



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-12142-TDI/968

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE ÓXIDO NITROSO
EM CULTIVO DE FEIJÃO (*Phaseolus vulgaris*)**

Caio Eduardo Azevedo Gonçalves

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Geofísica Espacial, orientada pelo Dr. Plínio Carlos Alvalá e pela Dra. Edith Vasconcellos de Andrade Marinho, aprovada em 27 de fevereiro de 2002.

550.3

GONÇALVES, C. E. A.

Estudo da produção de óxido nitroso em cultivo de feijão (*phaseolus vulgaris*) / C. E. A. Gonçalves. – São José dos Campos: INPE, 2002.

89p. – (INPE-12142-TDI/968).

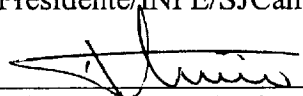
1. Óxido Nitroso. 2. Efeito Estufa. 3. Cúpulas Estáticas. 4. Agricultura. 5. Cromatografia Gasosa. 6. Cúpulas de Acrílico. I. Título.

Aprovado pela Banca Examinadora em cumprimento a requisito exigido para a obtenção do Título de **Mestre em Geofísica Espacial.**


Dr^a Virgínia Maria Alves


Presidente/INPE/SJCampos-SP

Dr. Plínio Carlos Alvalá


Orientador/INPE/SJCampos-SP

Dr^a Edith Vasconcellos A Marinho


Orientadora/INPE/SJCampos-SP

Dr. Bernardo Friedrich Theodor Rudorff


Membro da Banca/INPE/SJCampos-SP

Dr. Magda Aparecida de Lima


Membro da Banca
Convidada EMBRAPA/Jaguariúna-SP

Candidato: Caio Eduardo Azevedo Gonçalves

São José dos Campos, 27 de fevereiro de 2002.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço especialmente ao orientador Dr. Plínio Carlos Alvalá, pela orientação deste trabalho, auxiliando na técnica de cromatografia, no trabalho de campo e nas constantes leituras e discussões do trabalho para o seu bom desenvolvimento e conclusão.

Agradeço à Dra Edith V.A. Marinho, estimuladora desta pesquisa e pessoa a qual eu sempre soube que poderia contar nas horas mais difíceis.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em especial, ao Laboratório de Ozônio do INPE de São José dos Campos (SP).

Aos docentes e pesquisadores do Curso de Pós Graduação em Geofísica Espacial do INPE, em especial ao Dr. Marcelo Saba e Dra. Virgínia Alves.

Aos técnicos Angélica, Mangueira e Marcelo do Laboratório de Ozônio pelo apoio durante a fase experimental deste trabalho e um agradecimento muito especial ao técnico Domingos pela grande ajuda ao longo de todo o trabalho de campo.

A todo o pessoal do Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté, pela realização do experimento, em especial aos professores Dr. Serafim Daniel Ballesteros e Dr. Marcelo dos Santos Targa.

À bibliotecária Sílvia que sempre se mostrou muito eficiente nas solicitações de artigos.

Ao aluno de Iniciação Científica Gustavo Porto Salbi pela ajuda nas coletas no campo.

Aos colegas Kleber, Iara, Ana Paula, José Luiz e Manuella que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de estudo.

E, em especial à minha família que muito me apoiou em todos os momentos.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo apresentar as primeiras medidas de óxido nitroso (N_2O) emitido numa cultura de feijão (*Phaseolus vulgaris*) utilizando-se dois tipos de fertilizantes: orgânico e inorgânico, além do controle (sem fertilizante). A importância desse gás deve-se à sua relação direta com o efeito estufa global e com a destruição do ozônio estratosférico. O experimento foi realizado no Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté (UNITAU) ($23^{\circ}01' S$ e $45^{\circ}30' W$) no período de 02/07/2001 à 11/10/2001 com um total de 13 campanhas de campo. Para determinar o fluxo do N_2O foram usadas cúpulas de acrílico transparente cobrindo $0,25m^2$ de área, em parcelas de feijão com dimensões de $16m^2$. Três parcelas estudadas foram fertilizadas com sulfato de amônio e três com lodo de esgoto, separadamente, com uma taxa de fertilização de $2g$ de N/m^2 . O óxido nitroso acumulado nas câmaras foi determinado usando-se a técnica de cromatografia gasosa, associada a um detector de captura de elétrons. A variação do fluxo foi de $1,5$ a $17,6 \mu g(N_2O) m^{-2} h^{-1}$ para a parcela não fertilizada, $3,5$ a $68,8 \mu g(N_2O) m^{-2} h^{-1}$ para a parcela com o lodo de esgoto e entre $3,5$ e $78,1 \mu g(N_2O) m^{-2} h^{-1}$ para a parcela do sulfato de amônio. O óxido nitroso emitido representou $0,70$ a $1,65\%$ do nitrogênio aplicado ao solo. Os fluxos aqui apresentados estão dentro da faixa de valores obtidos por outros pesquisadores a partir de estudos em diferentes culturas e fertilizações.

STUDY OF THE NITROUS OXIDE PRODUCTION IN BEANS CROP

ABSTRACT

The purpose of this work is to present the first measurements of nitrous oxide emitted in beans crop (*Phaseolos vulgaris*) using two types of fertilizers: an organic, another inorganic, plus control. The experiment was performed at the Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté (UNITAU) (23°01 'S and 45°30 'W) in the period from 02/07/2001 to 11/10/2001. To N₂O flux determination, transparent acrylic chambers with 0.25 m² superficial area were used in 16 m² parcels. Three of the studied parcels had been fertilized with ammonium sulphate and three with silt of sewer with a fertilization of 2g of N/m². For the quantitative determination of N₂O concentration, gas chromatography technique was used in conjunction with electron capture detector. The fluxes variation was of 1.5 to 17.6 µg(N₂O) m⁻² h⁻¹ for the parcel without fertilizer, from 3.5 to 68.8 µg(N₂O) m⁻² h⁻¹ for the parcel with the silt of sewer and from 3.5 to 78.1 µg(N₂O) m⁻² h⁻¹ for the parcel of ammonium sulphate. The emitted nitrous oxide represented from 0.70 to 1.65% of the nitrogen applied to the soil. The fluxes presented here are comparable to those obtained by other researchers studies in different crops and fertilizations.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
CAPÍTULO 01 - INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS GERAIS	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
CAPÍTULO 02 - ÓXIDO NITROSO NA ATMOSFERA	23
2.1. INTRODUÇÃO	23
2.2. O ÓXIDO NITROSO COMO GÁS DO EFEITO ESTUFA	24
2.3. BALANÇO DO ÓXIDO NITROSO NA ATMOSFERA	29
2.3.1. PRINCIPAIS FONTES NATURAIS	31
2.3.1.1. SOLOS	31
2.3.1.2. OCEANOS	32
2.3.2. FONTES ANTRÓPICAS	32
2.3.2.1. PRÁTICAS AGRÍCOLAS E EMISSÃO DE N ₂ O	34
2.4. SUMIDOUROS	36
2.5. A PRODUÇÃO DE N ₂ O NO SOLO	38
2.6. PRINCIPAIS CULTURAS AGRÍCOLAS E USO DE FERTILIZANTES SINTÉTICOS NO BRASIL	40
CAPÍTULO 03 - METODOLOGIA	43
3.1. LOCAL DE AMOSTRAGEM	43
3.2. CULTURA PRATICADA	44
3.3. TÉCNICA DE COLETA	51
3.4. DESCRIÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	56
3.5. DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE N ₂ O	61
CAPÍTULO 04 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1. INTRODUÇÃO	65
4.2. FLUXOS DE N ₂ O	68
CAPÍTULO 05 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Concentrações atmosféricas de N ₂ O para os últimos 100 anos.	24
2.2 - Esquema simplificado do efeito estufa.....	25
2.3 - Transmissão da radiação térmica pelos gases do efeito estufa.....	27
2.4 - Forçante radiativo do N ₂ O no período de 1765 a 2000.....	28
2.5 -Evolução do consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil, no período de 1996-2000.....	41
3.1 - Vista aérea da Fazenda Experimental da UNITAU, a flecha indica a área onde foi realizado o experimento.	43
3.2 – Croqui do campo.	48
3.3 – Plantio do feijão em 02/07/2001.....	50
3.4 - Vista do campo experimental com as parcelas de feijão em 12/09/2001.....	51
3.5 - Cúpula de acrílico e cilindro de coleta no trabalho de campo.	54
3.6 - Componentes básicos de um cromatógrafo a gás.	57
3.7 - Esquema de um DCE	59
3.8 - Cromatograma produzido em análise pelo Laboratório de Ozônio – INPE/São José dos Campos.....	60
4.1 - Gráfico da variação da concentração de N ₂ O para o dia 25/07/2001 na parcela de Sulfato de Amônio no Bloco 03.	66
4.2 . Média de temperatura para os dias de coleta.....	67
4.3 - Medidas de Fluxo de N ₂ O (µgm ⁻² h ⁻¹) para o bloco 01 (R1) com os fertilizantes sulfato de amônio S.A. (T5) e lodo de esgoto (T6).....	69
4.4 - Medidas de Fluxo de N ₂ O (µgm ⁻² h ⁻¹) para o bloco 2 (R2) com os fertilizantes sulfato de amônio S.A. (T5) e lodo de esgoto (T6).....	70
4.5 - Medidas de Fluxo de N ₂ O (µgm ⁻² h ⁻¹) para o bloco 3 (R3) com os fertilizantes sulfato de amônio S.A. (T5) e lodo de esgoto (T6) e a parcela testemunha.....	71

LISTA DE TABELAS

1.1- Principais Gases Traço do Efeito Estufa	18
2.1 - Fontes e Sumidouros de N ₂ O	30
3.1 - Datas das Amostras Recolhidas.....	56
4.1- Estágio Fenológico da Planta	68
4.2 - Análise do Solo Versus Fluxo de N ₂ O	73
4.3 - Fluxo Integrado de N ₂ O no Período do Experimento e Produção de Feijão por Parcela (EM G).....	73
4.4 - Comparação do Fluxo de N ₂ O com Outros Trabalhos	75
4.5 - Perda de N ₂ O a Partir da Quantidade de Fertilizante Aplicado	76

LISTA DE SÍMBOLOS

A	– Área, m ²
C _a	– Razão de mistura na amostra, partes por bilhão em volume
C _p	– Razão de mistura no padrão, partes por bilhão em volume
K	– Kelvin
m _{i,a}	– Valor médio da área da amostra
m _{i,p}	– Valor médio da área do padrão
P	– Pressão total, atmosfera (atm)
p _i	– Pressão parcial, atm
ppbv	– partes por bilhão em volume
n _i	– Número de moles do gás, mol
l	– Litros
h	– horas
n _t	– Número total de moles na mistura, mol
m	– Massa da substância, grama (g)
ml	– Mililitros
M	– Massa molar da substância, g mol ⁻¹
V	– Volume da cúpula, litros
T	– Temperatura absoluta, Kelvin (K)
t	– tempo, minutos (min)
Tg	– Teragrama, 10 ¹² g
μg	– Microgramas
Δn _{N₂O}	– Variação do número de moles de N ₂ O, mol
Δχ _{N₂O}	– Fração molar do óxido nitroso,
R	– Constante universal dos gases ideais, 0,082 atm.l.mol ⁻¹ K ⁻¹
R ²	– Coeficiente de determinação
W/m ²	– Watts por metro quadrado
Φ	– Fluxo, μg m ⁻² h ⁻¹
kgN/ha ano	– Quilograma de Nitrogênio por hectare por ano
km	– Quilômetros
keV	– 10 ³ elétron-volt

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Aumentos recentes na concentração de gases traço na atmosfera, devido à atividade antrópica, têm levado a um impacto no balanço de entrada e saída de radiação solar do planeta, tendendo ao aquecimento da superfície da terra, também conhecido como efeito estufa. Este aumento de temperatura pode causar imediatamente várias modificações ao meio ambiente (Kirchhoff, 1992). Esse efeito é realizado por alguns poucos gases que existem na atmosfera que podem ser naturais, isto é, gases produzidos naturalmente na biosfera, ou podem ser introduzidos artificialmente na atmosfera, pela ação do homem. Para que um constituinte seja um gás do efeito estufa, este deve ter a propriedade de absorver radiação eletromagnética na região infravermelho do espectro eletromagnético (o infravermelho é a região em que as ondas transmitem calor) e, possuindo esta propriedade, o gás situado na troposfera absorve parte da radiação de onda longa emitida pelo planeta. Uma parte da radiação absorvida pelo gás será retransmitida para a superfície. Com o aumento da concentração dos gases do efeito estufa, aumenta também a capacidade da atmosfera em reter o calor provocando, assim, o aquecimento do planeta. De acordo com Cotton & Pielke (1995) um aumento da temperatura global elevaria o nível das águas do mar, modificaria a precipitação e outras condições climáticas locais. Os principais gases responsáveis pelo efeito estufa são: o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O), clorofluorcarbonos (CFCs) e o ozônio (O_3). Estima-se que, se a taxa atual de aumento desses gases continuar, as temperaturas médias globais subirão $0,3^\circ\text{C}$ por década, com uma incerteza de $0,2^\circ\text{C}$ a $0,5^\circ\text{C}$ por década, de modo que, no ano 2100, o aquecimento global estaria compreendido na faixa de $1,0$ a $3,5^\circ\text{C}$ (European Commission, 1997; Lima, 2001). A Tabela 1.1 mostra as principais fontes antropogênicas dos principais gases do efeito estufa, assim como a sua importância relativa para o aquecimento global.

