece a oxidação de NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a íon nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), principalmente por bactérias do gênero *Nitrosomonas*. Sequencialmente, o NO<sub>2</sub><sup>-</sup> é oxidado por bactérias do gênero *Nitrobacter* a nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Com estes dois passos conjugados, se dá a liberação de energia utilizada pelos microrganismos (MCLAREN & CAMERON, 1996). A equação típica é:



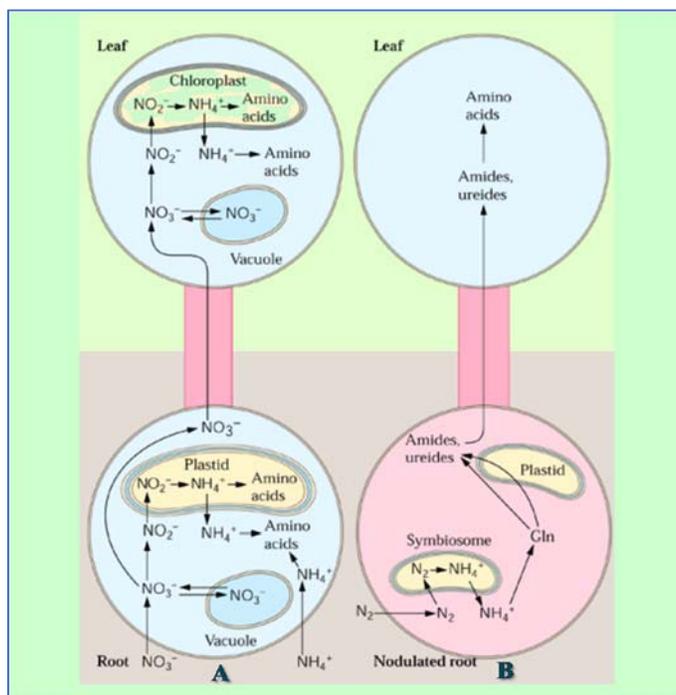
Os microrganismos envolvidos no processo de nitrificação são autotróficos, portanto utilizam o CO<sub>2</sub> como fonte de carbono, ganham energia da oxidação de amônio e realizam o processo em condições aeróbicas. O papel das bactérias heterotróficas que utilizam compostos orgânicos é menos significativo. No entanto, também podem levar a cabo processos de nitrificação. Alguns compostos intermediários como hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH), NO e N<sub>2</sub>O podem ser gerados nessas reações. Duas vias podem ser monitoradas para nitratos em ecossistemas terrestres e aquáticos: a primeira está relacionada com a redução assimilatória do nitrato e a

segunda com a desnitrificação (VAN ELSAS et al., 1997), conforme ilustrado na Figura X.

As duas formas inorgânicas de nitrogênio que a planta absorve geralmente são  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , mas também pode ocorrer absorção direta da ureia pelas folhas ou pequenas quantidades através de aminoácidos solúveis em água (IPF, 1998).



**Figura 87** - Fixação de Nitrogênio em plantas não simbióticas (A) e simbióticas (leguminosas) (B)



Fonte: Buchanan et al. (2000)

### Redução assimilatória do nitrato

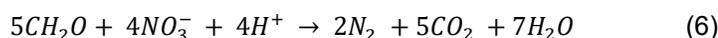
Uma grande variedade de microrganismos, como bactérias, fungos e algas, incorpora os íons  $\text{NO}_3^-$  à matéria orgânica onde ocorre a redução assimilatória do  $\text{NO}_3^-$  formando  $\text{NO}_2^-$ . A maioria das plantas podem assimilar tanto formas reduzidas quanto oxidadas de N (CHAPIN et al., 2002).

## Amonificação

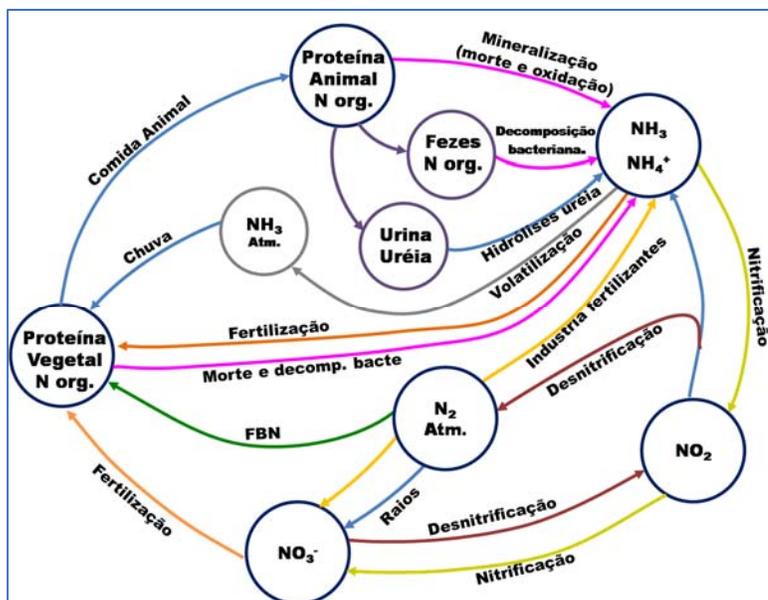
A amonificação é a fonte principal de N reduzido em organismos vivos, que pode ser definida como a quebra de compostos orgânicos nitrogenados, resultando em amônia ou íon amônio, como se encontra na Figura 88(BASHKIN, 2006).

## Desnitrificação

Alguns microrganismos absorvem o  $\text{NO}_2^-$  e o convertem a  $\text{NH}_3$  e íons  $\text{NH}_4^+$ , em um novo processo de amonificação sob condições anaeróbias. Outros microrganismos seguem uma rota mais complexa, na qual transformam o  $\text{NO}_3^-$  em  $\text{NO}$ ; uma parte desse gás escapa para atmosfera, outra parte continua no processo de redução sequencialmente até gerar uma mistura de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ , os quais são liberados para a atmosfera. Desse modo, se completa o ciclo do N (O'NEILL, 1998).



**Figura 88** - Esquema de transformações no ciclo do Nitrogênio



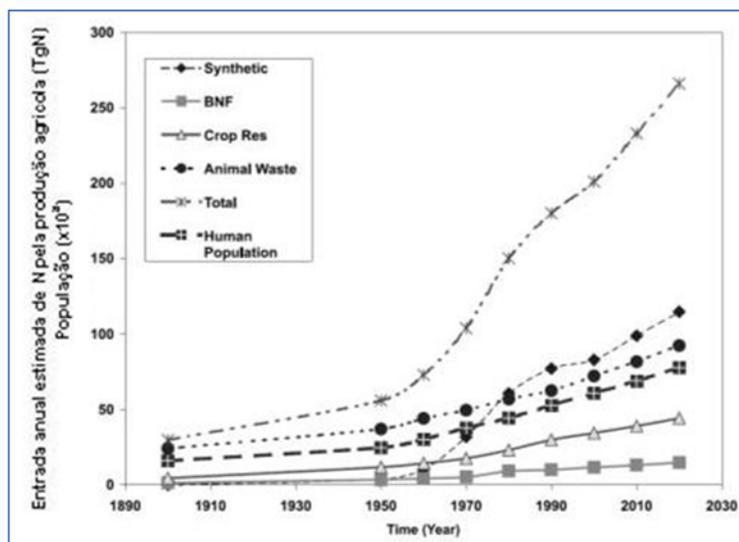
Fonte: Adaptado de BASHKIN (2003)

## Alteração do ciclo do Nitrogênio

Desde o início da Revolução Industrial, o homem tem aumentado as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEEs) para a atmosfera. Um dos principais motivos para a acumulação destes gases é o aumento na queima de combustíveis fósseis. No entanto, as mudanças no uso do solo, o uso de fertilizantes, o desmatamento e a queima de biomassa são outras fontes de emissão de GEEs para a atmosfera (HARRISON et al., 1995).

Antes da utilização de fertilizantes nitrogenados sintéticos, os processos de fixação de nitrogênio e de desnitrificação estavam equilibrados, mas com o aumento da intervenção antrópica, este equilíbrio se alterou (ABER, 1992). O uso inadequado do nitrogênio tem levado a alteração global no seu ciclo com efeito principal sobre os recursos hídricos superficiais e subterrâneos no mundo todo.

**Figura 89** - Consumo global de fertilizante nitrogenado nos últimos 39 anos



Fonte: MOSIER & KROEZE (2000)

Adicionalmente, existe o aporte das emissões de compostos nitrogenados aerotransportados, que se depositam no solo por precipitação úmida e seca. Outras fontes que impactam o ciclo do nitrogênio provêm dos vazamentos de sistemas sépticos

domésticos, descargas industriais, dejetos animais e deficiências em saneamento básico (Figura 89).

Algumas atividades agrícolas, como aquelas extensivas e intensivas, associadas ao uso desmedido de fertilizantes, têm dobrado a quantidade de nitrogênio que a cada ano se incorpora aos ciclos biológicos da terra. De acordo com a FAO (2016), os fertilizantes nitrogenados aumentaram sua demanda a nível global passando de 105.3 milhões de toneladas no ano 2011 a 112,9 milhões no ano 2015.

Considera-se que o sistema agrícola é a principal fonte de emissão do  $N_2O$ , responsável por cerca de 70% da sua emissão total. Já há um consenso quanto ao fato de perturbações antropogênicas no solo (uso da terra, irrigação, aragem, fertilização, etc.) ser o principal responsável pelo aumento atmosférico de  $N_2O$  (IPCC, 2006).

Aproximadamente 10% do nitrogênio aplicado no solo se encontra nos alimentos. A maior parte é perdida para o meio ambiente durante a produção agrícola de alimentos e posterior ingestão humana. O nitrogênio aplicado nos solos agrícolas é retido parcialmente, mas existem perdas por lixiviação, desnitrificação e volatilização de formas gasosas ( $NH_3$  e  $NO_x$ ), que posteriormente são depositadas no solo e fontes de água (GALLOWAY et al., 2002; ANEJA et al., 2006).

Galloway e colaboradores (2003) destacaram o impacto que o nitrogênio reativo ( $Nr$ ) tem sobre o ambiente e o homem, onde um átomo de N pode ter a seguinte sequência de reações:

1. Aumentar o ozônio ( $O_3$ ) troposférico e aerossóis, que induzem doenças respiratórias, câncer e doenças cardíacas.
2. Aumentar o material particulado fino, alterando a visibilidade.
3. Alterar a produtividade das florestas e pastagens, sendo diminuída quando aumenta a deposição atmosférica de  $Nr$ , o que afeta a biodiversidade em muitos *habitats* naturais.

4. Acidificar as águas de superfície, junto com enxofre, apresentando perdas de biodiversidade em lagoas e fontes de água em muitas regiões do mundo.
5. Incrementar a poluição dos ecossistemas costeiros. O nitrogênio reativo é responsável pela eutrofização, hipóxia, perda da biodiversidade e degradação.
6. Aumentar o potencial de efeito estufa da atmosfera, através da produção de  $N_2O$ , o que leva também a depleção do ozônio estratosférico.

## REFERÊNCIAS

- ADHYA, T.K.; PATHAK, H.S.; CHHABRA, A. **N-fertilizers and gaseous-N emission from rice-based cropping system**. In Agricultural Nitrogen Use and its Environmental Implications. International Publishing House. New Delhi, p. 459-476, 2007.
- ANEJA, V.P.; SCHLESSINGER, W.H.; NIYOGI, D.; JENNINGS, G.; GILLIAM, W.; KNIGHTON, R.E. **Emerging national research needs for agricultural air quality**. EOS, v.87, p.25–36, 2006.
- ATLAS, R.M.; BARTHA, R. **Ecología microbiana y Microbiología ambiental**. Madrid. Ed.Pearson Educación. S.A., 2002.
- BASHKIN, V.N. **Environmental Chemistry: Asian Lessons**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 480p. 2003.
- BLAYA, S.N.; GARCÍA, G.N. Capítulo 5. **El Agua y la Atmosfera del Suelo**. In: Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Mundi-Prensa, Madrid, p. 81-98, 2003.
- BUCHANAN, B.B.; GRUISSEM, W.; JONES, R.L. **Biochemistry and molecular biology of plants**. American Society of Plant Physiologists, Rockville, Maryland. 1408p. 2000.
- CHAPIN, F.S.; MATSON, P.A.; MOONEY, H.A. **Principles of terrestrial ecosystem ecology**. New York: Springer Science, 436p, 2002.
- CLEVELAND, C.C.; TOWNSEND, A.R.; SCHIMMEL, D.S.; FISHER, H.; HOWARTH, R.W.; HEDIN, L.O. **Global patterns of terrestrial biological nitrogen ( $N_2$ ) fixation in natural ecosystems**. Global Biogeochemical Cycle, v.13, p.623–645, 1999.
- CÓNSUL, J.M.D.; THIELE, D.; VESES, R.C.; BAIBICH, I.M. **Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio**. Química Nova, v.27, p.432-440, 2004.
- FENCHEL, T.H.; KING, G.H.; BLACKBURN, T. **Bacterial Biogeochemistry. The Ecophysiology of Mineral Cycling**. 3rd. San Diego: Academic Press, 303p, 2012.

GALLOWAY, J.N.; COWLING, E.B.; SEITZINGER, S.J.; SOCOLOW, R. **Reactive nitrogen**: Too much of a good thing. *Ambio*, v.33, p.60-63, 2002.

\_\_\_\_\_.; ABER, J.D.; ERISMAN, J.W.; SEITZINGER, S.P.; HOWARTH, R.H.; COWLING, E.B.; COSBY, R.J. **The nitrogen cascade**. *BioScience*, v.53, p.341-356, 2003.

\_\_\_\_\_.; 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.; MICHAELS, A.F.; PORTER, J.H.; TOWNSEND, A.R.; VOROSMARTY, C.J. **Nitrogen cycles**: past, present and future. *Biogeochemistry*, v.70, p.153-226, 2004.

GILL, R.A.; POLLEY, H.W.; JOHNSON, H.B.; ANDERSON, L.J.; MAHERALI, H.; JACKSON, R.B. **Nonlinear grassland responses to past and future atmospheric CO<sub>2</sub> ecosystems in sequestering anthropogenic CO<sub>2</sub>**. *Nature*, v.417, p.279-282, 2002.

IPCC. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. **Agriculture, forestry and other land use**. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme: IGES, 2006.

IPF - Instituto da Potassa e Fosfato. **Manual Internacional de Fertilidade do Solo**. 2. ed. Piracicaba. 37-51 p, 1998.

KOEHLER, C. W. **Variação estacional da deposição da serrapilheira e de nutrientes em povoamentos de Pinus taeda na região de Ponta Grossa**. 138f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1989.

KRUPA, S. **Global climate change**: processes and products an overview. *Environmental Monitoring and Assesment*, v.46, p.73–88, 1997.

LUO, Y.; YANG, X.; CARLEY, R.; PERKINS, C. **Effects of geographical location and land use on atmospheric deposition of nitrogen in the State of Connecticut**. *Environmental Pollution*, v.124, p.437-448, 2003.

MATSON, R.C.; HARRIS, P.C. **Biogenic Trace Gases**: Measuring Emissions from Soil and Water. Oxford: Blackwell Science Ltd. 1995.

MCLAREN, R.G.; CAMERON, K.C. **Soil, plant and fertilizer nitrogen**. Soil Science. Auckland: Oxford University Press, 1996.

MELILLO, J.M.; STEUDLER, P.A.; FEIGL, B.J.; NEILL, C.; GARCIA, D.; PICCOLO, M.C.; CERRI, C.C.; TIAN H. **Nitrous oxide emissions from forests and pastures of various ages in the Brazilian Amazon**. *Journal of Geophysical Research*, v.106, n.D24, p. 34,179-34,188, 2001.

MOSIER, A.R.; DUXBURY, J.M.; FRENEY, J.R.; HEINEMEYER, O.; MINAMI, K. **Assesing and mitigating N<sub>2</sub>O emissions from agricultural soils**. Climatic Change, v.40, p.7-38, 1998.

O'NEILL, P. **Environmental chemistry**. Germany: Thomson Science, 1998.

SCOPE. Scientific Committee on Problems of the Environment of ICSU. **Human alteration of the nitrogen cycle: Threats, benefits and opportunities**. UNESCO - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. 2007.

STEENHOUDT, O; VANDERLEYDEN, J. **Azospirillum, a free-living nitrogen-fixing bacterium closely associated with grasses: genetic, biochemical and ecological aspects**. **FEMS Microbiology Review**, v.24, p.487–506, 2000.

STEVENSON FJ, COLE MA. **Cycles of soil: Carbon, Nitrogen, Phosporus, Sulfur, Micronutrients**. United States of America: Jhon Willey & Sons, 1999.

TAMM, C. **Nitrogen in terrestrial ecosystems**. Berlin: Springer Verlag, 1991.  
TSAGOU, V.; KEFALOGIANNI, I.; SINI, K.; AGGELIS, G. **Metabolic activities in Azospirillum lipoferum grown in the presence of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**. Applied Microbiology and Biotechnology, v.62, p.574–578, 2003.

VAN ELSAS, J.D.; TREVORS, J.T.; WELLINGTON, E.M. **Modern soil microbiology**. New York: Marcel Dekker, 683 p. 1997.

VAN GROENIGEN J.W.; KASSEL, C. **Salinity-induced patterns of natural abundance carbon-13 and nitrogen-15 in plant and soil**. Soil Science Society of America Journal, v.66, p.489-498, 2002.

**APENDÍCE B - Condições meteorológicas y estudo da variação diurna de N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>**

CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS CERRADO EPOCA CHUVA							
Data	Hora	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Pressão (hPa)	Vento (m/s)		Chuva (mm)
	UTC				Vel	Dir	
1/18/2012	6	18.2	94	927	2.1	270°	0
1/18/2012	8	18.4	94	927	1.2	212°	0
1/18/2012	10	19.6	93	928	0.2	326°	0
1/18/2012	12	22.8	76	929	3.3	159°	0
1/18/2012	14	26	62	929	2.4	135°	0
1/18/2012	16	24.4	75	925	2.5	179°	0.4
1/18/2012	18	22.1	85	925	1.6	273°	0.6
1/19/2012	6	19	93	927	1.6	85°	0
1/19/2012	8	18.1	92	926.7	1.5	174°	3
1/19/2012	10	18.4	93	926.4	1.7	187°	3.2
1/19/2012	12	21.6	81	929	0.5	271°	0
1/19/2012	14	22.8	88	928.8	1.6	87°	0
1/19/2012	16	25.5	90	927.6	2.9	58°	2.8
1/19/2012	18	25.5	94	926.2	4.2	38°	0
1/20/2012	6	19	94	927.3	2	244°	0
1/20/2012	8	18.7	95	927.8	0.4	319°	0
1/20/2012	10	19.3	95	928.7	1.6	267°	1.3
1/20/2012	12	24.6	93	929.6	3.7	144°	0
1/20/2012	14	27.4	81	929.1	2.6	144°	0
1/20/2012	16	28.1	71	927.4	1.2	90°	0
1/20/2012	18	28.5	71	925.5	3.4	92°	0
1/21/2012	6	19.1	95	926.9	1	256°	0
1/21/2012	8	19.1	94	927.2	2.4	231°	0
1/21/2012	10	19.7	94	928.6	2.1	61°	0
1/21/2012	12	24	93	929.3	1.7	132°	0.2
1/21/2012	14	19.2	94	927.7	1.7	265°	0.2
1/21/2012	16	28.1	76	927.3	3.1	62°	0
1/21/2012	18	25.6	76	925.1	4.2	253°	0
1/22/2012	6	18	93	925.5	1.9	251°	0
1/22/2012	8	17.8	93	925.8	1.2	117°	0
1/22/2012	10	20	91	927.1	0.6	181°	0
1/22/2012	12	25	72	928.1	3.2	60°	0
1/22/2012	14	27	60	927.9	3.9	66°	0
1/22/2012	16	28.2	75	926.6	3.6	65°	0
1/22/2012	18	23.5	81	924.3	4.2	97°	2.6

Estudo da variação diurna de N <sub>2</sub> O, Cerrado (Epoca de Chuva)						
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (µg m <sup>-3</sup> )	Fluxo (µgN <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
			Câmara	Solo 10cm		
18/01/2012	To	11:00	34.3	29.2	33.56	22.02
	T1	12:30	35.1	30.9	143.66	
	To	14:00	36.5	31.5	50.58	18.40
	T1	15:30	35.2	31.7	142.58	
	To	16:20	33.9	31.5	37.08	10.70
	T1	17:50	32.3	30.6	90.56	
19/01/2012	To	7:30	22.7	24.3	22.95	11.45
	T1	8:50	25	25.3	80.19	
	To	9:00	24.9	25.5	22.96	23.67
	T1	10:30	32.5	28.9	141.29	
	To	11:00	29.4	27.5	54.73	13.38
	T1	12:30	29.7	26.9	121.61	
	To	14:00	32.1	28.6	15.90	10.68
	T1	15:30	31.9	29.1	69.30	
20/01/2012	To	7:30	22.7	24.1	15.88	8.91
	T1	8:50	28.3	25.2	60.41	
	To	9:00	26.8	25.9	33.54	17.57
	T1	10:30	34.3	27.9	121.42	
	To	11:00	38.3	29.1	90.04	25.16
	T1	12:30	36.9	30.6	215.87	
	To	14:00	35.9	30.7	15.90	15.06
	T1	15:30	34.5	31.4	91.18	
	To	16:20	36.3	31.7	51.20	11.70
T1	17:50	31.2	29.5	109.72		
21/01/2012	To	7:30	21.7	23.6	53.10	10.53
	T1	8:50	28.4	26.1	105.74	
	To	9:00	28.1	25.7	16.85	16.18
	T1	10:30	37.3	30.7	97.77	
	To	11:00	32.1	28.9	59.98	20.34
	T1	12:30	44.6	34.3	161.67	
	To	14:00	38.4	32.9	57.25	17.48
	T1	15:30	32.4	32.3	144.64	
	To	16:20	31.1	29.8	22.06	12.77
T1	17:50	31.2	30.3	85.90		
22/01/2012	To	9:00	32.3	26.7	22.95	16.15
	T1	10:30	36	29.1	103.69	
	To	11:00	36.9	28.5	44.14	22.20
	T1	12:30	38.6	32.2	155.13	
	To	14:00	41.5	33.9	55.17	16.09
	T1	15:30	34.8	34	135.64	
	To	16:20	33.5	33.1	30.31	10.18
T1	17:50	30.6	32.3	81.21		

<b>Estudo da variação diurna de CO<sub>2</sub>, Cerrado (Epoca de Chuva)</b>						
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (mg m <sup>-3</sup> )	Fluxo (mgCO <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
			Câmara	Solo 10cm		
18/01/2012	To	11:00	34.3	29.2	1145.23	205.57
	T1	12:30	35.1	30.9	2173.10	
	To	14:00	36.5	31.5	941.16	185.31
	T1	15:30	35.2	31.7	1867.71	
	To	16:20	33.9	31.5	597.55	72.79
	T1	17:50	32.3	30.6	961.49	
19/01/2012	To	7:30	22.7	24.3	255.31	67.50
	T1	8:50	25	25.3	592.79	
	To	9:00	24.9	25.5	460.68	71.59
	T1	10:30	32.5	28.9	818.64	
	To	11:00	29.4	27.5	276.58	166.65
	T1	12:30	29.7	26.9	1109.82	
	To	14:00	32.1	28.6	84.12	125.14
	T1	15:30	31.9	29.1	709.82	
20/01/2012	To	7:30	22.7	24.1	255.16	79.78
	T1	8:50	28.3	25.2	654.08	
	To	9:00	26.8	25.9	1453.22	132.45
	T1	10:30	34.3	27.9	2115.48	
	To	11:00	38.3	29.1	357.99	240.99
	T1	12:30	36.9	30.6	1562.97	
	To	14:00	35.9	30.7	256.75	183.45
	T1	15:30	34.5	31.4	1174.00	
	To	16:20	36.3	31.7	119.67	72.89
	T1	17:50	31.2	29.5	484.12	
21/01/2012	To	7:30	21.7	23.6	3.86	73.98
	T1	8:50	28.4	26.1	373.75	
	To	9:00	28.1	25.7	2663.45	177.72
	T1	10:30	37.3	30.7	3552.08	
	To	11:00	32.1	28.9	1640.92	323.03
	T1	12:30	44.6	34.3	3256.06	
	To	14:00	38.4	32.9	688.91	102.87
	T1	15:30	32.4	32.3	1203.28	
	To	16:20	31.1	29.8	925.65	76.19
	T1	17:50	31.2	30.3	1306.61	
22/01/2012	To	9:00	32.3	26.7	925.65	235.93
	T1	10:30	36	29.1	2105.31	
	To	11:00	36.9	28.5	925.65	335.55
	T1	12:30	38.6	32.2	2603.38	
	To	14:00	41.5	33.9	1840.38	321.11
	T1	15:30	34.8	34	3445.93	
	To	16:20	33.5	33.1	2109.28	212.01
	T1	17:50	30.6	32.3	3169.31	

CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS CERRADO EPOCA SECA							
Data	Hora	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Pressão (hPa)	Vento (m/s)		Chuva (mm)
	UTC				Vel	Dir	
5/6/2011	6	19.9	87	929	3	107°	0
5/6/2011	8	18.6	90	928	0	72°	0
5/6/2011	10	18.8	90	928	3	153°	0
5/6/2011	12	18.2	92	929	2	139°	0
5/6/2011	14	21.7	79	931	4	128°	0
5/6/2011	16	25.8	62	931	4	108°	0
5/6/2011	18	28.2	53	930	3	120°	0
5/7/2011	6	19.7	81	930	2	127°	0
5/7/2011	8	19.3	82	928.6	4	158°	0
5/7/2011	10	17.8	86	928.6	3	124°	0
5/7/2011	12	17.9	87	930	1	156°	0
5/7/2011	14	23.1	70	931	4	97°	0
5/7/2011	16	27.3	56	931	5	104°	0
5/7/2011	18	28.4	49	928.6	6	125°	0
5/8/2011	6	18.9	86	928.6	2	103°	0
5/8/2011	8	18.2	89	928.6	1	123°	0
5/8/2011	10	17.7	93	928.6	3	112°	0
5/8/2011	12	18.3	86	930	2	94°	0
5/8/2011	14	20.7	64	931	3	96°	0
5/8/2011	16	25.2	56	931	5	85°	0
5/8/2011	18	27.1	84	928.6	5	113°	0

<b>Estudo da variação diurna de N<sub>2</sub>O, Cerrado (Epoca Seca)</b>						
<b>Data</b>	<b>Tempo</b>	<b>Hora</b>	<b>Temperatura (°C)</b>		<b>Concentração (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Fluxo (µgN<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)</b>
			<b>Câmara</b>	<b>Solo 10cm</b>		
<b>6/5/2011</b>	To	9:00	36	33	<b>45.42</b>	<b>8.80</b>
	T1	10:30	39	31	<b>84.20</b>	
	To	11:00	37	33	<b>227.42</b>	<b>16.57</b>
	T1	12:30	32	31	<b>295.48</b>	
	To	14:00	34	32	<b>168.24</b>	<b>13.66</b>
	T1	15:30	28	31	<b>305.03</b>	
	To	16:20	32	31.5	<b>152.80</b>	<b>10.30</b>
	T1	17:50	29	32	<b>184.69</b>	
<b>7/5/2011</b>	To	9:00	28	26	<b>60.32</b>	<b>9.10</b>
	T1	10:30	33	31	<b>105.82</b>	
	To	11:00	38	36	<b>38.32</b>	<b>13.95</b>
	T1	12:30	37	32	<b>108.07</b>	
<b>8/5/2011</b>	To	7:30	26	29	<b>21.27</b>	<b>6.98</b>
	T1	8:50	27	30	<b>56.14</b>	
	To	9:00	28	25	<b>85.83</b>	<b>14.83</b>
	T1	10:30	32	28	<b>159.98</b>	
	To	11:00	29	26	<b>241.74</b>	<b>24.92</b>
	T1	12:30	33	29	<b>366.34</b>	

<b>Estudo da variação diurna de CO<sub>2</sub>, Cerrado (Epoca Seca)</b>						
<b>Data</b>	<b>Tempo</b>	<b>Hora</b>	<b>Temperatura (°C)</b>		<b>Concentração (mg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Fluxo (mgCO<sub>2</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)</b>
			<b>Câmara</b>	<b>Solo 10cm</b>		
<b>6/5/2011</b>	To	9:00	36	33	<b>477.41</b>	<b>169.60</b>
	T1	10:30	39	31	<b>1325.43</b>	
	To	11:00	37	33	<b>1150.21</b>	<b>170.21</b>
	T1	12:30	32	31	<b>2001.26</b>	
	To	14:00	34	32	<b>1121.22</b>	<b>246.46</b>
	T1	15:30	28	31	<b>2353.52</b>	
	To	16:20	32	31.5	<b>1432.16</b>	<b>207.28</b>
	T1	17:50	29	32	<b>2468.54</b>	
<b>7/5/2011</b>	To	9:00	28	26	<b>480.22</b>	<b>103.97</b>
	T1	10:30	33	31	<b>1000.07</b>	
	To	11:00	38	36	<b>620.98</b>	<b>106.44</b>
	T1	12:30	37	32	<b>1153.16</b>	
<b>8/5/2011</b>	To	7:30	26	29	<b>801.91</b>	<b>73.68</b>
	T1	8:50	27	30	<b>1170.32</b>	
	To	9:00	28	25	<b>835.22</b>	<b>278.51</b>
	T1	10:30	32	28	<b>2227.76</b>	
	To	11:00	29	26	<b>1634.00</b>	<b>285.39</b>
	T1	12:30	33	29	<b>3060.93</b>	

CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS PRE E PÓS-PLANTIO							
Data	Hora	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Pressão (hPa)	Vento (m/s)		Chuva (mm)
	UTC				Vel	Dir	
12/16/2010	6	19.5	95	924.9	0.9	253°	0
12/16/2010	8	19.6	95	925.2	0	152°	0
12/16/2010	10	20.7	95	926.6	0.1	54°	0
12/16/2010	12	24.5	81	927.9	0.9	113°	0
12/16/2010	14	25.3	71	927.1	2.4	43°	0.2
12/16/2010	16	24.4	78	925.9	4.8	1°	0
12/16/2010	18	26.1	65	924.1	3.1	53°	0
12/17/2010	6	20.1	95	926.4	1.3	241°	0
12/17/2010	8	19.6	94	926.5	1.6	141°	0
12/17/2010	10	20.4	93	927.9	2.1	153°	0
12/17/2010	12	21.8	88	929	2.3	189°	0
12/17/2010	14	23.4	79	928.7	2.3	178°	0
12/17/2010	16	22	90	927.9	4.3	357°	0.2
12/17/2010	18	22.5	88	926.7	2.3	232°	0.4
12/18/2010	6	18.2	95	926.1	2.3	96°	0
12/18/2010	8	19	95	927.1	1.7	94°	0
12/18/2010	10	20	93	928.1	1.1	234°	0
12/18/2010	12	23.7	79	928.8	1.9	124°	0
12/18/2010	14	25.4	72	928.7	1.9	85°	0
12/18/2010	16	25.7	64	927	3.6	66°	0
12/18/2010	18	27.4	58	925	1.5	68°	0
12/19/2010	6	19.1	95	926	1.4	245°	0
12/19/2010	8	19.4	94	926.1	0.4	51°	0
12/19/2010	10	21.7	90	927.4	3	103°	0
12/19/2010	12	26.4	63	928.3	2.9	56°	0
12/19/2010	14	28.8	49	928.1	4.7	27°	0
12/19/2010	16	29.5	48	926.1	4.3	25°	0
12/19/2010	18	30.8	38	925.2	3.4	1°	0
12/20/2010	6	20	94	927	1.8	269°	0
12/20/2010	8	19	95	927.2	1.1	156°	0
12/20/2010	10	21.1	88	928.7	3.5	157°	0
12/20/2010	12	25.7	72	929.9	4.2	144°	0
12/20/2010	14	29.9	55	929.1	3.6	104°	0
12/20/2010	16	31.1	42	927.7	2.5	82°	0
12/20/2010	18	30	42	925.7	3.6	78°	0

Estudo da variação diurna de N <sub>2</sub> O, cultura SOJA (Pré-Plantio)								
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (µg m <sup>-3</sup> )		Fluxo (µgN <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	
			Câmara	Solo 10cm	LINHA	ENTRELINHA	LINHA	ENTRELINHA
16-12-2010	To	11:00	25.6	28	64.21	71.58	9.69	11.11
	T1	12:30	27.3	32	112.65	127.12		
	To	14:00	26.8	33	72.76	74.36	14.41	21.19
	T1	15:30	27.2	33.5	144.79	180.34		
	To	16:20	27.5	33	84.39	91.39	4.70	9.58
	T1	17:50	28	32	107.89	139.31		
17-12-2010	To	9:00	31.3	26	60.32	80.01	9.17	12.84
	T1	10:30	33.3	29	106.15	144.23		
	To	11:00	34.4	31	64.03	109.67	14.36	18.60
	T1	12:30	37.2	37	135.82	202.69		
	To	14:00	34.6	38	65.95	112.44	23.77	27.27
	T1	15:30	36.4	35	184.77	248.79		
	To	16:20	35.2	34	118.70	107.23	10.27	11.44
	T1	17:50	32.5	33.5	170.03	164.44		
18-12-2010	To	7:30	26	27	95.23	92.67	5.92	5.69
	T1	8:50	27	29	124.84	121.12		
	To	9:00	27	30	147.58	157.35	9.17	8.16
	T1	10:30	28	31	193.42	198.16		

Estudo de variação diurna de CO <sub>2</sub> , cultura SOJA (Pré-Plantio)								
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (mg m <sup>-3</sup> )		Fluxo (mgCO <sub>2</sub> m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	
			Câmara	Solo 10cm	LINHA	ENTRELINHA	LINHA	ENTRELINHA
16-12-2010	To	11:00	25.6	28	1721.97	2127.81	<b>632.37</b>	<b>1083.47</b>
	T1	12:30	27.3	32	4883.82	7545.15		
	To	14:00	26.8	33	1828.05	2079.79	<b>446.24</b>	<b>529.38</b>
	T1	15:30	27.2	33.5	4059.23	4726.69		
	To	16:20	27.5	33	1677.19	1590.08	<b>221.02</b>	<b>407.99</b>
	T1	17:50	28	32	2782.29	3630.03		
17-12-2010	To	9:00	31.3	26	3889.77	3284.40	<b>263.77</b>	<b>131.89</b>
	T1	10:30	33.3	29	5208.61	3943.85		
	To	11:00	34.4	31	1931.74	7171.25	<b>605.46</b>	<b>1022.29</b>
	T1	12:30	37.2	37	4959.03	12282.69		
	To	14:00	34.6	38	3058.98	5663.99	<b>346.42</b>	<b>651.18</b>
	T1	15:30	36.4	35	4791.09	8919.87		
	To	16:20	35.2	34	3615.68	3218.35	<b>190.08</b>	<b>395.33</b>
	T1	17:50	32.5	33.5	4566.10	5195.01		
18-12-2010	To	7:30	26	27	1145.41	7618.84	<b>115.92</b>	<b>110.20</b>
	T1	8:50	27	29	1725.00	8169.84		
	To	9:00	27	30	1123.96	1323.27	<b>234.12</b>	<b>147.01</b>
	T1	10:30	28	31	2294.53	2058.30		