TABELA 1.1 Principais Gases Traço do Efeito Estufa.

Gás	Principais Fontes Antropogênicas	Tempo de Vida na Atmosfera	Razão de Mistura na Atmosfera	Contribuição Relativa
CO ₂	Combustíveis fósseis, desflorestamento.	50 - 200 anos	353 ppmv	60%
CH ₄	Cultivo de arroz inundado, pecuária, combustíveis fósseis, queima de biomassa.	10 anos	1745 ppbv	15%
N ₂ O	Fertilizantes, conversão do uso da terra.	150 anos	314 ppbv	6%
CFC-11 CFS-12	Refrigeradores, aerossóis, processos industriais.	60 a 120 anos	260-560 pptv	12%
O ₃	Hidrocarbonetos (com NO _x), queima de biomassa	Semanas a meses	34 pptv	7%

Adaptada de Krupa (1997). (Obs: ppmv = partes por milhão em volume, ppbv = partes por bilhão em volume e pptv = partes por trilhão em volume)

Nesta tabela observa-se que embora a concentração do óxido nitroso seja pequena em relação aos outros gases, ele contribui com cerca de 6% do efeito estufa e além disso, a sua concentração atmosférica é cerca de 10% maior que na era pré-industrial (287 ppbv (IPCC, 1995)), em virtude das causas antropogênicas e naturais (Krupa, 1997). Até cerca de duas décadas atrás, os estudos sobre efeito estufa levavam em conta tão somente o CO₂. A partir da década de 80 os estudos incluem o metano (CH₄) e CFCs, porém os estudos de óxido nitroso ainda são escassos e se restringiram muito às suas fontes naturais.

As emissões dos gases do efeito estufa são geralmente expressas em termos de CO₂ equivalente, denominado *Potencial de Aquecimento Global* (GWP “*Global Warming Potencial*”) calculado para 100 anos de integração dos efeitos. Os GWP do CO₂, do CH₄ e do N₂O são 1, 21 e 310, respectivamente (IPCC, 1996a). Isto significa que o CH₄ apresenta

um potencial de aquecimento global 21 vezes superior ao do CO₂, e que o N₂O apresenta um potencial de aquecimento global 310 vezes superior ao do CO₂.

A agricultura contribui para o efeito estufa, com emissões de gases como o CH₄, CO₂, N₂O e óxidos de nitrogênio (NO_x). Estima-se que 20% do incremento anual da forçante radiativa global são devidos ao setor agrícola considerando-se só o efeito dos gases metano, óxido nitroso e gás carbônico (IPCC, 1996a), excluía a fração correspondente às mudanças do uso da terra relacionadas com atividades agrícolas (15%) (Lima, 2001). As fontes agrícolas de gases do efeito estufa são o cultivo de arroz irrigado por inundação, a pecuária, dejetos animais, o uso agrícola dos solos e a queima de resíduos agrícolas. Estudos indicam que cerca de 55% das emissões antrópicas de metano provêm da agricultura e da pecuária (IPCC, 1995). Os solos agrícolas, pelo uso de fertilizantes nitrogenados, fixação biológica de nitrogênio, adição de dejetos animais, incorporação de resíduos agrícolas, entre outros fatores, são responsáveis por significativas emissões de óxido nitroso (Lima, 2001).

O balanço global de óxido nitroso proveniente da agricultura é bastante incerto, no que se refere à prática agrícola. Considerando-se que uma grande quantidade de fertilizante é adicionada ao solo e nem todo é aproveitado pela plantaçã, podem ocorrer grandes perdas de nitrogênio em forma de N₂O para a atmosfera. As taxas de emissão deste gás podem variar dependendo do fertilizante usado, da plantaçã, do tipo e preparo do solo, de fatores ambientais e pela variaçã natural de ponto a ponto (Clayton et al, 1994; Bouwman, 1990; Mosier et al. 1983). Em 1970 aproximadamente 32 milhões de toneladas (Tg ou 10¹²g) de fertilizante a base de nitrogênio foram produzidas globalmente, e a maior parte dele foi aplicada em países em desenvolvimento na zona temperada. Em 1990, cerca de 80 Tg foram produzidas, e cerca de 40% foi aplicado em países nos trópicos e subtópicos (Matson et al. 1996). Projeções correntes sugerem que 100 Tg/ano de fertilizantes a base de nitrogênio serão aplicadas em países em desenvolvimento no ano 2025 (Matson et al. 1996). Entretanto, a partir da assinatura do Protocolo de Kyoto, os estudos nesta área vem sendo coordenados para que ocorra um melhor aproveitamento dos fertilizantes e a

diminuição do seu uso. Segundo Kroeze e Mosier (1999), com o “Cenário de Redução” proposto, as emissões deverão ser reduzidas em até 20% relativas ao ano 2000.

As influências do uso dos fertilizantes, sobre as emissões de óxido nitroso, tem sido avaliadas por diversos pesquisadores (Cole et al. 1997; Kroeze, 1996; Mosier et al. 1998). Matson et al. (1996), estudaram as emissões de N₂O e NO em plantações de cana-de-açúcar no Hawai. Clayton et al. (1994), fizeram medidas em um solo na Escócia, inicialmente pouco drenado e posteriormente fertilizado. Uma das características mais claramente visíveis nestes trabalhos foi o aumento na emissão de N₂O após a fertilização.

No Brasil, os estudos sobre N₂O restringem-se às medidas do fluxo a partir de diferentes ecossistemas naturais (Marinho, 1993) e nos solos da floresta equatorial Amazônica (Keller et al.1986; Luizao et al.1989), em diversas localidades. Eles constataram que as florestas tropicais contribuem com uma fração significativa das fontes globais de óxido nitroso atmosférico, ou seja, cerca de 40% da fonte atual, e possivelmente 75% da fonte pré-industrial. Sanhueza et al. (1990), através de medidas no solo do cerrado venezuelano, constataram que este tipo de solo contribui com uma grande fração da produção de óxido nitroso (0 – 36,9 µgN₂O.m⁻²h⁻¹). Esses trabalhos restringiram-se à fonte natural de N₂O, mas no que se refere ao fluxo de óxido nitroso proveniente do uso de fertilizantes na agricultura ainda não existem trabalhos realizados no Brasil. Considerando-se que o Brasil possui grande extensão de terras destinadas à agricultura e está entre os principais produtores de grãos do planeta (IBGE, 2002) faz-se necessário estudar a emissão de N₂O na agricultura para melhor caracterizar esta fonte, estimar a sua contribuição em termos de Brasil e no seu balanço global.

1.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral apresentar a primeira determinação do fluxo de óxido nitroso em cultivo de feijão no Brasil, utilizando-se dois tipos de fertilização, uma

inorgânica (Sulfato de Amônio) e outra orgânica (Lodo de Esgoto). As medidas foram feitas também, sobre parcelas de feijão sem fertilizante para controle e comparação.

1.2 Objetivos Específicos

- 1) Construir as cúpulas de coleta de gás N_2O .
- 2) Realizar coletas de amostras de ar usando os métodos de câmara estática durante as várias fases da cultura do feijão.
- 3) Analisar as amostras de ar coletadas por cromatografia gasosa.
- 4) Determinar os fluxos de N_2O em cultura de feijão nas diversas fases de adubação e crescimento.
- 5) Avaliar o potencial de emissão de N_2O na cultura de feijão no Brasil e em termos globais.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre os dados de concentração de óxido nitroso, suas fontes e sumidouros e a descrição da produção do óxido nitroso pela agricultura destacando-se as reações que ocorrem nas raízes da planta e a relação da sua produção com os fertilizantes. No Capítulo 3 trata-se da metodologia de trabalho, onde são descritas as cúpulas usadas no experimento, bem como o equipamento para obtenção da razão de mistura do óxido nitroso. No Capítulo 4 apresentam-se os resultados e comparação com outros trabalhos da literatura feitos fora do Brasil. Por fim no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões.

CAPÍTULO 2

ÓXIDO NITROSO NA ATMOSFERA

2.1. Introdução

A substância química mais importante contendo nitrogênio, do ponto de vista climático, é o N_2O (Ramanathan et al. 1985). O óxido nitroso é um gás traço ativo química e radiativamente, pois participa de reações na atmosfera terrestre e absorve radiação eletromagnética. Ele é produzido por ampla variedade de fontes no solo e na água, sendo removido na estratosfera principalmente por meio de fotólise e reações com átomos de oxigênio eletronicamente excitados (Watson et al. 1990).

O óxido nitroso é um gás traço com uma razão de mistura na atmosfera de aproximadamente 314 partes por bilhão por volume (ppbv), cuja concentração atmosférica tem crescido de 0,2-0,3% ao ano nos últimos 20-30 anos (Watson et al. 1990), sendo que sua concentração na época pré-industrial era cerca de 287 ppbv (IPCC, 1995). É um dos importantes gases do efeito estufa, pois na baixa atmosfera o óxido nitroso absorve eficientemente a radiação infravermelha vinda da superfície terrestre, e na estratosfera este gás tem papel fundamental em ciclos de destruição catalítica do ozônio (Cicerone, 1987; Isaksen & Stordal, 1986). A Figura 2.1 mostra a variação na concentração de N_2O ao longo dos últimos 100 anos, com dados de superfície.

Pesquisadores têm estudado desde os anos 70 o ciclo biogeoquímico do N_2O e procurado entender as perturbações antrópicas neste ciclo. Embora muito avanço tenha sido obtido em identificar as fontes desconhecidas, especialmente as associadas com atividades humanas, o balanço global de N_2O estimado ainda mostra uma incerteza entre as taxas de destruição na estratosfera e as taxas estimadas de produção antrópica nos solos e oceanos atualmente aceitas (Kim et al. 2000). A identificação das fontes é uma tarefa complexa, difícil de

caracterizar e quantificar. Esta avaliação é, porém, cada vez mais necessária para se prever os efeitos a longo prazo sobre a atmosfera e sobre o clima global.

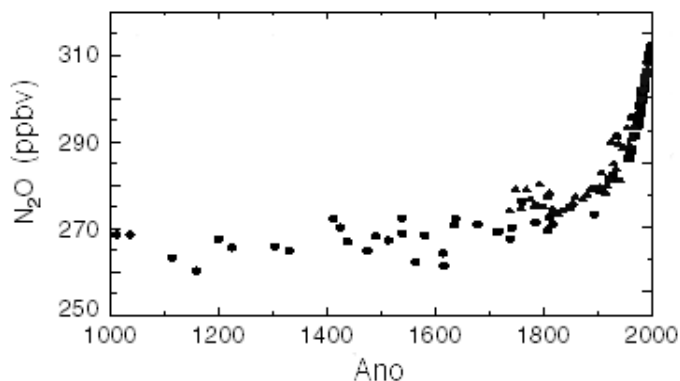


FIGURA 2.1 - Concentrações atmosféricas de N₂O para os últimos 100 anos.
FONTE: IPCC (2001).

2.2. O Óxido Nitroso como Gás do Efeito Estufa

A fonte primária de energia do sistema Terra-atmosfera é a radiação solar, emitida essencialmente nas regiões do visível, do infravermelho e ultravioleta próximo, com o Sol comportando-se aproximadamente como um corpo negro a 5800K (Wayne, 1985). Desta energia, cerca de 50% atinge a superfície terrestre aquecendo-a. A superfície aquecida emite energia na região de onda longa do espectro eletromagnético (4-100 μm), também conhecida como radiação infravermelha ou radiação terrestre. Alguns constituintes atmosféricos absorvem parte desta radiação e a emitem em todas as direções. A emissão em direção à superfície terrestre aquece-a novamente. Este aquecimento, resultante do aprisionamento da radiação é conhecido como efeito estufa ("greenhouse effect").