Estudo da variação diurna de N <sub>2</sub> O, cultura SOJA (Pós-Plantio)								
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (µg m <sup>-3</sup> )		Fluxo (µgN <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	
			Câmara	Solo 10cm	LINHA	ENTRELINHA	LINHA	ENTRELINHA
18-12-2010	To	16:20	22	26.3	906.30	582.19	4.73	9.83
	T1	17:50	23	27	929.93	631.32		
19-12-2010	To	9:00	29.3	23	169.58	116.98	8.96	17.04
	T1	10:30	31.2	24	214.37	202.19		
	To	11:00	28	25	224.28	121.40	28.35	19.88
	T1	12:30	33.4	26.4	366.05	220.81		
	To	14:00	23	26	187.31	116.98	35.74	38.11
	T1	15:30	23.3	25.5	366.03	307.52		
	To	16:20	21.7	23.5	112.81	111.87	8.82	13.32
	T1	17:50	23.6	22	156.89	178.46		
20-12-2010	To	7:30	24.5	25	491.26	215.82	4.83	6.32
	T1	8:50	26.2	26	515.41	247.41		
	To	9:00	27.4	27	137.40	108.57	7.56	12.36
	T1	10:30	32.8	28	175.19	170.37		
	To	11:00	32	30	129.60	195.00	22.89	15.19
	T1	12:30	33.2	32	244.04	270.95		
	To	14:00	35.2	30	209.29	133.73	26.38	33.43
	T1	15:30	33.2	30	341.19	300.90		
	To	16:20	31.5	29	179.56	223.57	6.57	9.80
T1	17:50	29.4	28	212.44	272.59			

Estudo de variação diurna de CO <sub>2</sub> , cultura SOJA (Pós-Plantio)								
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (mg m <sup>-3</sup> )		Fluxo (mgCO <sub>2</sub> m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	
			Câmara	Solo 10cm	LINHA	ENTRELINHA	LINHA	ENTRELINHA
18-12-2010	To	16:20	22	26	5332.35	1675.03	554.50	389.23
	T1	17:50	23	27	8104.87	3621.16		
19-12-2010	To	9:00	29.3	23	9932.67	3228.08	543.72	577.54
	T1	10:30	31.2	24	12651.25	6115.76		
	To	11:00	28	25	2737.94	2071.35	1826.47	2114.74
	T1	12:30	33.4	26	11870.29	12645.05		
	To	14:00	23	26	5000.06	4131.65	1370.31	1419.89
	T1	15:30	23.3	26	11851.61	11231.09		
	To	16:20	21.7	24	4740.68	2996.75	628.65	957.69
	T1	17:50	23.6	22	7883.92	7785.20		
20-12-2010	To	7:30	24.5	25	11376.25	6896.22	445.47	465.91
	T1	8:50	26.2	26	13603.62	9225.76		
	To	9:00	27.4	27	12954.15	1116.60	650.11	572.11
	T1	10:30	32.8	28	16204.69	3977.17		
	To	11:00	32	30	2650.01	2129.83	2114.91	2350.27
	T1	12:30	33.2	32	13224.57	13881.17		
	To	14:00	35.2	30	4732.58	4201.65	1576.35	1708.32
	T1	15:30	33.2	30	12614.33	12743.26		
	To	16:20	31.5	29	5470.39	8776.37	566.28	673.46
T1	17:50	29.4	28	8301.81	12143.66			

CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS PRE E PÓS-COLHEITA							
Data	Hora	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Pressão (hPa)	Vento (m/s)		Chuva (mm)
	UTC				Vel	Dir	
5/4/2011	6	21.35	83	929	0	119°	0
5/4/2011	8	20.9	83	928	0	112°	0
5/4/2011	10	20.2	90	928	1	135°	0
5/4/2011	12	20.1	89	928.6	1	132°	0
5/4/2011	14	23.5	79	930	4.7	92°	0
5/4/2011	16	26.9	66	930	4.7	103°	0
5/4/2011	18	28.3	58	928.6	4	108°	0
5/5/2011	6	21.35	79	929	3	138°	0
5/5/2011	8	19.5	87	929	2	142°	0
5/5/2011	10	19.1	88	928.4	3	151°	0
5/5/2011	12	18.9	89	928.4	2.9	141°	0
5/5/2011	14	23.6	70	930	4	101°	0
5/5/2011	16	26.7	57	931	5	94°	0
5/5/2011	18	28.4	51	929	5	94°	0
5/6/2011	6	19.9	87	929	3	107°	0
5/6/2011	8	18.6	90	928.4	0	72°	0
5/6/2011	10	18.8	90	928.4	3	153°	0
5/6/2011	12	18.2	92	929	2	139°	0
5/6/2011	14	21.7	79	931	4	128°	0
5/6/2011	16	25.8	62	931	4	108°	0
5/6/2011	18	28.2	53	930	3	120°	0
5/7/2011	6	19.7	81	930	2	127°	0
5/7/2011	8	19.3	82	928.6	4	158°	0
5/7/2011	10	17.8	86	928.6	3	124°	0
5/7/2011	12	17.9	87	930	1	156°	0
5/7/2011	14	23.1	70	931	4	97°	0
5/7/2011	16	27.3	56	931	5	104°	0
5/7/2011	18	28.4	49	928.6	6	125°	0
5/8/2011	6	18.9	86	928.6	2	103°	0
5/8/2011	8	18.2	89	928.6	1	123°	0
5/8/2011	10	17.7	93	928.6	3	112°	0
5/8/2011	12	18.3	86	930	2	94°	0
5/8/2011	14	20.7	64	931	3	96°	0
5/8/2011	16	25.2	56	931	5	85°	0
5/8/2011	18	27.1	84	928.6	5	113°	0
5/9/2011	6	18.8	77	928	4	154°	0
5/9/2011	8	17.1	84	928	3	149°	0
5/9/2011	10	16.3	88	928.7	1	112°	0
5/9/2011	12	16.7	87	930	3	161°	0
5/9/2011	14	21.4	69	928.7	6	135°	0
5/9/2011	16	25.4	54	928.5	5	123°	0
5/9/2011	18	26.9	47	928	5	134°	0

Estudo da variação diurna de N <sub>2</sub> O, cultura SOJA (Pré-Colheita)								
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (µg m <sup>-3</sup> )		Fluxo (µgN <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	
			Câmara	Solo 10cm	LINHA	ENTRELINHA	LINHA	ENTRELINHA
4/5/2011	To	14:00	34	31.5	302.38	95.70	43.79	17.04
	T1	15:30	29	29	521.31	180.90		
	To	16:20	32	33	219.80	101.69	14.56	12.08
	T1	17:50	29	32	292.58	162.09		
5/5/2011	To	9:00	26	25	45.42	197.25	7.75	12.26
	T1	10:30	32	30	84.20	258.54		
	To	11:00	34	33	227.42	224.77	13.61	15.64
	T1	12:30	36	32	295.48	303.00		
	To	14:00	36	35	168.24	84.28	27.36	25.00
	T1	15:30	37	34	305.03	209.26		
	To	16:20	34	32	152.80	61.09	6.38	13.40
	T1	17:50	31	31	184.69	128.12		
6/5/2011	To	7:30	27	32	190.67	177.62	7.90	8.15
	T1	8:50	28	29	230.19	218.35		
	To	9:00	35	32	184.50	145.08	14.88	7.83
	T1	10:30	36	34	258.89	184.23		
	To	11:00	42	38	161.79	97.45	22.71	19.76
	T1	12:30	44	40	275.34	196.28		
	To	14:00	41	39	184.12	68.98	43.76	28.68
	T1	15:30	39	36	402.93	212.36		
	To	16:20	35	36	257.89	58.92	22.74	10.77
T1	17:50	33	27	371.59	112.77			

Estudo de variação diurna de CO <sub>2</sub> , cultura SOJA (Pré-Colheita)								
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (mg m <sup>-3</sup> )		Fluxo (mgCO <sub>2</sub> m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	
			Câmara	Solo 10cm	LINHA	ENTRELINHA	LINHA	ENTRELINHA
4/5/2011	To	14:00	34	32	2145.98	1639.84	499.89	841.09
	T1	15:30	29	29	4645.42	5845.27		
	To	16:20	32	33	1893.38	1639.84	460.85	530.66
	T1	17:50	29	32	4197.61	4293.16		
5/5/2011	To	9:00	26	25	619.90	2300.01	388.66	400.73
	T1	10:30	32	30	2563.22	4303.69		
	To	11:00	34	33	975.62	2261.43	1049.81	1468.02
	T1	12:30	36	32	6224.65	9601.53		
	To	14:00	36	35	1187.56	1226.35	705.99	836.18
	T1	15:30	37	34	4717.53	5407.27		
	To	16:20	34	32	2952.04	2037.75	538.80	468.99
	T1	17:50	31	31	5646.03	4382.72		
6/5/2011	To	7:30	27	32	6046.03	2646.87	164.33	127.90
	T1	8:50	28	29	6867.66	3286.35		
	To	9:00	35	32	6388.77	2927.74	479.35	547.99
	T1	10:30	36	34	8785.53	5667.67		
	To	11:00	42	38	6326.69	3114.43	808.39	1163.21
	T1	12:30	44	40	10368.65	8930.47		
	To	14:00	41	39	3046.22	2550.74	595.30	1283.65
	T1	15:30	39	36	6022.74	8968.98		
	To	16:20	35	36	3202.84	2177.71	493.45	592.33
T1	17:50	33	27	5670.12	5139.38			

<b>Estudo da variação diurna de N<sub>2</sub>O, cultura SOJA (Pós-Colheita)</b>						
Data	Tempo	Hora	Temperatura (°C)		Concentração (µg m <sup>-3</sup> )	Fluxo (µgN <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
			Câmara	Solo 10cm		
7/5/2011	To	9:00	30	29	198.86	6.68
	T1	10:30	38	34	232.26	
	To	11:00	40	35	177.26	17.11
	T1	12:30	40	38	262.82	
8/5/2011	To	7:30	30	33	181.72	5.01
	T1	8:50	29	32	206.79	
	To	9:00	31	32	177.62	8.15
	T1	10:30	41	35	218.35	
	To	11:00	31	32	194.83	15.09
	T1	12:30	41	35	270.26	
	To	14:00	40	36	157.64	7.62
	T1	15:30	42	40	195.73	
8/5/2011	To	9:00	32	29	68.72	14.72
	T1	10:30	37	32	142.34	
	To	11:00	34	32	83.62	15.03
	T1	12:30	38	34	158.78	
	To	14:00	36	34	97.95	12.96
	T1	15:30	38	35	162.76	
	To	16:20	31	34	411.74	6.26
	T1	17:50	30	34	443.03	

<b>Estudo da variação diurna de CO<sub>2</sub>, cultura SOJA (Pós-Colheita)</b>						
<b>Data</b>	<b>Tempo</b>	<b>Hora</b>	<b>Temperatura (°C)</b>		<b>Concentração (mg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Fluxo (mgCO<sub>2</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)</b>
			<b>Câmara</b>	<b>Solo 10cm</b>		
<b>7/5/2011</b>	To	9:00	30	29	759.80	<b>276.96</b>
	T1	10:30	38	34	2144.61	
	To	11:00	40	35	2693.81	<b>764.45</b>
	T1	12:30	40	38	6516.05	
<b>8/5/2011</b>	To	7:30	30	33	762.61	<b>119.70</b>
	T1	8:50	29	32	1361.13	
	To	9:00	31	32	497.96	<b>216.52</b>
	T1	10:30	41	35	1580.56	
	To	11:00	31	32	2446.33	<b>696.00</b>
	T1	12:30	41	35	5926.33	
	To	14:00	40	36	2707.01	<b>416.22</b>
	T1	15:30	42	40	4788.13	
<b>8/5/2011</b>	To	9:00	32	29	3007.35	<b>242.61</b>
	T1	10:30	37	32	4220.40	
	To	11:00	34	32	2368.81	<b>866.38</b>
	T1	12:30	38	34	6700.73	
	To	14:00	36	34	1874.85	<b>510.13</b>
	T1	15:30	38	35	4425.48	
	To	16:20	31	34	2354.17	<b>276.46</b>
	T1	17:50	30	34	3736.46	

## APENDÍCE C - Emissão direta de N<sub>2</sub>O a partir dos resíduos de soja, mamona e girassol. Parâmetros do IPCC e fatores de emissão

As emissões de N<sub>2</sub>O, induzidas pela decomposição de resíduos de soja, devem ser consideradas como emissões diretas. Seguindo os parâmetros do IPCC (2006), a emissão direta de N<sub>2</sub>O para soja pode ser determinada como:

$$N_2O_{Direta-N} = N_2O-N_{N\text{ aportes}} + N_2O-N_{OS} + N_2O-N_{PRP} \quad (1)$$

Na cultura de soja considera-se unicamente a primeira parte da expressão (N<sub>2</sub>O-N<sub>N aportes</sub>), já que a segunda está relacionada com solos orgânicos e a terceira com aportes de urina e esterco em terras pastoris.

Desta forma temos que,

$$N_2O - N_{N\text{ aportes}} = [F_{CR} \cdot EF_1] \quad (2)$$

Onde,

$N_2O_{Direta-N}$  = emissões diretas anuais de N<sub>2</sub>O- N produzidas a partir de solos agrícolas, kg N<sub>2</sub>O- N ano<sup>-1</sup>

$N_2O-N_{N\text{ aportes}}$  = emissões diretas anuais de N<sub>2</sub>O-N produzidas por aportes de N em solos agrícolas, kg N<sub>2</sub>O- N ano<sup>-1</sup>

$F_{CR}$  = quantidade anual de N nos resíduos agrícolas (aéreos e subterrâneos), incluindo os cultivos fixadores de N, que retornam aos solos, kg N ano<sup>-1</sup>

$EF_1$  = fator de emissão para emissões de N<sub>2</sub>O de aportes de N, kg N<sub>2</sub>O-N ano<sup>-1</sup> (kg aporte de N)<sup>-1</sup>

### Quantidade anual de N nos resíduos agrícolas ( $F_{CR}$ )

O conteúdo de N de resíduos de cultivos que retornam ao solo (kgN ano<sup>-1</sup>) ou  $F_{CR}$  na terminologia do IPCC é calculado em base à biomassa das culturas e seu

conteúdo de N. A biomassa do resíduo é calculada a partir de estatísticas de produtividade das culturas e relações resíduo/produtividade.

Dois diferentes conteúdos de N foram propostos pelo IPCC:  $Frac_{NCR0}$  é a fração de N de culturas não fixadoras de N,  $kgN(kg \text{ de matéria seca})^{-1}$  e  $Frac_{NCRBF}$  é a fração de N por culturas fixadoras de N,  $kgN(kg \text{ de matéria seca})^{-1}$ . Os valores propostos de conteúdo de N, de cada uma destas frações é 0,015 e 0,03, respectivamente.

Na cultura de soja, considera-se que a quantidade anual de N nos resíduos agrícolas, sobre e embaixo da superfície do solo ( $F_{CR}$ ) é:

$$F_{CR} = \{Cultivo_T \cdot Superf_{(T)} \cdot [R_{AG(T)} \cdot N_{AG(T)} \cdot [(1 - Frac)_{Remov(T)}] + R_{BG(T)} \cdot N_{BG(T)}]\} \quad (3)$$

Onde,

$TS$  = tipo de cultivo, soja.

$Cultivo_{(S)}$  = matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura  $kg \text{ m.s. ha}^{-1}$

$Superf_{(S)}$  = total de superfície anual de colheita,  $ha \text{ ano}^{-1}$

$R_{AG(S)}$  = relação entre a matéria seca (m.s) dos resíduos sobre a superfície do solo

( $AG_{DM(S)}$ ) e a matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura,  $kg \text{ m.s (kg m.s)}$

1

$$R_{AG(S)} = AG_{DM(S)} \cdot 1000 / Cultivo_T \quad (4)$$

A matéria seca dos resíduos sobre a superfície do solo ( $AG_{DM(S)}$ ) pode ser estabelecida através da matéria seca, proveniente do rendimento anual da cultura ( $kg \text{ m.s ha}^{-1}$ ) pelo declive mais o intercepto da cultura, estes dois últimos termos são dados por defeito pelo IPCC.

Onde,

$$AG_{DM(S)} = Cultivo_{(S)} \cdot declive_{(S)} + intercepto_{(S)} \quad (5)$$

$$AG_{DM(soja)} = 18390 \cdot 0,93 + 1,35$$

$$AG_{DM(soja)} = 930,01 \text{ t m.s ha}^{-1}$$

Então,

$$R_{AG(S)} = 930,01 \cdot 1000 / 18390$$

$$R_{AG(S)} = 930,07$$

Desta forma, a relação entre a matéria seca dos resíduos de soja sobre a superfície do solo e a matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura é de 930,07 kg m.s/(kgm.s)<sup>-1</sup>.

Continuando com a equação de F<sub>CR</sub>, deve-se conhecer os termos N<sub>AG(S)</sub>, Frac<sub>REMOV(S)</sub>, R<sub>BG(S)</sub> e N<sub>BG(S)</sub>:

$N_{AG(S)}$  = conteúdo de N dos resíduos aéreos do cultivo, kg N (kg m.s)<sup>-1</sup>. Por defeito no IPCC (0,008 para soja).

$Frac_{Remov(S)}$  = fração da superfície total dedicada ao cultivo que se renova anualmente. No caso de soja por se tratar de uma cultura anual esta fração é igual a 1.

$N_{BG(S)}$  = conteúdo de N dos resíduos subterrâneos do cultivo, kg N (kg m.s)<sup>-1</sup> (0,008 por defeito no IPCC).

$R_{BG(S)}$  = relação entre a m.s dos resíduos embaixo da superfície do solo e a matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura kg m.s (kg m.s)<sup>-1</sup>. A m.s proveniente da colheita corresponde a dados de Oliveira (2009).

$R_{BG(T)}$  = relação entre resíduos subterrâneos e rendimentos da colheita da cultura, kg m.s (kg m.s)<sup>-1</sup>. A biomassa aérea corresponde a dados de Oliveira (2009).

$$R_{BG(T)} = R_{BG-BIO} \cdot (Biomassa\ aérea / Cultivo_{(T)}) \quad (6)$$

$$R_{BG(T)} = 0,19 \cdot (9663/18390)$$

$$R_{BG(T)} = 0,10$$

Desta forma a relação entre a matéria seca dos resíduos de soja subterrâneos e a matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura é de 0,10 kg m.s (kgm.s)<sup>-1</sup>.

A área de soja plantada no Brasil, no ano 2011, foi 24,05 milhões de hectares, dos quais 7,19 milhões foram plantadas no cerrado (30%) (IBGE, 2011; RODRIGUES, 2009). Considerando os dados anteriores, a quantidade anual de N que os resíduos de soja (aéreos e subterrâneos) contribuem ao cerrado é:

$$F_{CR} = \{ Cultivo_T \cdot Superf_{(T)} [R_{AG(T)} \cdot N_{AG(T)} \cdot (1 - Frac_{Remov(T)}) + R_{BG(T)} \cdot N_{BG(T)}] \} \quad (7)$$

$$F_{CR} = \{4506 \cdot 7196656 [930,07 \cdot 0,08 \cdot (1 - 1) + 0,10 \cdot 0,08]\}$$

$$F_{CR} = 2,59 \times 10^8 \text{ kgN ano}^{-1}$$

De acordo com os parâmetros do IPCC, se determinou que a partir dos resíduos dispostos pela cultura de soja no cerrado, foi aportado ao sistema um total de  $2,59 \times 10^8$  kg N ano<sup>-1</sup>.

### Estimativa do fator de emissão na cultura de soja (EF1)

Para estimar a emissão direta de N<sub>2</sub>O, proveniente dos resíduos de soja, se utilizou a seguinte expressão:

$$N_2O - N_{N \text{ aportes}} = [F_{CR} \cdot EF_1] / \frac{44}{28} \quad (8)$$

$$N_2O - N_{N \text{ aportes}} = [2,59 \times 10^8 \text{ kgN ano}^{-1} \cdot 0,12] / \frac{44}{28}$$

$$1,98 \times 10^7 \text{ kgN}_2\text{O} - \text{N ano}^{-1}$$

A estimativa da emissão direta de N<sub>2</sub>O proveniente dos resíduos de soja no Cerrado brasileiro para o ano 2011 foi de 19,81 Gg N<sub>2</sub>O-N ano<sup>-1</sup>.

## Culturas de mamona e girassol

Seguindo os parâmetros do IPCC (2006) a emissão direta de N<sub>2</sub>O para mamona e girassol pode ser determinada como:

$$N_2O_{Direta-N} = N_2O-N_{N\ aportes} + N_2O-N_{OS} + N_2O-N_{PRP} \quad (9)$$

Para as culturas de mamona e girassol, considera-se unicamente a primeira parte da expressão ( $N_2O-N_{N\ aportes}$ ), já que a segunda está relacionada com solos orgânicos e a terceira com aportes de urina e esterco em terras pastoris.

Desta forma para mamona e girassol temos que,

$$N_2O - N_{N\ aportes} = [F_{SN} + F_{CR}] \cdot EF_1 \quad (10)$$

$F_{SN}$  = quantidade anual de fertilizante nitrogenado aplicado ao solo, kg N ano<sup>-1</sup>

$F_{CR}$  = quantidade anual de N nos resíduos agrícolas, sobre e embaixo da superfície do solo, kg N ano<sup>-1</sup>

$EF_1$  = Fator de emissão de N<sub>2</sub>O por entrada de N, kg N<sub>2</sub>O-N (kg N ingressado)<sup>-1</sup>.

## Quantidade anual de N nos resíduos agrícolas ( $F_{CR}$ )

Para as culturas de mamona e girassol considera-se que a quantidade anual de N nos resíduos agrícolas, sobre e embaixo da superfície do solo ( $F_{CR}$ ) é:

$$F_{CR} = \{Cultivo_T \cdot Superf_{(T)} \cdot [R_{AG(T)} \cdot N_{AG(T)} \cdot (1 - Frac_{Remov(T)}) + R_{BG(T)} \cdot N_{BG(T)}]\} \quad (11)$$

Onde,

$T$  = tipo de cultivo

$Cultivo_{(T)}$  = rendimento anual de matéria seca na colheita.

Girassol: 8510kg m.s.ha<sup>-1</sup> (EVANGELISTA & LIMA, 2001).

Mamona: 6995kg m.s.ha<sup>-1</sup> (SILVA, 2007).

$Superf_{(T)}$  = total de superfície anual de colheita, ha ano<sup>-1</sup>

$$R_{AG(T)} = AG_{DM(T)} \cdot 1000 / Cultivo_T \quad (12)$$

A matéria seca dos resíduos sobre a superfície do solo ( $AG_{DM(S)}$ ) pode ser estabelecida através da matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura (kg m.s ha<sup>-1</sup>) pelo declive mais a intercepção da cultura, estes dois últimos termos se encontram por defeito nas tabelas do IPCC.

Onde,

$$AG_{DM(T)} = Cultivo_{(T)} \cdot declive_{(T)} + intercepto_{(T)} \quad (13)$$

$$AG_{DM(girassol)} = 8510 \cdot 1,07 + 1,54$$

$$AG_{DM(girassol)} = 9107,24 \text{ t m.s ha}^{-1}$$

$$AG_{DM(mamona)} = 6995 \cdot 1,07 + 1,54$$

$$AG_{DM(mamona)} = 7486,19 \text{ t m.s ha}^{-1}$$

Então,

$$R_{AG(girassol)} = 9107,24 \cdot 1000 / 8510$$

$$R_{AG(girassol)} = 1070,18$$

$$R_{AG(mamona)} = 7486,19 \cdot 1000 / 6995$$

$$R_{AG(mamona)} = 1070,22$$

A relação entre a matéria seca dos resíduos de girassol e mamona sobre a superfície do solo e a matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura é de 1070,18 e 1070,22 kg m.s (kgm.s)<sup>-1</sup>, respectivamente.

Continuando com a equação de  $F_{CR}$ , devemos conhecer os termos  $N_{AG(T)}$ ,  $Frac_{REMOV(T)}$ ,  $R_{BG(T)}$  e  $N_{BG(T)}$ :

$N_{AG(T)}$  = conteúdo de N dos resíduos aéreos do cultivo, kg N (kg m.s)<sup>-1</sup>. Por defeito no IPCC (0,016).