A energia radiante que chega do Sol para a Terra é cerca de 236 W/m^2 portanto a energia que sai na faixa de ondas longas (infravermelho) deveria ser também de 236 W/m^2 . A temperatura observada na superfície é de 288K, em média, e essa temperatura corresponde

a uma energia de 390 W/m^2 . Desses, 236 W/m^2 passam pela atmosfera e conseguem chegar ao espaço, enquanto que 150 W/m^2 são absorvidos e reemitidos de volta pelos gases do efeito estufa (IPCC, 1995). Em termos de energia, o efeito estufa natural pode ser definido como estes 154 W/m^2 de radiação infravermelha que as moléculas dos gases de efeito estufa aprisionam e reemitem para a Terra. É este fenômeno que mantém naturalmente a superfície da Terra aquecida em torno dos 288K (IPCC,1995).

Com o céu claro, em torno de 60-70% do efeito estufa natural é provocado pelo vapor d'água, gás de efeito estufa dominante na atmosfera terrestre (IPCC 1995). As nuvens também têm um outro papel importante no equilíbrio térmico do planeta. Elas refletem boa parte da radiação solar de volta para o espaço pelas superfícies brancas, promovendo um efeito contrário ao das moléculas dos gases causadoras do efeito estufa. Em termos gerais, as nuvens têm um efeito de esfriamento de aproximadamente 20 W/m^2 , fruto do balanço entre a energia que elas refletem diretamente para o espaço e a energia que elas aprisionam (IPCC,1995). A Figura 2.2 traz um esquema das componentes do balanço de radiação terrestre e o efeito estufa.

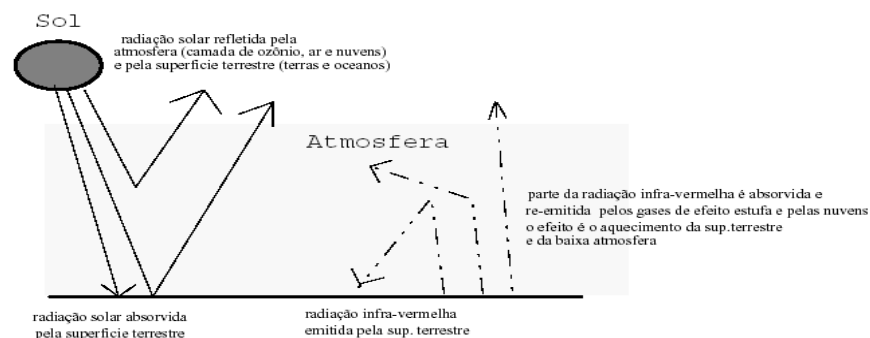


FIGURA 2.2 - Esquema simplificado do efeito estufa.
Fonte: UNEP (1997).

A contribuição de um gás ao efeito estufa depende do comprimento de onda que o gás absorve a radiação, do potencial de absorção por molécula do gás, e se outros gases absorvem fortemente nos mesmos comprimentos de onda.

O CO₂ e o vapor d'água absorvem numa grande faixa de frequências, o que em conjunto com a alta concentração destes gases na atmosfera assegura que várias das suas linhas de absorção estejam saturadas. Este fato pode ser visto na Figura 2.3 (Wang et al. 1976) que apresenta a transmissão da radiação térmica pelo vapor d'água, CO₂, O₃, CH₄ e N₂O. Os gases que possuem linhas de absorção que coincidem com a região de absorção do CO₂ e vapor d'água contribuem muito pouco para o efeito estufa, a não ser que possuam concentrações comparáveis às do CO₂ ou do vapor d'água. Entretanto, os gases que possuem bandas de absorção dentro ou próximos da janela atmosférica, mesmo com concentrações relativamente baixas podem contribuir fortemente para o efeito estufa. Entre estes gases têm-se o metano, o óxido nitroso e o ozônio.

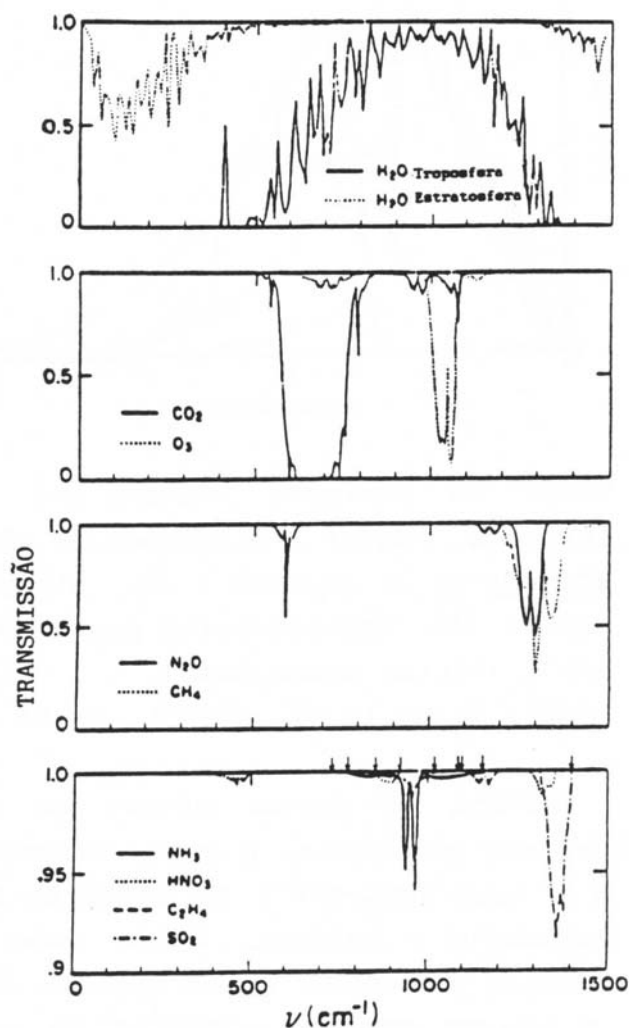


FIGURA 2.3 - Transmissão da radiação térmica pelos gases do efeito estufa.
 FONTE: adaptada de Wang et al. (1976, p.688).

O aumento na concentração dos gases radiativamente ativos, com bandas na região da janela atmosférica está entre os fatores que podem perturbar o balanço de radiação no sistema Terra-atmosfera. Estes fatores são denominados de forçantes radiativos e dependem da concentração do gás, do comprimento de onda no qual ele absorve, da eficiência de absorção e da existência ou não de outros gases absorvendo nas mesmas bandas. A maior contribuição do N_2O para o efeito estufa é devida a banda de 1285 cm^{-1} (57%); com

contribuições adicionais da banda de 588 cm^{-1} (35%) e da banda em 224 cm^{-1} (8%) (Yung et al., 1976).

Estudos recentes têm trabalhado com um índice que possa comparar a contribuição temporal dos diferentes gases do efeito estufa ao aquecimento global, uma vez que os forçantes radiativos não levam em conta as possíveis contribuições devido aos diferentes tempos de residência dos gases. Este índice denominado de potencial de aquecimento global ("Global Warming Potential - GWP") é definido como a razão entre as integrais no tempo do forçante climático devido à introdução de 1kg do gás traço em relação a introdução de 1kg de CO_2 .

A Figura 2.4 apresenta a variação, entre 1765 e 2000, da forçante radiativa do óxido nitroso para o efeito estufa. Nesta figura observa-se que, embora a concentração do óxido nitroso seja pequena em relação aos outros gases, sua contribuição passou de $0,027\text{ W/m}^2$ entre 1765-1900 para $0,15\text{ W/m}^2$ entre 1765-2000, ou seja, um aumento de mais de cinco vezes.

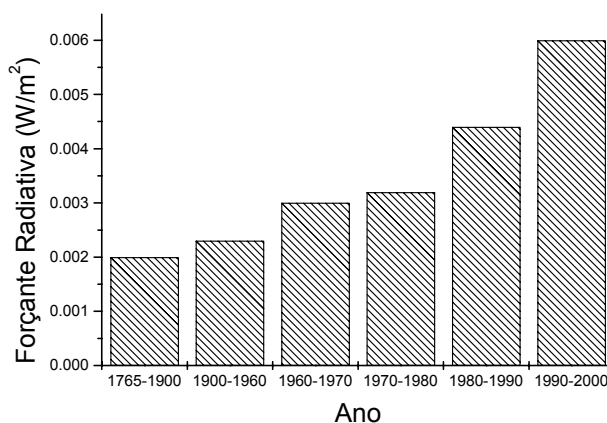


FIGURA 2.4 - Forçante radiativo do N_2O no período de 1765 a 2000.
FONTE: modificada de Shine et al. (1990, p.55) e IPCC (2001).

2.3. Balanço do Óxido Nitroso na Atmosfera

O óxido nitroso é produzido por microorganismos nos sistemas terrestres e marinhos, como intermediário em diversos processos do ciclo do nitrogênio incluindo desnitrificação e nitrificação (Matson & Vitousek, 1990). O óxido nitroso também é produzido pela queima de biomassa ou de combustíveis fósseis, e ainda outras fontes menores. O maior sumidouro deste gás é a reação com oxigênio ativo na estratosfera.

A Tabela 2.1 apresenta o balanço entre fontes e sumidouros de óxido nitroso. Observa-se que a agricultura, juntamente com a pecuária, é a principal fonte antrópica do gás. Os solos, através da sua vegetação também são responsáveis por grande parcela do N₂O na atmosfera. Machida et al. (1995), estimou a emissão de óxido nitroso na era pré-industrial a partir da análise de bolhas de ar aprisionadas em testemunhos de geleiras seculares e concluiu que a emissão era em média de 11 TgN /ano, ao passo que os cálculos realizados para os anos de 1970 e 1980 indicaram uma emissão em 4 – 7 Tg maiores que na era pré-industrial. Kroeze et al. (1999) mostram que o aumento do N₂O na atmosfera pode ser atribuído às mudanças nos sistemas de produção de alimentos (maior demanda por alimentos) e segundo Matson et al. (1996), a aplicação de fertilizantes à base de nitrogênio tem crescido rapidamente nas últimas décadas. Esta intensificação na expansão do uso de fertilizantes pode ter conseqüências no balanço do óxido nitroso.

TABELA 2.1 - Fontes e Sumidouros de N₂O.

Fontes Naturais	TgN/ano (Variação)
Solos Tropicais:	
Floresta Úmida	3,0 (2,2-3,7)
Savanas Secas	1,0 (0,5-2,0)
Solos Temperados:	
Florestas	1,0 (0,1-0,2)
Pradarias	1,0 (0,5-2,0)
Oceanos	3,0 (1-5)
Total de Fontes Naturais	9,0 (4,3-14,7)
Fontes Antrópicas	
Solos de agricultura	3,3 (0,6-14,8)
Queima de biomassa	0,5 (0,2-1,0)
Fontes Industriais	1,3 (0,7-1,8)
Gado	2,1 (0,6-3,1)
Total de Fontes Antrópicas	7,2 (2,1-19,7)
Total das Fontes	16,2 (6,4-34,4)
Sumidouros	
Estratosfera	12,3 (9-16)
AUMENTO NA ATMOSFERA	3,9 (3,1-4,7)

Adaptada de Kroeze e Mosier (1998)

Na tabela acima, as fontes naturais estão melhor caracterizadas e não apresentam tantas incertezas quanto às fontes antropogênicas, principalmente as relacionadas com as atividades agrícolas.

Observa-se também que a taxa de aumento de nitrogênio na atmosfera é cerca de 3,9 Tg N/ano; sabendo-se que o reservatório de N na atmosfera é cerca de 1500 TgN (Rasmussen e Khalil (1986), Khalil e Rasmussen (1992)) esse aumento resulta numa taxa de crescimento de 0,26% ao ano. De acordo com Matson & Vitousek (1990) a taxa de crescimento do N na atmosfera tem aumentado de 0,2 a 0,3% nos últimos vinte anos. Isso reflete no balanço de radiação e na química da estratosfera.

2.3.1. Principais Fontes Naturais

São três as principais fontes naturais de óxido nitroso: solos, sistemas aquáticos e formação química na atmosfera. Destas, os solos apresentam a mais importante contribuição, aproximadamente dois terços (6 – 7 Tg N/ano) das emissões naturais (Bouwman et al. 1993). Aproximadamente um terço (3 – 4 Tg N/ano) das emissões naturais são oriundos de oceanos (Nevison et al., 1995). Outros sistemas aquáticos e formação química na atmosfera contribuem com quantidades bem menores (< 1 Tg N/ano) (Dentener & Crutzen, 1994; Seitzinger & Kroeze, 1998).

2.3.1.1. Solos

Os ecossistemas tropicais têm importante função no ciclo global de N₂O, segundo Keller et al. (1988). Alguns estudos indicam que os solos tropicais correspondem aproximadamente à metade das fontes globais de N₂O. Estima-se que alterações nas fontes biogênicas de N₂O causem maior impacto nas concentrações deste gás afetando, conseqüentemente, a química da estratosfera e o balanço de radiação da atmosfera.

Bouwman (1990) calculou a emissão de N₂O em solos subtropicais e temperados como sendo de 4,5 Tg N/ano. Para solos tropicais o valor atribuído pode ser cerca de 5,5 a 6,5 Tg N/ano, de modo que a emissão total de N₂O em solos pode ser em torno de 6 ± 3 Tg N/ano. Este número é questionável, em virtude da limitação de dados disponíveis e a grande variação temporal e espacial das taxas de emissão de óxido nitroso, nos solos, em diferentes climas.

O fluxo global de óxido nitroso pelas florestas tropicais é estimado entre 2,2 e 3,7 Tg N/ano (Watson et al., 1990). O impacto do desmatamento sobre as emissões de N₂O nos solos é desconhecido, mas alguns estudos apontam que em áreas desmatadas, as emissões são

intensificadas por um fator de três (Luizao et al. 1989), enquanto outros estudos concluem que os fluxos desse gás diminuem, se a vegetação não retornar (Watson et al., 1990).

Segundo Livingston et al. (1988), as concentrações de N₂O troposférico na Floresta Amazônica são maiores do que a média global, embora a maioria das fontes ainda não tenha sido identificada, mostrando a importância da caracterização das mesmas.

2.3.1.2. Oceanos

Os oceanos são fontes importantes de N₂O, mas não as principais. Com base nas medições dos gradientes de concentração entre a atmosfera, superfícies aquíferas (Watson et al. 1990) e nas estimativas do coeficiente de troca do gás, estimou-se que a fonte oceânica contribuiu com cerca de 2,8 a 3,9 Tg de nitrogênio por ano, resultado significativamente inferior às estimativas anteriores (Watson et al. 1990). É difícil uma determinação precisa do fluxo anual global do N₂O no oceano, em virtude das incertezas associadas à quantificação do coeficiente de troca do gás entre o oceano e a atmosfera. Além disso, a pressão parcial do N₂O nas superfícies aquíferas é altamente variável, espacial e temporariamente (Watson et al., 1990).

2.3.2. Fontes Antrópicas

As emissões antrópicas de óxido nitroso atuais são consideradas maiores que as pré-industriais. Atualmente essas emissões são de aproximadamente 3 – 8 Tg N/ano (Prather et al., 1995), sendo que a principal fonte é a atividade agrícola (aproximadamente 75%), enquanto produção de energia, produção industrial e queima de biomassa contribuem com 25% das emissões antropogênicas. Contudo essas estimativas estão associadas a grandes incertezas.

A produção de alimento para a crescente população mundial é atualmente considerada a mais importante fonte antropogênica de N₂O. Três fontes agrícolas de produção de N₂O

podem ser distinguidas: solos agrícolas, sistemas de produção animal e emissões indiretas (Mosier et al., 1998a). Solos de agricultura são fontes de N_2O porque, a quantidade de nitrogênio no campo está diretamente ligada aos processos de nitrificação e desnitrificação pelas bactérias do solo que produzem o N_2O . A adição de nitrogênio ao solo pode ocorrer através do uso de fertilizantes sintéticos, de esterco animal ou de resíduos de colheita. Sistemas de manejo animal são fontes de N_2O , porque o esterco produzido está sujeito a decomposição nos estábulos ou, nos casos de animais criados soltos, no próprio campo. Finalmente, há algumas fontes indiretas que estão associadas à agricultura, como por exemplo o aumento da produção de N_2O em sistemas aquáticos como resultado da lixiviação dos solos agrícolas.

A geração de energia é outra fonte de N_2O , contribuindo com 5% das emissões antrópicas. Processos de combustão podem formar N_2O pela queima de combustível e pela oxidação do N_2 atmosférico. Relativamente, grandes quantidades de N_2O são emitidas de veículos equipados com conversores catalíticos. Usinas de energia são geralmente consideradas fontes relativamente pequenas de N_2O , em particular quando o combustível usado é óleo ou gás natural. Usinas que usam carvão mineral podem, dependendo do processo de combustão, ser fontes moderadas de N_2O .

Aproximadamente 4% das emissões atuais estão associadas com a queima de biomassa. Esta categoria não inclui somente emissões de queima de vegetação, mas também queima de lixo e efeito de desflorestamentos.

Finalmente, existem alguns processos industriais que contribuem para a produção do óxido nítrico. Destes, a produção do ácido adípico e ácido nítrico são os mais importantes e contribuem com 2% das emissões globais.

2.3.2.1. Práticas Agrícolas e Emissão de N₂O

Trabalhos recentes na literatura mostram que a emissão de óxido nitroso em solos de agricultura é geralmente maior e mais variável do que em terras não cultivadas ou em ecossistemas naturais (Bouwman, 1990). Os fluxos emanados de terras não cultivadas, ecossistemas naturais em regiões temperadas ou tropicais tendem a ser menores que 3 ou 4 ng N m⁻² s⁻¹, respectivamente, enquanto que em terras cultivadas tendem a ser maiores que 10 ng N m⁻² s⁻¹ (Bouwman, 1990). Skiba et al. (1994) encontrou que em solos que não eram usados para fins de agricultura o fluxo de óxido nitroso era de 0,6 a 1,7 ng N m⁻² s⁻¹, e que a emissão aumentava de 2 a 7 ng N m⁻² s⁻¹ quando era depositado fertilizante no solo. Geralmente há uma alta taxa de emissão de óxido nitroso imediatamente após a aplicação do fertilizante, e estendendo-se pelo período de seis semanas. Depois desse período a taxa de emissão cai e flutua ao redor de um valor menor independente da quantidade de nitrogênio aplicado (Mosier et al., 1983). Eichner (1990) sugere que a emissão de óxido nitroso varia com o tipo de fertilizante usado e corresponde a 0,001% a 6,8% do nitrogênio aplicado. Conclui também que a maior emissão ocorre quando é aplicado hidróxido de amônia e a menor emissão quando são aplicadas soluções de nitrogênio. Mosier (1983) por sua vez concluiu que as interações entre as variáveis físicas, químicas e biológicas são complexas por isso a emissão de N₂O é variável tanto no tempo quanto no espaço.

Cai et al. (1997) observaram aumentos significativos da emissão de N₂O em campos de arroz inundado sob regime intermitente de água, com o aumento da taxa de aplicação de nitrogênio sobretudo na forma de sulfato de amônio. Esses autores levantam a possibilidade que ciclos alternados de anaerobiose e aerobiose aumentam a emissão de N₂O em relação às condições de anaerobiose ou aerobiose permanentes (Embrapa, 2001).

Medidas de emissões de N₂O, em diferentes tipos de solo e sistemas de cultivo são ainda necessárias para se obter estimativas regionais mais precisas. Grande parte dos trabalhos segundo Kaiser et al. (1998), não são contínuos e enfocam a estação de crescimento, negligenciando períodos de inverno, quando ainda podem ocorrer emissões de N₂O

(chegando a registrar 50% das emissões nessa estação) (Embrapa, 2001). Além disso, diferentes culturas agrícolas influenciam distintamente na emissão de N₂O. Em seus estudos, as menores emissões de N₂O foram observadas para culturas de trigo de inverno e as maiores perdas em culturas de beterraba, embora nesta última cultura tenha sido utilizado menor quantidade de fertilizante nitrogenado (Kaiser et al., 1998).

As gramíneas podem contribuir com a emissão do óxido de diferentes formas. O nitrogênio atmosférico fixado por gramíneas pode ser nitrificado e desnitrificado da mesma forma que na aplicação de um fertilizante nitrogenado, constituindo-se assim em mais uma fonte de óxido nitroso. Galbally et al. (1992) sugere uma emissão de 4 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ para pastos verdes, Duxbury et al. (1992) sugere que gramíneas podem aumentar a emissão de óxido de um fator de 2 ou 3 vezes, em relação a um solo limpo.

A conversão de florestas tropicais em plantações de grãos ou em pastagem tem um efeito significativo na emissão do N₂O. Keller et al. (1986) mostrou que a emissão de óxido nitroso aumentou de um fator de dois quando uma área de floresta no centro do Brasil foi cortada. Luizao et al. (1989) relatou que solos para pastos produzem três vezes mais óxido nitroso que um solo de floresta tropical, caindo gradualmente durante um período de dez a vinte anos.

Estudos sobre o efeito de práticas agrícolas na emissão de óxido nitroso, no Brasil, são escassos. Recentemente, Vargas et al. (1997), estudaram o efeito de sistemas de cultivo em solos da região do cerrado (Planaltina – DF) na emissão de óxido nitroso, comparando-os com os de áreas de cerrado nativo. As emissões, embora tenham sido consideradas baixas em todos os tratamentos durante o período experimental, foram bem maiores do que as observadas no ecossistema natural. As maiores emissões de óxido nitroso foram obtidas durante a estação úmida. Em áreas de pastagens e áreas cultivadas houve, na estação seca, um aumento de 35,7% e de 51,1%, respectivamente, na emissão desse gás, quando comparado às áreas de cerrado nativo. Tais proporções foram consideravelmente aumentadas durante a estação úmida (pastagens simples, 90,2%; pastagem consorciada,

94,6% e área cultivada (milho e soja) 123,9%), enquanto no cerrado nativo não houve variações na emissão do óxido nitroso durante a estação seca e úmida. Nas áreas cultivadas, a maior emissão foi incrementada pela fixação biológica do N₂ na cultura de soja, e pela adubação nitrogenada na cultura de milho (Embrapa, 2001).

2.4. Sumidouros

Embora as estimativas da quantidade de óxido nitroso, produzido por suas diversas fontes, tenham mudado durante a última década, o valor admitido para o seu único sumidouro na estratosfera, permanece constante em 12,3 Tg N/ano (Kroeze, 1998).

Na estratosfera, a concentração do óxido nitroso diminui com a altura, estabelecendo um gradiente vertical na sua taxa de mistura. Uma fração de N₂O emitido na superfície, sofre decomposição, principalmente por fotólise ultravioleta (Bates e Hays, 1967 citado por Marinho, 1993), ao penetrar na estratosfera, através da tropopausa. A fotólise do N₂O ocorre através da reação:



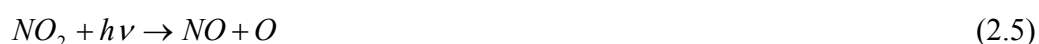
que se torna eficiente para comprimentos de onda menores que 220nm, mas ocorre principalmente na “janela atmosférica” próxima a 200nm. Um segundo processo que contribui para a perda de N₂O são as reações:



onde os átomos de oxigênio livre, são produzidos principalmente, na fotodissociação do ozônio, na região de comprimento de onda entre 200-300nm. Os dois processos (Equações 2.3.a. e 2.3.b.), têm probabilidades iguais de ocorrer. Contudo, apenas o segundo processo produz óxidos de nitrogênio reativos, sendo o processo mais eficiente de introdução de NO

na estratosfera. Os valores médios atualmente aceitos para a perda de N₂O, através da fotodissociação na estratosfera, e da produção de óxido nítrico (NO), reação 2.3.b., são respectivamente 12,3 Tg N/ano e 1,2 Tg N/ano (Kroeze, 1998).

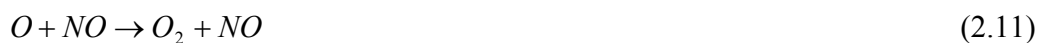
O NO é rapidamente oxidado pelo ozônio e forma NO₂, que fotolisado regenera o NO, através da seqüência de reações:



Nestas reações a soma de NO + NO₂ = NO_x permanece inalterada. A importância do NO_x, para o ozônio estratosférico, está na competição entre NO₂ e O₃ por átomos de oxigênio, ou seja:



e o fato de que, a taxa de reação da primeira é muito maior que o da segunda. A primeira reação, portanto, é favorecida, mesmo que a taxa de mistura do NO₂ seja duas ordens de magnitude menor que a do ozônio. Isto leva à seqüência de reações:





Somando-se essas três últimas equações chega-se a:

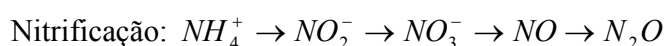


Como se observa o NO_x não é consumido embora destrua o ozônio, isto é, ele age como um catalisador na destruição de ozônio numa atmosfera pura em oxigênio. Devido à sua velocidade, o ciclo catalítico se processa diversas vezes, enquanto a perda de ozônio devido a outros mecanismos ocorre apenas uma vez.