$Frac_{REMOV(T)}$  = fração da superfície total dedicada ao cultivo que se renova anualmente. Girassol e mamona são culturas anuais, esta fração é igual a 1.

$N_{BG(T)}$  = conteúdo de N dos resíduos subterrâneos do cultivo, kg N (kg m.s)<sup>-1</sup>. Por defeito no IPCC (0,014).

$R_{BG(T)}$  = relação entre a m.s dos resíduos embaixo da superfície do solo e a matéria seca proveniente do rendimento anual da cultura kg m.s (kg m.s)<sup>-1</sup>.  $R_{BG-BIO}$  = 0,20, por defeito no IPCC (2006). Biomassa aérea de girassol: 5476 kg m.s (FIGUEIREDO, 2010). Biomassa aérea de mamona: 4125 kg m.s (SILVA, 2011).

$$R_{BG(T)} = R_{BG-BIO} \cdot (Biomassa\ aérea / Cultivo_{(T)}) \quad (14)$$

$$R_{BG(girassol)} = 0,20 \cdot (5476/8510)$$

$$R_{BG(girassol)} = 0,13$$

$$R_{BG(mamona)} = 0,19 \cdot (4125/6995)$$

$$R_{BG(mamona)} = 0,26$$

A área de girassol plantada no Brasil no ano 2011 foi 61.373 ha e de mamona 204.033 ha (IBGE, 2011). Considerando os dados anteriores, a quantidade anual de N que os resíduos de girassol e mamona sobre e embaixo da superfície do solo contribuem é:

$$F_{CR} = \{ Cultivo_T \cdot Superf_{(T)} [R_{AG(T)} \cdot N_{AG(T)} \cdot (1 - Frac_{Remov(T)}) + R_{BG(T)} \cdot N_{BG(T)}] \} \quad (15)$$

$$F_{CR \text{ Girassol}} = \{8510 \cdot 61373 [1070,18 \cdot 0,016 \cdot (1 - 1) + 0,13 \cdot 0,014]\}$$

$$F_{CR \text{ Girassol}} = 15,49 \text{ kgN ano}^{-1}$$

$$F_{CR \text{ Mamona}} = \{6995 \cdot 204033 [1070,22 \cdot 0,016 \cdot (1 - 1) + 0,26 \cdot 0,014]\} \quad (16)$$

$$F_{CR \text{ Mamona}} = 25,46 \text{ kgN ano}^{-1}$$

De acordo com os parâmetros do IPCC, se determinou que a partir dos resíduos deixados pela cultura de girassol e mamona foi aportado ao sistema um total de 15,49 e 25,46 kg N ano<sup>-1</sup>, respetivamente.

#### Fator de emissão ( $EF_1$ )

Como base, foi considerado para girassol e mamona o fator de emissão 0,01 encontrado no IPCC (2006), para culturas que usam fertilizante mineral.

$$N_2O - N_{N \text{ aportes}} = \{[F_{SN} + F_{CR}] \cdot EF_1\} / \frac{44}{28} \quad (17)$$

$$N_2O - N_{N \text{ aportes girassol}} = [60 \text{ kgN ano}^{-1} + 959,56 \text{ kgN ano}^{-1} \cdot 0,01] / \frac{44}{28}$$

$$\text{Girassol} = 6,49 \text{ kgN}_2\text{O} - N \text{ ano}^{-1}$$

$$N_2O - N_{N \text{ aportes mamona}} = [60 \text{ kgN ano}^{-1} + 5195 \text{ kgN ano}^{-1} \cdot 0,01] / \frac{44}{28}$$

$$\text{Mamona} = 33,44 \text{ kgN}_2\text{O} - N \text{ ano}^{-1}$$

A estimativa da emissão direta de N<sub>2</sub>O proveniente dos resíduos de girassol e mamona foi de 6,49 e 33,44 kg N<sub>2</sub>O-N ano<sup>-1</sup>, respetivamente.

## REFERÊNCIAS

EVANGELISTA, A.R; LIMA, J.A. **Utilização de silagem de girassol na alimentação animal**. Anais do Simpósio Sobre Produção e Utilização de Forragens Conservadas. Maringá, 2001 p. 177-217.

FIGUEIREDO, T. **Manejo de lodo de esgoto em rotações de culturas no sistema de plantio direto**. Tese. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de ciências agronômicas. 2010.

IBGE. **Estatística da produção Agrícola**. Indicadores IBGE. 100p. 2011.

IPCC. **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**. Agriculture, forestry and other land use. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme: IGES, 2006.

OLIVEIRA, P.P.; TRIVELIN, P.C.; OLIVEIRA, W.S. **Balanço do nitrogênio (15N) da ureia nos componentes de uma pastagem de capim-marandu sob recuperação em diferentes épocas de calagem**. Revista Brasileira de Zootecnia, v.36, n.6, p.1982-1989. 2007.

RODRIGUES, W; BARBOSA, G. F; ALMEIDA, A. **Environmental cost benefit analysis of soybean production in areas of recent expansion in the Brazilian cerrado: the case of Pedro Afonso-TO**. Custos e Agronegócio on line. v. 5. n. 2. 2009.

SILVA, B.R; LEITE, V.E; BERCHOL, A.R; VIANA, L.H. **Adubação nitrogenada em cobertura na cultura da mamona em plantio direto**. Pesquisa agropecuária Brasileira. 42(9):1357-1359,2007.

**APENDÍCE D** - Formulário de coleta de material particulado fracionado por tamanho**INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

OBS. \_\_\_\_\_

**INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

OBS. \_\_\_\_\_

**APENDÍCE E - Formulário de coleta de material particulado total****INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

MASSA INICIAL: \_\_\_\_\_ MASSA FINAL: \_\_\_\_\_

FILTRO 37mm: \_\_\_\_\_ OBS. \_\_\_\_\_

-----

**INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

MASSA INICIAL: \_\_\_\_\_ MASSA FINAL: \_\_\_\_\_

FILTRO 37mm: \_\_\_\_\_ OBS. \_\_\_\_\_

**APENDÍCE F** - Preparo das soluções para determinação do íon amônio.

*Reagente Fenol*  $\cong 0,6 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Dissolve-se separadamente 27,6 g de fenol p.a. e 100 mg de nitroprussiato p.a. em água recentemente deionizada. Transfere-se ambos para o balão volumétrico de 500 mL, completa-se o volume com água deionizada e homogeneiza-se por inversão, no mínimo de 12 vezes. Estoca-se em frasco escuro, na geladeira, onde a solução permanece estável por um mês.

*Solução Alcalina*  $\cong 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{NaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ )

Dissolve-se 120 g de citrato trisódico p.a. e 5 g de hidróxido de sódio p.a. em cerca de 200 mL de água recentemente deionizada, aquece-se até a ebulição para dissolver o citrato e eliminar a amônia. Resfria-se e transfere-se para balão volumétrico de 250 mL. A solução incolor é estocada em frasco escuro e é estável á temperatura ambiente.

*Solução Padrão Estoque* ( $\text{NH}_4\text{Cl} \cong 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ )

Seca-se o cloreto de amônia a 100°C por 2h. Dissolve-se 0,214 g em água deionizada, adiciona-se 1 gota de clorofórmio, para preservá-la, e transfere-se para balão 142 volumétrico de 200 mL. A solução deve ser guardada em geladeira, permanecendo assim estável por 1 mês.

*Solução Padrão Diluída* ( $\text{NH}_4\text{Cl} 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 0,1 \mu\text{g at N/L} = 0,36 \mu\text{g NH}_4^+\text{L}^{-1}$ )

Dilui-se 1 mL da solução padrão estoque em balão volumétrico de 200 mL com água deionizada. Agita-se a solução por inversão. Esta solução deve ser preparada na hora de usar e não deve ser reaproveitada.

*Solução Oxidante: Hipoclorito de Sódio + Solução Alcalina*

Toma-se o volume adequado da solução de hipoclorito de sódio (determinado por titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e dilui-se com solução alcalina, de modo a conter 150 mg de cloro ativo em 100 mL da solução.

Prepara-se na hora de usar, em proveta de 50 mL e não se reaproveita a solução. Um volume de 20 - 30 mL dessa solução é suficiente para preparo da curva de calibração (em duplicata) e análise de aproximadamente 100 amostras.

#### *Dosagem de Cloro Ativo no Hipoclorito de Sódio*

Dissolve-se aproximadamente 0,5 g de KI p.a. em 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Adicionasse 1 mL da solução de hipoclorito de sódio (pode ser água sanitária) e titula-se o iodo liberado com solução 0,05 M de tiosulfato de sódio, adicionando-se 0,5 mL de amido saturado, até a solução azul que está sendo titulada se tornar amarelo pálido. Essa dosagem deve ser feita mensalmente ( $1,00 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1} = 3,54 \text{ mg Cl ativo}$ ).

#### *Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$*

Dissolve-se 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a. em água deionizada, adiciona-se 0,1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e completa-se o volume em balão volumétrico de 1 L. Deixa-se em repouso por um dia, em recipiente escuro. Padroniza-se somente no dia seguinte.

#### *Padronização da Solução de Tiosulfato*

Pesa-se com exatidão 1,7835 g de  $\text{KIO}_3$  p.a., previamente seco a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, dissolve-se em água deionizada e transfere-se para balão volumétrico de 500 mL.

A 25 mL dessa solução, adiciona-se aproximadamente 1 g de KI p.a. e 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (54 - 56 mL/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. 95 – 98 %). Titula-se com a solução de tiosulfato, sendo a viragem semelhante àquela da dosagem de cloro ativo na solução de hipoclorito.

**APENDÍCE G - Formulário de campo – Sistema de Termodifusão (Ströhlein)****INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM****ESTAÇÃO:****PERÍODO DE AMOSTRAGEM:****RESPONSÁVEIS:**

AMOSTRAGEM DE AR E PARTÍCULAS	HORÁRIO		FLUXO MEDIDO			VOLUME DE AR AMOSTRADO	TEMPO DE AMOSTRAGEM
	INICIAL	FINAL	ROTÂMETRO	INICIAL (l/h)	FINAL (l/h)		
STRÖHLEIN SUPERIOR							
STRÖHLEIN INFERIOR							
CS DENUDER							

## **APENDÍCE H - Metodologias de coleta e determinação de amônia**

Parte da incerteza associada com medidas de  $\text{NH}_3$  se deve à sua presença em forma gasosa ( $\text{NH}_3$ ), líquida ( $\text{NH}_4\text{OH}$  em nuvens e gotículas de névoa) e particulada ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). A partição entre estas três fases é muito variável e, portanto, necessita-se de medidas simultâneas pelo menos das fases gasosas e particuladas. Outro fator que gera incerteza é a adsorção de  $\text{NH}_3$  na superfície dos materiais de coleta expostos ao ar, gerando efeitos de memória.

Também deve ser considerada a ubiquidade no ambiente, o que facilita a contaminação e consequentes erros na determinação. O homem pode emitir, pela respiração, cerca de 520  $\mu\text{g}/\text{h}$  de  $\text{NH}_3$  e 45  $\mu\text{g}/\text{h}$  durante a transpiração, por isso é conveniente usar luvas e máscara durante os procedimentos de amostragem e análise de  $\text{NH}_3$  (FELIX & CARDOSO, 2004).

### **Concentração de amônia**

Existem vários métodos para determinar a concentração atmosférica de  $\text{NH}_3$ . Em geral, a concentração é estabelecida por uma combinação de processo de intercâmbio biosfera-atmosfera perto da superfície e transformações gás-partícula na atmosfera.

#### **a. Denuder**

A difusão por denuder, desenvolvida por Ferm (1979), separa a forma gasosa e particulada da  $\text{NH}_3$ , baseado no fato de que as moléculas e partículas apresentam movimentos distintos dentro em fluxo laminar. As moléculas apresentam movimento caótico característico da difusão molecular, por possuir uma massa relativamente pequena quando comparadas com as partículas. As partículas, por possuírem uma massa relativa maior, se movimentam linearmente e, portanto, acompanham a direção do fluxo.