2.5. A Produção de N_2O no Solo

Os solos agrícolas constituem uma das mais importantes fontes de N_2O para a atmosfera, o que se dá por meio de adição de fertilizantes nitrogenados sintéticos, da deposição de dejetos animais ricos em nitrogênio e da fixação biológica de nitrogênio aumentada pelo excesso de fertilizante. As emissões de N_2O dos solos ocorrem como consequência dos processos microbiológicos de desnitrificação e nitrificação, a partir do nitrogênio mineral (Lima, 2001). Nas raízes de leguminosas existem colônias de bactérias (gênero *Rhizobium*) que durante o processo de fixação simbiótica do nitrogênio formam N_2O , que pode ser fixado em aminoácidos ou, eventualmente, se perder por volatilização. A transformação dos compostos nitrogenados no solo (biomassa e fertilizantes) passam pelas fases de amonificação (transformação do N em amônia) e nitrificação. A principal fase é a nitrificação, que é realizada por bactérias do gênero *Nitrosomas* (transformação do amônio em nitrito (NO_2^-)) e a *Nitrobacter* (transformação do nitrito em nitrato (NO_3^-)), exigindo a presença de oxigênio molecular. De forma simplificada, o que acontece durante a nitrificação (processo aeróbico) é: as bactérias utilizam a amônia contida em fertilizantes ou proveniente da própria biomassa do solo e a oxidam em NH_2OH . Este composto instável dá origem ao íon (NO_3^-) e aos compostos NO e N_2O . A planta só utiliza como fonte de

nitrogênio o íon NO_3^- , sendo os outros dois compostos liberados para a atmosfera. As perdas de nitrogênio no solo também podem ocorrer por volatilização da amônia (NH_3) ou através da desnitrificação na forma de NO , N_2O e N_2 . Nesses processos, ao contrário das bactérias fixadoras de nitrogênio, elas partem de compostos nitrogenados como nitratos e nitritos e os reduzem a N_2O , NO e N_2 (todos gases voláteis que vão para a atmosfera), fechando o ciclo do nitrogênio (Eichner, 1990). Esse processo se dá em condições anaeróbicas e é uma forma de sobrevivência dessas bactérias. As bactérias que fazem este processo são as *Pseudomonas denitrificans*. Resumindo:



Uma variedade de agentes orgânicos e inorgânicos podem inibir o crescimento e ação de bactérias nitrificantes. Altas concentrações de amônia e ácido nitroso podem ser inibidores. O efeito do pH também é significativo com uma estreita faixa ótima entre 7,5 e 8,6.

Embora se acredite que o processo de desnitrificação seja a mais importante etapa do ciclo do nitrogênio e responsável pela emissão do óxido nitroso, sob certas circunstâncias, o processo de nitrificação pode ter uma importância relativamente maior (Skiba et al., 1993). Recentemente um método baseado na sensibilidade diferencial da desnitrificação e da nitrificação à inibição do acetileno, tem sido utilizado para distinguir estes dois processos como fontes de óxido nitroso (Maag & Vinther, 1996; Embrapa, 2001). Eichner (1990), avalia que a contribuição dos processos varia dependendo das condições locais e da prática agrícola.

2.6. Principais Culturas Agrícolas e Uso de Fertilizantes Sintéticos no Brasil

A produção de grãos no Brasil deve atingir uma safra recorde 100,9 milhões de toneladas (CONAB, 2002). As principais culturas de grão praticadas no Brasil nos últimos cinco anos foram: soja, milho, arroz e feijão (IBGE, 2002). Em 2000 foram colhidas 32.734,96 mil toneladas de soja, 32.321,0 mil toneladas de milho, 11.134,58 mil toneladas de arroz e 3.056,29 mil toneladas de feijão (IBGE, 2002). A produção de feijão atual registrou um aumento de 60% com relação à produção em 1995 (ANDA, 2001), quando a produção girava em torno de 1.941,7 mil toneladas. Levando-se em consideração que a cultura de feijão desempenha uma importante prática agrícola no Brasil, o estudo da emissão de óxido nitroso nesse tipo de cultura é de fundamental relevância.

Os principais fertilizantes nitrogenados utilizados no Brasil são a uréia, a amônia, o nitrato de amônio anidro e o sulfato de amônio (baseado em ANDA, 1997). O consumo total de fertilizantes nitrogenados sintéticos no Brasil, em 2000 foi de $17,8 \cdot 10^6$ toneladas, sendo que o principal estado consumidor foi São Paulo, seguido dos Estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais e Paraná (ANDA, 2001). A Figura 2.5 mostra a evolução da quantidade de fertilizante usada no Brasil nos períodos compreendidos entre 1996 e 2000. De acordo com ANDA (2001) o consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil nos anos de 2000 foi de $2,28 \times 10^6$ toneladas para uréia; $1,87 \times 10^6$ toneladas para o sulfato de amônio, $1,83 \times 10^6$ toneladas para o fosfato mono amônico (MAP) e $0,72 \times 10^6$ toneladas para o nitrato de amônio.

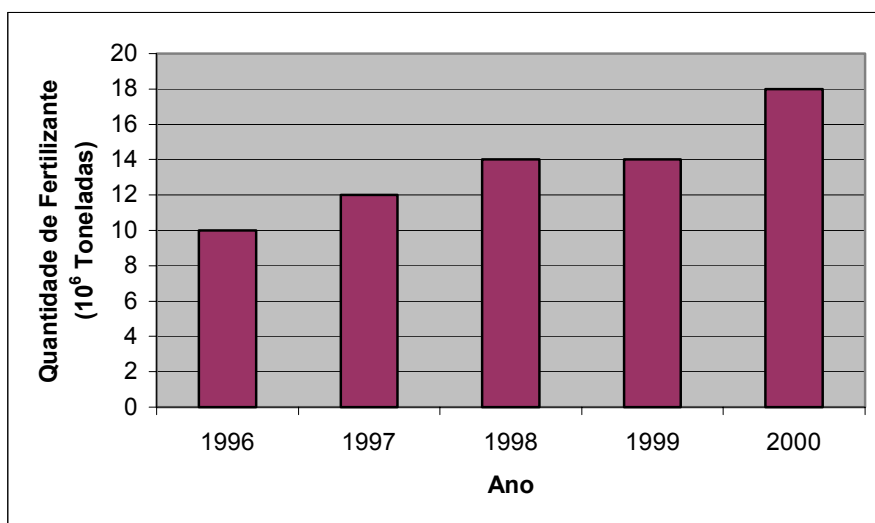


FIGURA 2.5 -Evolução do consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil, no período de 1996-2000.

FONTE: ANDA (2001).

Como se pode verificar nos dados acima, a quantidade de fertilizantes a base de nitrogênio usado no Brasil mostra uma tendência de crescimento. De acordo com Ferreira (2001) a produtividade das culturas aumentou consideravelmente nos últimos anos devido ao maior uso de fertilizantes e à política de vendas e propaganda das empresas produtoras de fertilizantes, sem aumentar significativamente a área de cultivo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1. LOCAL DE AMOSTRAGEM

As medidas de fluxo de óxido nitroso foram coordenadas em conjunto com os pesquisadores do Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté (UNITAU) através de um convênio entre a UNITAU e o INPE. As coordenadas geográficas do local são: 23°01' S e 45°30' O, e altitude de 575 metros. Esse campus localiza-se a 5 km do centro da cidade de Taubaté – SP a 45 km da cidade de São José dos Campos – SP. A Figura 3.1 mostra uma foto aérea do campus.



FIGURA 3.1 - Vista aérea da Fazenda Experimental da UNITAU, a flecha indica a área onde foi realizado o experimento.

Essa vista aérea engloba todo o campus, na parte de cima da foto se concentram as atividades ligadas à pecuária e na parte de baixo se encontram as culturas agrícolas e os prédios da faculdade. O retângulo em branco demarca a área usada para a cultura do feijão.

A principal razão na escolha do local para a realização do experimento foi a infra-estrutura e apoio logístico que o Departamento de Agronomia da UNITAU ofereceu. Essa infra-estrutura possibilitou a realização de todo o trabalho de preparação da terra, análise do solo, monitoramento contra as pragas, aplicação dos fertilizantes e irrigação.

O tipo de solo da área onde foi instalado o experimento é o Latossolo Vermelho Amarelo, com uma textura média do tipo areno-argiloso com as seguintes características: 53% de areia, 35% de argila e 12% de silte com média fertilidade. Esse tipo de solo apresenta uma boa drenagem e aeração, que são recomendados para o tipo de cultura que será estudada.

3.2. CULTURA PRATICADA

O desenvolvimento do projeto foi feito com a instalação do experimento em condições de campo, na Fazenda Piloto do Departamento de Ciências Agrárias da UNITAU, com uma cultura de feijão. A escolha do feijão deve-se ao fato de ser uma cultura de fácil manejo, podendo ser plantada o ano todo e ainda levando em consideração que o cultivo do feijão no Brasil é o quarto no ranking da produção de grãos, só perdendo para as culturas de milho, soja e arroz (IBGE, 2000) e para 2001 perde também para o trigo.

A classificação botânica do feijão usado no experimento é: Ordem: Rosales, Família: Fabaceae (Leguminosae), Subfamília: Faboideae (Papilionoidae), Tribo: Phaseoleae, Gênero: *Phaseolus* e Espécie: *Phaseolus vulgaris*. Popularmente esse tipo de feijão é conhecido como “carioquinha”. Esse tipo de planta produz vagens altas em relação ao solo, atinge uma altura de 40 a 50cm, um ciclo (período de tempo entre a semeadura e a colheita) aproximado de 90 dias. A semente é pequena, de cor marrom claro, com estrias de um

marrom mais escuro. O intervalo limite de temperatura é de 18 a 30°C, sendo que planta não tolera o excesso de água.

A semeadura do feijão pode ser feita o ano todo, desde que nos meses mais secos seja feita a irrigação. A profundidade de semeadura feita no experimento foi de 2,5 a 3 cm, pois acima desse valor as incidências de podridão radiculares são maiores e abaixo desse valor a incidência de radiação solar afeta a germinação. O preparo do solo foi feito com uma aração com duas gradagens possibilitando, dessa forma, boas condições de aeração.

No experimento foram utilizados 4 tipos de fertilizantes inorgânicos, 1 tipo de fertilizante orgânico e parcelas sem fertilizante (testemunha). O estudo do fluxo do óxido nitroso foi realizado somente com dois tipos, um orgânico e outro inorgânico. Isso deveu-se a limitação do número de cúpulas disponíveis, dos cilindros de amostragem e ao tempo necessário para analisar as amostras de gás no laboratório. O fertilizante inorgânico escolhido foi o Sulfato de Amônio, dado que este é o fertilizante mais usado pelos produtores em nível nacional e o mais indicado por Ferreira (2001). Como fertilizante orgânico estudou-se o Lodo de Esgoto, uma vez que este composto é um rejeito não aproveitado e está sendo estudada a sua viabilidade como adubo em plantações. Porém, não existem estudos que indiquem a emissão de óxido nitroso gerado a partir do seu uso.

O Sulfato de Amônio é o fertilizante nitrogenado mais usado em todo o mundo (Coelho et al., 1988) e apresenta uma série de vantagens em relação aos outros fertilizantes, entre as quais se destacam: é inalterável, isento de perigo de fogo e fácil de misturar em outros fertilizantes. Além disso, alguns solos são beneficiados com o enxofre nele contido. Por outro lado, tende a aumentar a acidez do solo. O Sulfato de Amônio comercial apresenta-se na forma de cristais, com uma cor variável de branco a cinza-claro. Possui em média 20% de nitrogênio (N) e 24% de enxofre elementar (S). É altamente estável, não absorve umidade e não pode ser misturado com calcário, pois provoca perda de amônia por volatilização.

O sulfato de amônio é altamente solúvel, dissolvendo-se rapidamente na umidade do solo, o íon de nitrogênio contido no sulfato de amônio, é fixado pelo complexo coloidal do solo. Nesse processo, íons de amônio (NH_4^+) deslocam quantidade equivalente de íons cálcio, magnésio, potássio, sódio e hidrogênio que estavam retidos no complexo coloidal. O sulfato de amônio, de modo geral, é um fertilizante muito bom para, praticamente, todos os tipos de solo e culturas, devendo-se tomar precauções no seu uso em certas circunstâncias. Assim, quantidades excessivas, principalmente em solos arenosos, causam queima das plantas ou resultam num supersuprimento de nitrogênio, indesejável para algumas culturas. Solos com baixa capacidade para neutralizar a acidez do sulfato de amônio, em pouco tempo tornam-se arruinados, se o cálcio não for aplicado corretamente.

O lodo de esgoto que é um resíduo descartado pela Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) de Taubaté, cuja utilidade prática como fertilizante está sendo estudada pela UNITAU. Possui as seguintes características: 4,36% de nitrogênio total; 0,02% de nitrogênio nítrico; 0,10% de nitrogênio amoniacal e 4,24% (de nitrogênio orgânico).

Com base no resultado da análise de solo e recomendação de Raij et.al. (1996) para a cultura do feijão nas condições de inverno determinou-se a quantidade dos adubos necessária para os diferentes tipos de tratamentos (TN). Na distribuição das parcelas foi utilizada a sigla TN para designar o tratamento (6 tipos), sendo que TN1 refere-se à parcela sem fertilizante, TN5 à parcela com sulfato de amônio e TN6 à parcela com lodo de esgoto, onde a composição é dada por:

- TN5 – Adubação com 153 g/parcela de Sulfato de Amônio que corresponde a 32 g/parcela de N ou 2 g/m^2 de N e 35,19 g/parcela de S ou $2,20 \text{ g/m}^2$ de S; 96 g/parcela de KCl que corresponde a 48 g/parcela de K_2O ou 3 g/m^2 de K_2O ; 355,55 g/parcela de SS que corresponde a 64 g/parcela de P_2O_5 .

- TN6 – Adubação com 734 g/parcela de Lodo de Esgoto, que corresponde a 32 g/parcela de N ou 2 g/m² de N; 96 g/parcela de KCl que corresponde a 48 g/parcela de K₂O ou 3g/m² de K₂O; 355,55 g/parcela de SS que corresponde a 64g/m² de P₂O₅.

As fertilizações foram feitas com 1/3 da quantidade necessária no plantio (02/07/2001), outro 1/3 com adubação de cobertura no dia 04/08/2001 e a terceira adubação de cobertura dia 20/09/2001.

O terreno usado para o plantio foi dividido em 24 parcelas de 4 metros por 4 metros e separados entre si por 5 metros de distância. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro repetições para cada tratamento.

Na Figura 3.2 apresenta-se um croqui do campo, destacando-se as repetições com as diferentes parcelas. O terreno apresentava uma pequena inclinação, de forma que o “Bloco 01” ficava na parte inferior e o “Bloco 03” na parte mais alta. As parcelas usadas para fazer as medidas de óxido nítrico estão destacadas em negrito.

TN ₂ R ₄		TN ₃ R ₄		-
TN ₄ R ₄		TN ₅ R ₄		-
TN ₆ R ₄		TN ₁ R ₄		-
TN₆R₃		TN₆R₂		TN₆R₁
TN₁R₃		TN ₄ R ₂		TN₅R₁
TN₅R₃		TN₅R₂		TN ₁ R ₁
TN ₃ R ₃		TN ₂ R ₂		TN ₃ R ₁
TN ₄ R ₃		TN ₃ R ₂		TN ₄ R ₁
TN ₂ R ₃		TN ₁ R ₂		TN ₂ R ₁

Bloco 03
(parte mais alta)

Bloco 02

Bloco 01
(parte mais baixa)

FIGURA 3.2 – Croqui do Campo.

O plantio foi realizado no dia 02/07/2001 (Fig. 3.3) às 14:00 horas com o dia ensolarado e temperatura média local de 26°C. As irrigações ocorreram no dia 06/07/2001 e 07/07/2001 pelo período de uma hora, e no dia 17/07/2001 pelo período de 1h e 30min, a partir desse dia era feita a irrigação uma ou duas vezes por semana dependendo da demanda de água pela cultura, procurando-se manter água disponível para a planta.

Nos dias de coleta de amostras de ar as condições meteorológicas estavam bastante estáveis, com pouca ou nenhuma nebulosidade, com sol e temperatura em torno de 20°C. Observou-se apenas um dia com temperaturas mais baixas, em torno de 15°C (27/09). Houve um dia (12/07) com precipitação no início do experimento inviabilizando a coleta das amostras.

Na Figura 3.4 apresenta-se uma fotografia das parcelas, com as respectivas tabuletas de identificação. Essa foto foi obtida no dia 12/09, quando as duas primeiras fertilizações já haviam ocorrido e os pés de feijão estavam com aproximadamente 25 cm de altura.



FIGURA 3.3 – Plantio do feijão em 02/07/2001.



FIGURA 3.4 - Vista do campo experimental com as parcelas de feijão em 12/09/2001.

3.3. Técnica de Coleta

Para avaliar o fluxo de óxido nitroso emitido pelos solos cultivados é usado o método de cúpula estática (Christensen, 1983), onde, os gases emitidos pelo solo ficam aprisionados dentro de uma cúpula. Essas câmaras podem ser feitas de diferentes materiais tais como alumínio, acrílico, PVC etc, assim como ter diferentes tamanhos, dependendo da cultura estudada. A utilização de cúpulas para medição de troca de gases traço entre a superfície e a atmosfera constitui a técnica mais frequentemente empregada e citada na literatura (Matson et al. 1996, Khalil et al. 1998, Alvalá, 1995). Em geral, assume-se que as concentrações do gás obtido no interior da cúpula variam linearmente no tempo (Hutchinson et al., 2000).

A partir da análise de fontes de perturbação na utilização de cúpulas estáticas, Hutchinson et al. (2000) recomenda os seguintes procedimentos: (1) para se evitar uma alteração

significativa na profundidade da camada de interface atmosférica entre os períodos de medida ou a criação de um microclima artificial no interior da base da cúpula instalada permanentemente, deve-se estabelecer uma dimensão mínima acima da superfície do solo para se obter uma vedação adequada no topo da cúpula; (2) como as taxas de recuperação dos gradientes de gás traço próximo à superfície após uma perturbação são lentas, deve-se ter cautela na colocação do topo da cúpula ou na remoção de amostras de gás para análise no sentido de se evitar alterações na pressão interna suficientes para causarem fluxos para dentro do solo ou a partir dele; (3) deve-se evitar o perigo potencial associado à realização de medidas consecutivas na mesma base da cúpula sem respeitar o tempo necessário para a recuperação do gradiente de gás traço devido às perturbações associadas ao período de montagem anterior.

Dados de simulação feitos por Hutchinson et al. (2000) revelaram também que qualquer mudança que resulte efetivamente em um menor índice de difusão do gás, reduz o potencial de erros de medidas por influência da cúpula. Como resultado, o desempenho da cúpula tende a aumentar em solos com texturas mais finas em comparação com solos mais arenosos, em solos compactos em relação aos não compactos, em solos úmidos em relação aos secos e em solos uniformes em comparação com solos não-uniformes, com fraturas verticais alinhadas, buracos de minhocas, etc.

Câmaras com volumes menores do que cerca de 100 litros requerem um menor tempo de acumulação, porém as amostras devem ser colhidas em microseringas. Nas câmaras maiores, as amostras podem ser colhidas no interior de cilindros que é a tecnologia que vem sendo usada no Laboratório de Ozônio no INPE de São José dos Campos. Khalil et al. (1998) utilizou câmaras de 75l de volume nas medidas de fluxo de diversos gases. Alvalá (1995) utilizou uma câmara de 125l nas análises de fluxo de metano no Pantanal Mato-grossense. As cúpulas usadas no presente trabalho têm um formato cúbico de 50cm de lado, volume 125l e foram construídas de acrílico transparente.

O ar do interior da cúpula é extraído, por uma bomba de ar portátil movida a bateria e inserido em cilindros de aço-inoxidável especiais de 800ml, e polimento interno para impedir a aderência ou reações químicas dos gases da amostra com as paredes do cilindro (Kirchhoff e Marinho, 1989). Antes de serem enviados aos locais de coleta, os cilindros são aquecidos e evacuados ao mesmo tempo para a retirada de qualquer resíduo da amostra anterior. No momento da nova coleta, os dutos e conexões são purgados através de uma bomba e o ar pressurizado no cilindro. Esta pressurização tem a função de permitir a injeção natural da amostra no sistema de análise do óxido nítrico, evitar a contaminação externa e possibilitar a injeção em outros cromatógrafos.

A Figura 3.5 mostra a cúpula colocada no solo e o detalhe do cilindro de coleta. Observa-se também nesta figura que os pés de feijão estão com altura aproximada de 40 cm. A foto foi tirada no dia 27/09/2001, quase no final do experimento. O bastão de madeira próximo à cúpula servia para indicar o local de colocação das cúpulas no decorrer do experimento, de modo que as cúpulas eram colocadas sempre no mesmo local.

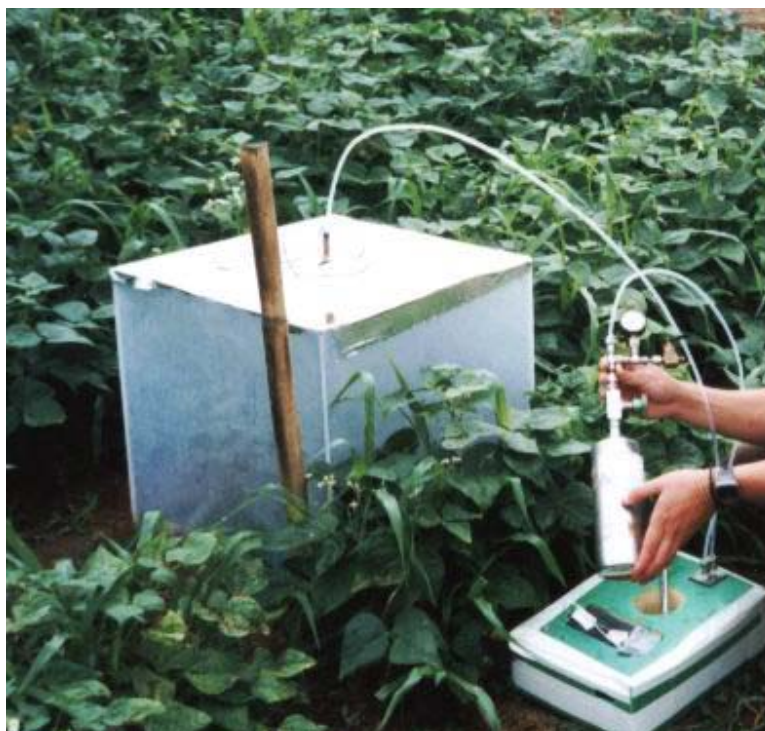


FIGURA 3.5 - Cúpula de acrílico e cilindro de coleta no trabalho de campo.

Na obtenção dos fluxos nas parcelas estudadas foram utilizadas quatro cúpulas de igual tamanho. Uma foi colocada na parcela sem fertilizante (testemunha) e as outras três cúpulas foram colocadas nas parcelas com fertilizante. A colocação das cúpulas ocorria por volta das 10:30 da manhã (horário local) quando a atmosfera já estava estabilizada. Foram coletadas uma amostra de ar fora das cúpulas e 2 amostras dentro de cada cúpula no tempo de 30 minutos e 60 minutos depois da cúpula colocada no solo. Após a segunda coleta as cúpulas eram retiradas do local e aguardavam o novo período de coleta, o qual ocorria por volta das 13:00 local. As cúpulas que estavam na parcela com um tipo de fertilizante eram colocadas na parcela com outro tipo de fertilizante e seguia-se o mesmo processo de coleta.

As coletas foram realizadas uma vez por semana, totalizando 13 campanhas de amostragem, desde o plantio (02/07/2001) até que as folhas do feijão começassem a secar,

o que ocorreu no início de outubro, sendo que a última medida foi feita no dia 11/10/2001. A Tabela 3.1 mostra as datas das campanhas e as amostras obtidas nos períodos da manhã, a partir das 10:30, e tarde, a partir das 13:00. As amostras foram obtidas de forma alternada, ou seja, em um dia pela manhã eram colhidas amostras nas parcelas com fertilização de lodo e no outro dia pela manhã eram recolhidas nas parcelas com fertilização de sulfato de amônio, e assim sucessivamente.

De acordo com trabalhos da literatura, não existe uma regra estabelecida com relação a quantos dias de coleta são necessários. Smith et al. (1982) no estudo da influência de fertilizante a base de uréia em plantações de arroz coletaram desde o plantio até a colheita a cada 7 dias. Matson et al (1996), mediram o fluxo todos os dias durante 15 dias. Khalil et al (1998) fizeram medidas de metano e óxido nitroso em campos de arroz na China, nos quais as coletas eram feitas a cada quatro dias durante todo experimento. Esse número de coletas, em geral, é definido de acordo com a infra-estrutura de análise do grupo de pesquisa, como mencionado por Khalil et al. (1998).

TABELA 3.1 – Datas das Amostras Recolhidas.