Nesta técnica, se utiliza um tubo geralmente de vidro, recoberto internamente com um composto específico para facilitar a aderência de  $\text{NH}_3$ . Através do tubo de difusão, passa uma corrente de ar, e o  $\text{NH}_3$  gasoso se adere à parede interna recoberta de ácido (cítrico, tungstíco, fosfórico ou oxálico), enquanto as partículas são coletadas em filtros. Esta é a técnica mais comumente utilizada, por ser um método simples, preciso, de baixo custo e que permite obter baixos limites de detecção. Entre as desvantagens se encontram a necessidade de eletricidade, resultados em tempo médio e possível volatilização da amostra.

Existem variações desta técnica, baseadas em desenhos cilíndricos e anulares, que têm como característica a introdução de um cilindro menor dentro de um maior. Assim, a corrente de ar passa entre a parede interna do maior e a externa do menor, sendo ambas as superfícies tratadas com a solução ácida específica para coletar o gás (WYERS et al., 2000).

Os limites de detecção dependem do tempo de amostragem e a preparação do denuder, em média níveis de  $\leq 0,01$ ppbv são possíveis para amostragem de 2h. O uso de termo-denuder diminuiu o tempo de amostragem para cerca de 10-20 minutos e o limite de detecção para décimos de ppb. Existem sistemas automatizados de difusão, nos quais a solução ácida que recobre o denuder é continuamente reabastecida (KEUKEN et al., 1989).

Harward e outros colaboradores (1982) utilizaram tubos recobertos com óxido de tungstênio para realizar a dessorção térmica do  $\text{NH}_3$ , resultando na formação do NO sendo a determinação realizada por espectroscopia fotoacústica. Durante o processo de dessorção, podem ocorrer interferências com outras substâncias como  $\text{NO}_2$  e  $\text{HNO}_3$ , que também são convertidos a NO. Alguns estudos utilizaram denuder com óxidos de metal, como pentóxido de vanádio e óxido de molibdênio. Esses óxidos oxidam diretamente  $\text{NH}_3$  a NO ou  $\text{NO}_x$  e a detecção é realizada por quimiluminescência (LABEL et al., 1985; ROBERTS et al., 1988; KEUKEN et al., 1989).

### **b. Filtros de amostragem (filter-packs)**

Um dos métodos mais utilizados para a amostragem são os filtros de amostragem impregnados com ácido, que retêm o composto gasoso de caráter básico como íon amônio. Os filtros oferecem vantagens como simplicidade, baixo custo e não requerem eletricidade, entretanto, a preparação e a análise são laboriosas, o tempo de amostragem é longo e podem existir interferências de partículas.

O ácido ascórbico é o mais utilizado para realizar a impregnação de filtros de celulose, por não causar alterações. Uma vez terminado o período de amostragem, o material do filtro é solubilizado em água e a determinação do íon amônio é realizada por cromatografia iônica. Os métodos colorimétricos, que são mais simples de realizar, não podem ser utilizados, já que o excesso de ácido ascórbico reage em meio básico e com as impurezas presentes, o que resulta na formação de um produto fortemente colorido, que inviabiliza qualquer determinação colorimétrica (FRANCO et al., 2000).

Os estudos de comparação em campo com filtro recoberto e tubos denuder mostraram que o filtro pode levar a altas estimações na concentração de  $\text{NH}_3$  coletada; alguns indicam que as medidas com filtro foram 1,5 vezes maiores. No entanto, enfatiza-se que estes resultados podem ser devido ao local em particular, ao operador e ao equipamento, mas não refletem limitações intrínsecas da técnica de filtros de amostragem (APPEL et al., 1988; WIEBE et al., 1990).

Skjøth e colaboradores (2008) determinaram a variação sazonal do  $\text{NH}_3$  na Dinamarca, utilizando a técnica de filtros de amostragem. O  $\text{NH}_4^+$  particulado foi amostrado com filtros Millipore e  $\text{NH}_3^+$  com filtros Whatman impregnado com ácido oxálico. Foram realizadas extrações com água deionizada e análises em fluxo com detecção espectrofotométrica. Os resultados confirmaram o estudo de Andersen (1994), demonstrando que, nas estações de monitoramento na Dinamarca, foi obtida uma separação adequada quando comparada à técnica de Filter Pack com denuder.

### c. Amostradores passivos

Os amostradores passivos baseiam-se no fenômeno de transporte de massa, devido à diferença entre o potencial químico do analito em um compartimento ambiental e o meio coletor dentro de um dosímetro. O composto atmosférico de interesse é fixado a uma taxa controlada por um processo físico (difusão ou permeação), sobre uma superfície interna impregnada com uma solução específica.

Os amostradores passivos podem ser empregados em grandes quantidades e sobre amplas áreas, para realizar monitoramento, mapeamento, modelagem das fontes e determinar a distribuição e o caminho ambiental de diferentes gases, sem uso de energia elétrica. O procedimento de extração, identificação e determinação são realizados da mesma forma que a técnica de filtros (KOT-WASIK et al., 2007).

Roadman e outros colaboradores (2003) utilizaram amostradores passivos Ogawa, para determinar a concentração do  $\text{NH}_3$  e estabelecer a influência das práticas de manejo agrícola sobre essas emissões. Eles detectaram concentrações menores de  $1\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$  e com adsorção máxima de  $10\mu\text{g NH}_3$ , sobre os filtros recobertos com ácido. O tempo de exposição foi de 14 dias.

Thöni e outros autores (2003), na Suíça, empregaram amostradores passivos tipo Palmes com solução ácida como absorvente e exposição por duas semanas; comparados com o denuder, tiveram um desvio menor que 10%.

Van Pul e outros autores (2004) utilizaram amostradores passivos para determinar a concentração de  $\text{NH}_3$  em 159 localidades na Holanda, com tempo de exposição de 1 mês. O amostrador foi desenhado de acordo com os parâmetros estabelecidos por Thijsse e outros (1998), que adequaram cinco tipos de amostradores passivos tubulares para medir concentrações de  $\text{NH}_3$ , em um período de 30 dias. Duzyer e colaboradores (2001) realizaram modelagem de áreas agrícolas na Holanda, com base nos resultados obtidos dos amostradores passivos, no período de 1996 a 1999.

#### **d. Gota pendente**

Alguns estudos utilizam o método baseado na gota pendente como: LIU et al. (1995) e PRETTO et al. (2000), FRANCO et al. (2000) desenvolveram um novo procedimento para extração do íon amônio de filtros de amostragem, transferindo o íon para uma gota de solução contendo ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A amostra é solubilizada em água, com borbulhamento de nitrogênio; o  $\text{NH}_3$  formado passa para a fase gasosa, sendo incorporada para uma gota de ácido sulfúrico. O produto é determinado colorimetricamente pela reação do indofenol. Com este procedimento, se eliminam interferentes e a pré-concentração realizada melhora o limite de detecção.

Felix & Cardoso (2004) desenvolveram um sistema de formação de gotas com água deionizada para coletar  $\text{NH}_3$ , aproveitando a facilidade com que  $\text{NH}_3$  se incorpora às gotículas de água. O sistema foi acoplado a um conjunto de fibras ópticas e fotodiodos. A fonte de luz monocromática usada foi um *LED* vermelho com  $\lambda_{\text{max}} = 635$  nm. Os reagentes foram adicionados à gota e a luz não absorvida foi recebida por uma fibra óptica e convertida pelo fotodiodo em corrente elétrica. A corrente foi transformada em um sinal de absorbância. As vantagens apresentadas foram facilidade, pouco consumo de reagentes e pouca manipulação da amostra, o que diminuiu consideravelmente os riscos de contaminação.

#### **e. Detecção de $\text{NH}_3$ em tempo real**

A determinação direta de  $\text{NH}_3$  gasoso, sem a utilização de meios de coleta, é a melhor alternativa, já que se pode obter medidas contínuas e identificação direta do composto, sem a manipulação de amostras. No entanto, seu custo é muito elevado, requerendo o trabalho de operadores especializados, por isso não são adequadas para aplicações rotineiras.

Li e colaboradores (2006) utilizaram a técnica de espectrometria de absorção a laser de diodo sintonizável (TDLAS), que apresentam boa sensibilidade e especificidade, obtendo-se resultados com tempo de integração de 1 min. No entanto, a aplicação em baixas concentrações foi limitada, devido ao efeito de memória que pode

se apresentar por retenção do  $\text{NH}_3$ , principalmente no Teflon utilizado na válvula de entrada do ar. Recomenda-se que a amostragem, através deste dispositivo, seja realizada com fluxos altos (ex.  $\geq 100 \text{ l s}^{-1}$ ). Entretanto, o sistema é grande, de alto valor e complicado, requerendo operadores especializados.

Outras técnicas utilizadas são a técnica diferencial de Lidar (DIAL) (FORCE et al., 1985) e espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) (CHILDERS et al., 2001).

A espectrometria (CIMS) vem sendo utilizada recentemente com tempos de resposta inferiores a um minuto e interferências mínimas, utilizando íons etanol como íon de reação (NOWAK et al., 2002; NORMAN et al., 2007; BENSON et al., 2010).

#### **f. Outras técnicas para determinação de amônia**

As técnicas de fluorescência também são utilizadas na determinação de  $\text{NH}_3$ . Genfa e outros (1989) desenvolveram um equipamento, no qual o  $\text{NH}_3$  difunde através dos poros de uma membrana dentro da água.  $\text{NH}_3$  reage com sulfito de sódio e o-phthaldialdeído e a fluorescência que resulta do produto formado (1-sulfonatoisindol) é monitorada; esta técnica é muito específica para  $\text{NH}_3$ .

Em outro estudo, o  $\text{NH}_3$  é foto-fragmentado e, em seguida, se realiza a detecção por fluorescência a laser induzido do fragmento NH (PF-LIF). Também se usa o aquecimento com laser de dióxido de carbono, seguido por medida interferométrica de  $\text{NH}_3$  (OWENS et al., 1999). Essas técnicas requerem muito trabalho e são caras, mas sensíveis e rápidas quando comparadas com as técnicas de filtro e denuder.

Paramasivam (2008) realizou estudo sobre a emissão por adubo orgânico, utilizando esponja comercial, impregnada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , KOH e glicerol. A esponja foi colocada em jarras e expostas durante o dia, seguido por análises com injeção em fluxo. Alves (2009) utilizou absorvedor com espuma para medir a emissão foliar do  $\text{NH}_3$  em pastagem de capim Colonião. Ele obteve melhores resultados quando o absorvedor foi colocado 1 cm acima das folhas.

Para a determinação de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se utiliza comumente o sistema de impactador em cascata. As partículas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  são depositadas em membrana de Teflon e são volatilizadas completamente, com a ajuda de nitrogênio ultrasseco. Durante este processo, são liberados  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NH}_3$  que posteriormente são coletados em filtros. A extração é realizada por ultrassom, com análise por cromatografia iônica ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e por espectrofotometria ( $\text{NH}_3$ ) (ZHANG et al.,2000; WANG et al.,2002; XIAOXIU et al., 2003).

**Tabela 43** - Relação das técnicas utilizadas na determinação de  $\text{NH}_3$

Técnica	L.D	Localidade	Estudo exemplo
Denuder (ácido)	$\leq 0,01$ ppbv	Holanda	Keuken et al.,1989
Denuder (óxido de tungstênio)	0,2 ppbv	USA	Harward et al.,1982
Denuder anular (ácido)	0.008 ppbv	Holanda	Wyers et al.,2000
Filtros de amostragem Colorimetria	25pptv	Dinamarca	Skjøth et al., 2008
Amostrador passivo Tipo Owaga	$0,26\text{ug.m}^{-3}$ (2 semanas exposição)	USA	Roadman et al.,2003
Tipo Palmes	$0,36\text{ug.m}^{-3}$ (2 semanas exposição)	Suíça	Thöni et al.,2003
Outros	$1,0\text{ug.m}^{-3}$ (1 mes exposição)	Holanda	Van Pul et al.,2004
Gota pendente Ácido sulfúrico	12,5nmol	Brasil	Franco et al., 2000
Gota pendente Água deionizada	2ppbv	Brasil	Felix & Cardoso, 2004
Fluorescência	0,05ppbv	USA	Genfa et al.,1989
TDLAS	0,1 ppbv	USA	Li et al., 2006
DIAL	1ppbv	USA	Force et al.,1985
FTIR	1,5ppbv	USA	Childers et al., 2001
CIMS	60pptv	USA	Benson et al.,2010

Fonte: Autora (2010)

## Fluxo de amônia

Os métodos disponíveis para determinar o fluxo de amônia, em ecossistemas terrestres, são métodos fechados ou gradientes de difusão. O método fechado inclui o uso de cubetas, câmaras ou caixas localizadas sobre uma área descoberta ou com cobertura vegetal baixa. As câmaras são amplamente utilizadas para medir fluxos de gases traço de solos e plantas, devido a sua simplicidade.