Data	Período Coletado					
	Manhã (10:30 até 12:00)			Tarde (13:00 até 15:00)		
	Testemunha	Sulfato de Amônio	Lodo de Esgoto	Testemunha	Sulfato de Amônio	Lodo de Esgoto
05/07/2001	✓	✓	-	✓	-	✓
16/07/2001	✓	-	✓	✓	✓	-
19/07/2001	✓	✓	-	✓	-	✓
25/07/2001	✓	-	✓	✓	✓	-
01/08/2001	✓	✓	-	✓	-	✓
09/08/2001	✓	-	✓	✓	✓	-
14/08/2001	✓	✓	-	✓	-	✓
23/08/2001	✓	-	✓	✓	✓	-
31/08/2001	✓	✓	-	✓	-	✓
12/09/2001	✓	-	✓	✓	✓	-
20/09/2001	✓	✓	-	✓	-	✓
27/09/2001	✓	-	✓	✓	✓	-
11/10/2001	✓	✓	-	✓	-	✓

As amostras deste trabalho foram analisadas em laboratório e a concentração em ppbv das amostras determinada como será apresentado no item 3.6. A partir dos resultados das análises foram construídos gráficos para cada cúpula da concentração versus o tempo de cada coleta: 0, 30 e 60 minutos. Em $t = 0$ é colhido o ar ambiente, isto é, fora da cúpula.

3.4. Descrição do Método Cromatográfico

A concentração de N_2O foi obtida utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa. A técnica de cromatografia foi empregada pela primeira vez por Ramsey em 1905, para separar misturas de gases e vapores. Utilizada inicialmente no estudo da poluição urbana, esta técnica passou a ser aprimorada para análise de amostras de ar limpo, que refletissem as condições da atmosfera em maior escala. Esta técnica apresenta precisão, sensibilidade e linearidade, fatores de importância quando estão envolvidas quantidades traço de certas substâncias, como ocorre no estudo da química atmosférica. Sua eficiência está estreitamente relacionada com o tipo e as características da coluna cromatográfica escolhida, das vazões e pureza dos gases utilizados e do sistema de detecção.

A cromatografia pode ser conceituada como um processo físico-químico de separação, no qual os constituintes da amostra são distribuídos entre duas fases, uma estacionária e outra móvel (Ciola, 1985). A fase estacionária ocorre normalmente dentro de um tubo, denominado coluna cromatográfica, a qual é instalada no interior do cromatógrafo. A fase móvel é sempre fluida; quando o fluido é gás, o processo é chamado de cromatografia gasosa e quando o fluido é um líquido o processo é chamado de cromatografia líquida.

A Figura 3.6 mostra um esquema dos componentes básicos do cromatógrafo a gás utilizado nas análises do óxido nítrico. Suas principais partes são: reservatório de gás de arraste; o forno, onde a temperatura é monitorada constantemente além de ser mantida a um valor constante; a coluna cromatográfica, o detector e o integrador.

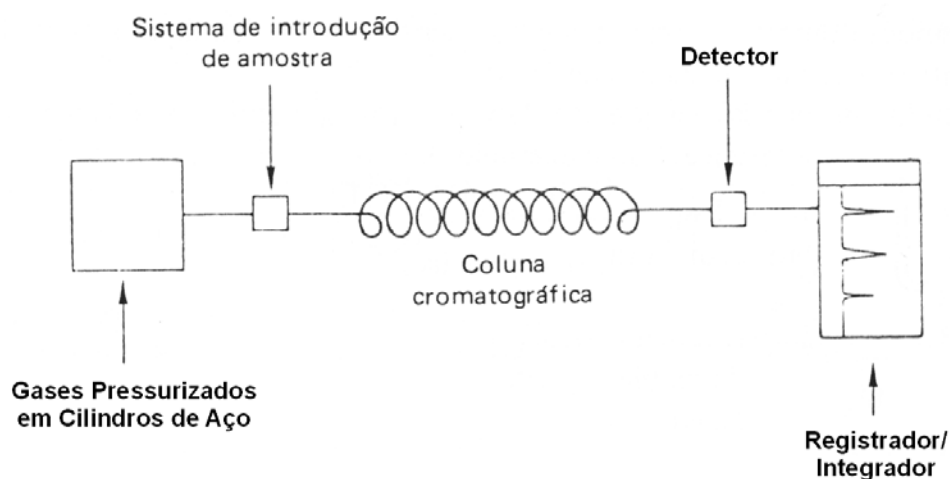


FIGURA 3.6 - Componentes básicos de um cromatógrafo a gás.
FONTE: modificada de Ciola (1985, pag. 03).

O gás de arraste usado é uma mistura ultrapura de argônio (95%) com metano (5%), sob alta pressão o qual flui através do sistema a 20ml/min. Ele é o responsável pelo transporte da amostra gasosa desde o ponto de injeção, passando pela coluna até atingir o detector. A coluna utilizada possui 1/8" de diâmetro e 3m de comprimento, preenchida com um

polímero especial (Porapak-q) e mantida à temperatura constante de 63°C, no interior da qual ocorre a separação do N₂O. A afinidade de cada componente individual com o adsorvente determina o seu tempo de retenção, isto é, o tempo de permanência na coluna.

No término da coluna instala-se o detector que transmite um sinal proporcional à concentração de cada substância analisada. Dispositivos especiais mantêm a vazão da fase móvel com grande precisão. O detector empregado nas análises de óxido nítrico é o de captura de elétrons, DCE, (Ver Figura 3.7). Este é um dos detectores mais sensíveis e seletivos em uso atualmente, podendo detectar concentrações de até um picograma (10⁻⁹g) para determinadas substâncias (McNair e Bonelli, 1968). O seu princípio de funcionamento consiste na colisão de partículas beta relativamente energéticas (67keV), emitidas por uma fonte sólida de Níquel-63, com moléculas do gás de arraste. Este processo libera um grande número de elétrons secundários de baixa energia os quais, sob a ação de um campo elétrico ativo na cavidade do detector, produzem uma pequena corrente de fundo. A passagem da amostra gasosa altera este sinal através da captura de alguns elétrons secundários por moléculas eletronegativas, no caso o óxido nítrico. Após sua passagem, a corrente retorna ao seu valor original e apresenta um pico negativo, o qual é invertido e amplificado resultando em um cromatograma como exemplificado na Figura 3.8.

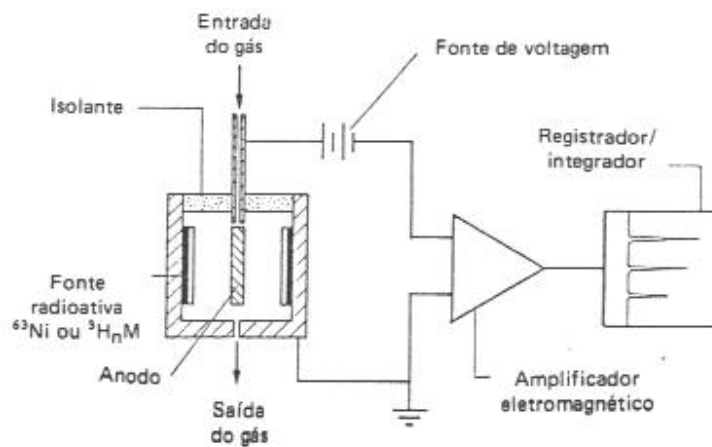


FIGURA 3.7 - Esquema de um DCE.

FONTE: adaptada de Ciola (1985, pág. 135).

Na Figura 3.8 apresenta-se um cromatograma típico de uma análise de óxido nítrico, em 3.55 minutos é o pico do N_2O . A área obtida (147210 unidades) é comparada com a do padrão para determinar a concentração do N_2O . Na figura o pico maior com tempo de retenção de 1,56 minutos se refere ao oxigênio e não tem interesse prático nas medidas desse trabalho. Os outros valores contidos nesse cromatograma se referem ao tipo de integração usada, a área de cada pico e a porcentagem referente a cada pico.

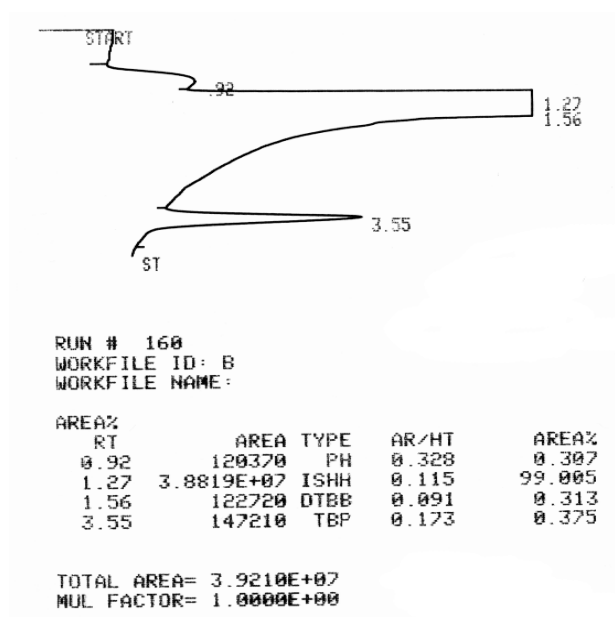


FIGURA 3.8 - Cromatograma produzido em análise pelo Laboratório de Ozônio – INPE/São José dos Campos.

Para as análises foi usado um padrão primário de óxido nitroso com concentração de $(310,98 \pm 3,27)$ ppbv, adquirido da National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).

Devido à alta sensibilidade do detector de captura de elétrons que é capaz de sentir pequenas variações nas condições de laboratório, a sua calibração é rotineiramente intercalada às análises das amostras. A primeira condição necessária para se iniciar o trabalho, é que o equipamento esteja perfeitamente estabilizado nas temperaturas previamente estabelecida, de 63°C e 350°C, respectivamente, para a coluna e o detector. Os valores dessas temperaturas foram atribuídos depois de vários testes com o cromatógrafo a fim de se obter a melhor otimização do sistema como um todo (Marinho, 1993).

A seqüência de passos para a análise do óxido nitroso é:

- 1) Faz-se a corrida em branco, isto é, aciona-se o integrador sem injetar qualquer amostra no sistema (o gás de arraste permanece fluindo pelo sistema). Este procedimento indica o estado do equipamento e do gás de arraste, deve produzir como resposta, uma linha reta (corrente de fundo).
- 2) Em seguida são realizadas cerca de 3 ou 4 injeções do padrão, sendo necessária a obtenção de um desvio padrão relativo da média de 3 ou 4 injeções consecutivas menor que 1%
- 3) Injeta-se a mesma amostra 3 a 4 vezes e tira-se a média, da mesma forma, se o desvio padrão relativo for menor que 1%, prossegue-se a análise das amostras, intercalando a injeção de padrão e amostra, e assim sucessivamente.

A determinação da razão de mistura do N₂O na amostra é dado por:

$$C_a = C_p \frac{m_{i,a}}{m_{i,p}} \quad (3.1)$$

onde C_a e C_p são respectivamente a razão de mistura do N₂O na amostra e no padrão utilizado, dados em ppbv, e m_{i,a} e m_{i,p} são os valores médios das áreas da amostra e do padrão respectivamente, obtidas do integrador.

3.5. Determinação do Fluxo de N₂O

O fluxo de óxido nitroso pode ser determinado a partir da variação temporal da razão de mistura do óxido nitroso no interior da cúpula, para um dado intervalo de tempo. A razão de mistura do óxido nitroso em uma amostra de gás pode ser descrita pela razão entre a sua pressão parcial (p_i) e a pressão total (p), ou pela razão entre o número de moles do gás (n_i) e o número total de moles mistura (n_t). O número de moles de uma substância presente em uma amostra é dada pela razão entre a massa da substância (m) e a massa molar da

substância(M) ou $n = m/M$. Adotando-se uma variação no número de moles de óxido nitroso (Δn_{N_2O}), e aplicando a equação dos gases ideais ($PV=mRT/M$), tem-se:

$$\frac{\Delta n_{N_2O}}{n_t} = \frac{\Delta m_{N_2O} RT}{M_{N_2O} PV} = \Delta \chi_{N_2O} \quad (3.2)$$

onde P é a pressão total (atm), V o volume total (l), M_{N_2O} é a massa molar do óxido nitroso. R é a constante dos gases ideais ($0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K) e $\Delta \chi_{N_2O}$ a variação da fração molar do óxido nitroso. Admitindo-se que o fluxo ao atravessar a área A (m^2) é constante durante um intervalo de tempo (Δt , min), podemos escrever este fluxo (Φ) em $\text{ngN}_2\text{O m}^{-2}\text{min}^{-1}$ como:

$$\Phi = \frac{\Delta \chi_{N_2O} PVM_{N_2O}}{A\Delta tRT} \quad (3.3)$$

A determinação do termo $\Delta \chi_{N_2O} / \Delta t$ é obtida utilizando-se regressão linear. É construído um gráfico com três pontos, onde o primeiro ponto no tempo zero minutos, é considerada a concentração do ar atmosférico, no tempo 30 minutos a primeira coleta dentro da cúpula e no tempo 60 minutos a última coleta na cúpula. Com isso o termo $\Delta \chi_{N_2O} / \Delta t$ é dado por “b” na equação do tipo $C = C_0 + bt$.