Os fluxos são calculados a partir das mudanças na concentração dos gases, ao longo do tempo, em uma área fechada, onde é realizada a amostragem do composto de interesse. Como esta técnica mede fluxos de pequenas áreas, se requerem medidas em replicata distribuídas em uma área grande para cobrir a variabilidade espacial em campo.

A principal crítica das técnicas fechadas é que os microambientes dentro das câmaras não representam o ambiente no campo aberto. No caso do  $\text{NH}_3$ , existem outros fatores que podem afetar estas medidas, devido às emissões de amônia serem sensíveis não somente às concentrações atmosféricas, mas também a fatores como velocidade do vento, temperatura, evaporação e formação de rocío (FRENEY & SIMPSON, 1983).

Outra fonte de erro se deve à facilidade com que  $\text{NH}_3$  é adsorvido sobre diferentes materiais, encontrando-se uma alta adsorção nos tubos de amostragem, especialmente por causa da condensação. Por este motivo, a técnica de câmara é pouco confiável para utilizar quando se tem baixas taxas de emissão.

Saggar e outros (2004) realizaram medidas de  $\text{NH}_3$  utilizando câmaras estáticas e determinação espectrofotométrica. Chen e colaboradores (2009) empregaram câmara estática acoplada a denuder recoberto com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Neste estudo, o  $\text{NH}_4^+$  resultante foi determinado por análises em fluxo segmentado.

As técnicas de gradientes de difusão têm sido amplamente utilizadas para medir fluxos em sistemas agrícolas. Neste caso, os fluxos foram determinados por medidas simultâneas de gradientes de concentração  $\Delta(\text{NH}_3)/\Delta z$  em função do calor ou fluxo momento. Estas medidas não ocasionaram alteração no sistema planta-solo, nem foram afetadas pela influência de fatores ambientais sobre o processo de troca. Uma dificuldade encontrada na interpretação de medidas de gradiente se deve à conversão gás-partícula do  $\text{NH}_3$  na atmosfera (HARRISON et al., 1989; BRODEUR et al., 2009).

## REFERÊNCIAS

- ALVES, AC. **Perdas de amônia por volatilização e emissão foliar em pastagem adubada com fontes de nitrogênio**. Tese de Doutorado. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo. Pirassununga. 2009.
- ANDERSEN, H.V.; HOVMAND, M.F. **Measurements of Ammonia and Ammonium by Denuder and Filter Pack**. Atmospheric Environment, n.28: 3495-3512. 1994.
- APPEL, B.R.; TOKIWA, V.; KOTHNY, E.L. **Evaluation of procedures for measuring atmospheric nitric acid and ammonia**. Atmospheric Environment, v.22, n.8, p.1565-1573. 1988.
- BENSON, D.R.; AL-REFAI, M.; LEE, S.H. **Chemical ionization mass spectrometer (CIMS) for ambient measurements of ammonia**. Atmospheric Measurement Technical Discussion, v.3, n.2, p.1133-1162. 2010.
- BRODEUR JJ, WARLAND JS, STAEBLER RM, WAGNER RC. **Technical note: Laboratory evaluation of a tunable diode laser system for eddy covariance measurements of ammonia flux**. Agricultural and Forest Meteorology, v.149, n.2, p.385-391. 2009.
- CHEN, M.; HUANG, J.; CUI, K.; NIE, L.; SHAH, F. **Genotypic variations in terms of  $\text{NH}_3$  volatilization in four rice (*Oryza sativa* L)**. Cultivars. Asian Journal of Plant Sciences, v.8, n.5, p.353-360. 2009.
- CHILDERS, J.W.; THOMPSON, E.; HARRIS, D.; KIRCHGESSNER, D.; CLAYTON, M.; NATSCHKE, D.; PHILLIPS, W. **Multi-pollutant concentration measurements around a concentrated swine production facility using open-path FTIR spectrometry**. Atmospheric Environment, v.35, n.11, p.1923-1936. 2001.

DUZYER, J.; NIJENHUIS, B.; WESTSTRATE, H. **Monitoring and modelling of ammonia concentrations and deposition in agricultural areas of the Netherlands.** Water, Air, and Soil Pollution: Focus, v.32, n.3, p.131–144. 2001.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A. **Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise.** Química Nova, v.27, n.1, p.123-130. 2004.

FORCE, A.P.; KILLINGE, D.K.; DEFED, W.E. **Laser remote sensing of atmospheric ammonia using a CO<sub>2</sub> lidar system.** Applied Optics, v.24, n.17): 2837-2841. 1985.

FRANCO, A.; CARDOSO, A.A.; ALLEN, A.G. **Extração de amônio de filtros de amostragem, coleta e determinação pelo método da gota suspensa.** Ecletica Química, n.25, p. 161-170. 2000.

FRENEY, J.R.; SYMPSON, J.R. **Gaseous losses of nitrogen from Plant-Soil systems.** Springer. 332p. 1983.

GENFA, Z.; DASGUPTA, P.K.; DONG, S. **Measurement of atmospheric ammonia.** Environmental Science Technology, v.23, n.12, p.1467-1474. 1989.

HARRISON, R.M.; RAPOMANIKIS, S; TURNBULL, A. **Land-surface exchange in a chemically-reactive system; surface fluxes of HNO<sub>3</sub>, HCl and NH<sub>3</sub>.** Atmospheric Environment, 23: 1795-1800. 1989.

HARWARD, C.N.; MC CLENNY, W.A.; HOELL, J.M. **Ambient ammonia measurements in coastal southeastern Virginia.** Atmospheric Environment, v.16, n.10, p.2497-2500. 1982.

KEUKEN, M.P.; WAYERS, I.A.; MOLS, J.J.; OTJES, R.P.; SLANINA, J. **The determination of ammonia in ambient air by an automated thermodenuders system.** Atmospheric Environment, v.23, n.10, p.2177-2185. 1989.

KOT-WASIK, A.; ZABIEGAŁA, B.; URBANOWICZ, M.; DOMINIĄK, E.; WASIK, A.; NAMIEŚNIK, J. **Advances in passive sampling in environmental studies.** Analytica Chimica Acta, v.602, n.2, p.141–163. 2007.

LABEL, P.J.; HOELL, J.L.; LEVINE, J.S. **Aircraft measurements of ammonia and nitric acid in the lower troposphere.** Geophysical Research Letters, v.12, n.6, p.401-404. 1985.

LI, Y.; SCHWAB, J.J.; DEMERJIAN, K.L. **Measurements of ambient ammonia using a tunable diode laser absorption spectrometer: Characteristics of ambient ammonia emissions in an urban area of New York City.** Journal of Geophysical Research, v.111, n.D10S02. 2006.

LIU, S.; DASGUPTA, P.K. **Liquid Droplet. A Renewable Gas Sampling Interface.** Analytical Chemistry, v.67, n.13, p.2042-2049. 1995.

NORMAN, M.; HANSEL, A.; WISTHALER, A. **O<sup>+</sup>2 as reagent ion in the PTR-MS instrument**: 25 Detection of gas-phase ammonia. *International Journal of Mass Spectrometry*, v.265, n.2-3, p.382–387. 2007.

NOWAK, J.B.; HUEY, L.G.; EISELE, F.L.; TANNER, D.; MAULDIN, R.L.; CANTRELL, C.A.; KOSCIUCH, E.; DAVIS, D. **Chemical ionization mass spectrometry technique for the detection of dimethylsulfoxide and ammonia**. *Journal of Geophysical Research*, v.107, n.18, p.ACH10.1–10.8. 2002.

OWENS, M.A.; DAVIS, C.C.; DICKERSON, R.R. **A photothermal interferometer for ammonia detection**. *Analytical Chemistry*, v.71, n.7, p.1391-1399. 1999.

PARAMASIVAM, S.; FORTENBERRY, G.Z.; JULIUS, A.; SAJWAN, K.S.; ALVA, A.K. **Evaluation of emission of greenhouse gases from soils amended with sewage sludge**. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic / hazardous substance and environmental engineering*, v.34, n.2, p.178-85. 2008.

PRETTO, A.; MILANI, M.R.; CARDOSO, A.A. **Colorimetric determination of formaldehyde in air using a hanging drop of chromotropic acid**. *Journal of Environmental Monitoring*, v.2, n.6, p.566-570. 2000.

ROADMAN, M.J.; SCUDLARK, J.R.; MEISINGER, J.J.; ULLMAN, W.J. **Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings**. *Atmospheric Environment*, v.37, n.17, p.2317-2325. 2003.

ROBERTS, J.M.; SHETTER, J.D.; GANDRUD, B.W. **Ammonia measurements at Niwot Ridge, Colorado and Point Arena, California using the tungsten oxide denuder tube technique**. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v.7, n.2, p.137-152. 1988.

SAGGAR, S.; ANDREW, R.M.; TATE, K.R.; HEDLEY, C.B.; RODDA, N.J.; TOWNSEND, J.A. **Modelling nitrous oxide emissions from dairy-grazed pastures**. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v.68, n.3, p.243–255. 2004.

SKJØTH, C.A.; ELLERMANN, T.; HERTEL, O.; GYLDEKÆRNE, S.; MIKKELSEN, M. **Footprints on Ammonia Concentrations from Environmental Regulations**. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v.58, n.9, p.1158–1165. 2008.

THIJSSE, T.H.; DUYZER, J.H.; VERHAGEN, H.L.M.; WYERS, G.P.; WAYERS, A.; MÖLS, J.J. **Measurement of ambient ammonia with diffusion tube samplers**. *Atmospheric Environment*, v.32, n.3, p. 333-337. 1998.

THÖNI, L.; SEITLER, E.; BLATTER, A.; NEFTEL, A. **A passive sampling method to determine ammonia in ambient air**. *Journal of Environmental Monitoring*, v.5, n.1, p.96–99. 2003.

VAN PUL, A.H.; VAN JAARSVELD, T.; VELDEERS, G. **Ammonia concentrations in the Netherlands: spatially detailed measurements and model calculations.** Atmospheric Environment, v.38, n.24, p.4045-4055. 2004.

WANG, G.; HUANG, L.; GAO, S.; WANG, L. **Characterization of water-soluble species of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosols in urban area in Nanjing, China.** Atmospheric Environment, v.36, n.8, p.1299–1307. 2002.

WIEBE, H.A.; ANLAUF, K.G.; TUAZON, E.C. **A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition-flow reactors, simple and annular denuders and fourier transform infrared spectroscopy.** Atmospheric Environment, v.24, n.5, p.1019-1028. 1990.

WYERS, G.P.; OTJES, R.P.; SLANINA, J. **A continuous flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface exchange fluxes of ammonia.** In: Extração de amônio de filtros de amostragem, coleta e determinação pelo método da gota suspensa. Cardoso A.A, Allen A.G, Franco A. Ecletica Química, n.25. p.161-170..2000.

XIAOXIU, L.; XIAOSHAN, Z.; YUJING, M.; ANPU, N.; GUIBIN, J. **Size fractionated speciation of sulfate and nitrate in airborne particulates in Beijing, China.** Atmospheric Environment, v.37, n.19, p.2581–2588. 2003.

ZHANG, W; JIANGMING, M; YUNTING, F; XIANKAI, L; WANG HUI. **Effects of nitrogen deposition on the greenhouse gas fluxes from forest soils.** Acta Ecologica Sinica, Volume 28, Issue 5, May 2008, Pages 2309-2319.