Foram utilizados dois critérios para selecionar um experimento como válido. O primeiro deles é que a variação da concentração de N_2O acumulada dentro da cúpula no decorrer do tempo seja crescente e que o coeficiente de determinação (R^2) seja maior que 0,90. Esse critério tem sido usado por outros pesquisadores no estudo de emissão de gases para a atmosfera (Sass et al. 1992, Khalil, et al.,1998). O segundo critério é que a concentração determinada pela reta de regressão para o tempo zero fosse próxima do valor obtido na coleta para este tempo.

Algumas variáveis ambientais, tais como pressão atmosférica e temperatura dentro da cúpula são necessárias para o cálculo do fluxo de N_2O como descrito na equação 3.3. A temperatura dentro da cúpula foi medida com um termopar utilizado quando era feita a retirada da amostra ao passo que a pressão usada é obtida de uma estação meteorológica existente próxima ao sítio do experimento.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Introdução

Os valores de concentração de N₂O para o ar ambiente não variaram muito de um dia para outro ou de período para período, com uma média de $321,9 \pm 1,5$ (ppbv). Para uma atmosfera limpa e longe de fontes pode-se adotar um valor de referência de $315,2 \pm 0,9$ (ppbv), obtido em Barra de Maxaranguape, Natal-RN, que se caracteriza por receber forte brisa marítima, livre de contribuições locais, comportando-se como uma estação oceânica. O valor de Natal mencionado foi obtido pela média dos dados coletados próximos à superfície no período de 01/07/2001 à 31/08/2001. A média obtida nesse experimento para razão de mistura atmosférica mostrou-se maior que Natal, porém são amostras obtidas em cima de uma fonte de óxido nitroso.

O número de coletas feitas no experimento totalizou 234 (13 idas a Taubaté x 8 parcelas utilizadas, sendo que de cada parcela amostravam-se 2 cilindros de ar ambiente e mais dois cilindros de amostra de ar por dia de coleta, um pela manhã, outra a tarde). Nem todos os fluxos resultantes mostraram-se válidos, ou seja, não obedeciam os critérios apresentados no item 3.5. Embora as coletas fossem conduzidas com o necessário cuidado, algumas curvas resultaram não lineares no experimento. As possíveis causas atribuídas são: (1) perturbação nas plantas e no solo pela colocação da cúpula; (2) mistura ineficiente do ar dentro da cúpula, ou seja, gradientes de N₂O dentro da câmara; (3) saturação da concentração e (4) erros experimentais.

Como exemplo, a Figura 4.1 mostra a variação da concentração de N₂O para o dia 25/07/2001 na parcela com fertilização de Sulfato de Amônio no Bloco 03, pode-se observar a ótima correlação entre as duas variáveis, resultando numa medida válida.

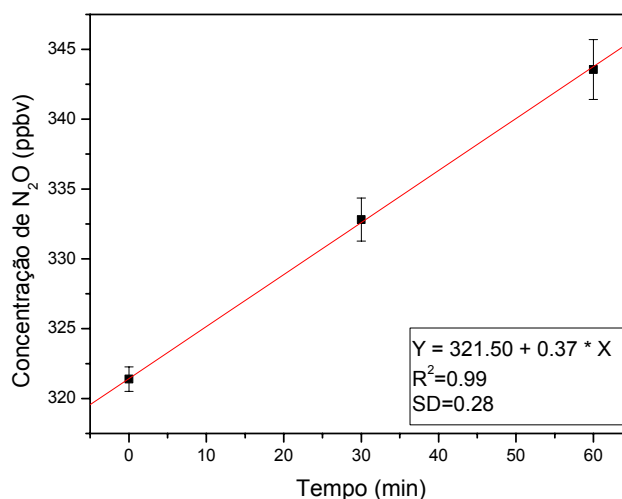


FIGURA 4.1 - Gráfico da variação da concentração de N₂O para o dia 25/07/2001 na parcela de Sulfato de Amônio no Bloco 03.

Das 13 campanhas realizadas, resultaram 104 (13 idas à Taubaté x 8 parcelas utilizadas, sendo que cada dois cilindros de amostragem de uma parcela era usado para determinação de um fluxo de óxido nitroso) determinações de fluxos de N₂O, dos quais foram descartados 12 fluxos com coeficientes de determinação inferior a 0,90. Observou-se que nos dias 05/07/2001 e 16/07/2001 (1º e 2º dias de coleta) o número de medidas com coeficiente de determinação menor que 0,90 foi maior que os outros dias. No dia 05/07, 4 medidas resultaram com coeficiente menor que 0,90 de um total de 8 medidas e no dia 16/07 3 medidas. Em todos os outros dias apenas 1 medida ou nenhuma apresentou correlações inferiores a 0,90. Esta diferença pode ser atribuída ao fato que nesses dois dias iniciais utilizou-se uma canaleta de aço sob as cúpulas. Esse suporte na parte de baixo tinha como objetivo garantir que não haveria escape de gás. No suporte era colocada água para vedação e com isso havia uma grande evaporação de água dentro da cúpula podendo perturbar os resultados, além disso, a colocação dessa canaleta no solo era mais difícil do que só a cúpula. Portanto, aliado a essas dificuldades e aos resultados insatisfatórios das análises dos dois primeiros dias de coleta, decidiu-se retirar as canaletas ao longo do

restante do experimento. De acordo com Hutchinson et al. (2000), a utilização da técnica de cúpula estática apresenta melhores resultados quanto menor for a intervenção ou colocação de objetos na cúpula. Outra medida adotada foi revestir com papel alumínio as duas laterais mais a superior que faceavam com o Sol, a fim de minimizar o efeito estufa criado dentro da cúpula, enquanto que as demais ficaram transparentes de modo a permitir a passagem de radiação para as plantas executarem a fotossíntese. A temperatura ambiente era medida pela manhã às 10:30 e à tarde, às 13:00 quando se começavam as coletas. A figura 4.2 a seguir apresenta as médias de temperatura para os dias de coleta.

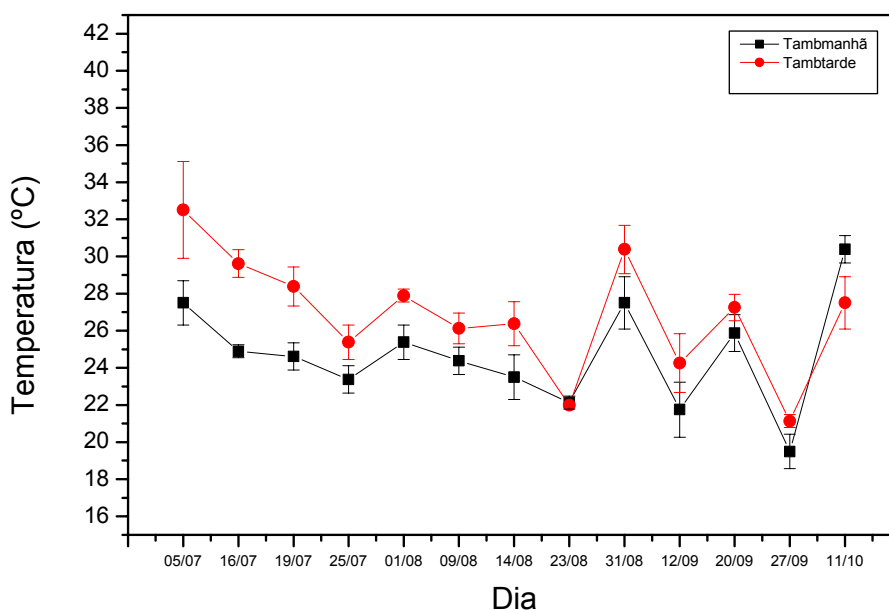


FIGURA 4.2 . Média de temperatura para os dias de coleta.

O estágio fenológico da planta também foi acompanhado ao longo do experimento, apresentando-se da seguinte forma:

TABELA 4.1 Estágio Fenológico da Planta.

Dia	Testemunha (Bloco 3)	Sulfato de Amônio (Bloco 1)	Sulfato de Amônio (Bloco 2)	Sulfato de Amônio (Bloco 3)	Lodo de Esgoto (Bloco 1)	Lodo de Esgoto (Bloco 2)	Lodo de Esgoto (Bloco 3)
05/07/01	h = 0	h = 0	h = 0	h = 0	h = 0	h = 0	h = 0
16/07/01	h = 1,5	h = 0	h = 1,8	h = 0	h = 0	h = 1,3	h = 1,5
19/07/01	h = 3,0	h = 2,8	h = 2,2	h = 2,3	h = 0	h = 2,5	h = 0
25/07/01	h = 5,0	h = 5,5	h = 5,5	h = 5,0	h = 0	h = 4,2	h = 0
01/08/01	h = 7,5	h = 6,0	h = 8,0	h = 7,5	h = 0	h = 7,3	h = 0
09/08/01	h = 9,0	h = 9,9	h = 9,0	h = 9,5	h = 1,5	h = 9,0	h = 1,3
14/08/01	h = 10,0	h = 11,0	h = 12,0	h = 10,5	h = 4,0	h = 10,0	h = 2,5
23/08/01	h = 12,0	h = 12,2	h = 12,9	h = 12,0	h = 6,0	h = 10,8	h = 4,3
31/08/01	h = 13,2	h = 13,5	h = 13,5	h = 13,8	h = 10,0	h = 12,0	h = 5,5
12/09/01	h = 15,2	h = 16,0	h = 18,0	h = 15,5	h = 14,0	h = 15,0	h = 9,5
20/09/01	h = 26	h = 26,8	h = 29,0	h = 28,3	h = 23,0	h = 25,0	h = 16,5
27/09/01	h = 35	h = 38	h = 37 cm	h = 35	h = 30	h = 32	h = 26
11/10/01	Vagem quase seca, h = 42	Vagem quase seca, h = 41	Vagem quase seca, h = 40	Vagem quase seca, h = 42	h = 35	Vagem quase seca, h = 35	h = 32

Obs: h = emergência (altura da planta em cm).

4.2. Fluxos de N₂O

Na Figura 4.3 apresentam-se os resultados dos fluxos para o “Bloco 01”, com os fertilizantes sulfato de amônio (S.A.) e lodo de esgoto. Seria esperado valor maior de fluxos de N₂O já nas primeiras medidas realizadas. Trabalhos na literatura mostram que os picos de fluxo de óxido nitroso apresentam-se nos primeiros dias depois da fertilização (Matson et al., 1996) e depois se mantém constante. Nas coletas feitas nos três primeiros dias o solo estava bastante seco, já que o experimento foi realizado no período de inverno e o solo não estava irrigado. Essas três primeiras medidas de fluxo apresentaram um valor médio: $7 \pm 2 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para sulfato de amônio e $12,1 \pm 1,6 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para o lodo de esgoto. Mesmo apresentando um valor de fluxo baixo, o valor para o lodo de esgoto foi o dobro do valor de fluxo do sulfato de amônio no início de experimento. Como o solo apresentava-se muito seco, após a terceira semana do experimento, adotou-se um procedimento de irrigação que coincidissem com as coletas no dia posterior ao da irrigação. Após a segunda fertilização com

sulfato de amônio identificou-se um valor um pouco maior de fluxo de óxido nitroso no dia 09/08 ($29,7 \pm 1,1 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$) que nos dias anteriores e um valor de fluxo relativamente alto no dia 23/08 ($78 \pm 18 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$). Este valor alto registrado no dia 23/08 pode ser atribuído a uma maior atividade microbológica, pois o solo apresentava-se bastante úmido devido a uma chuva forte no dia anterior. Observa-se também que no dia 12/09, os valores de fluxo apresentam-se baixos e de praticamente de mesmo valor, $5,0 \pm 0,7 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para o lodo e $5,9 \pm 1,1 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para o sulfato de amônio pois nesse dia, devido a problemas técnicos não foi feita a irrigação e as medidas foram realizadas em solo extremamente seco, tornando difícil a vedação da cúpula. Após a terceira fertilização nenhum pico de óxido nitroso foi observado. Uma provável explicação para a não existência de um novo pico é que neste período as plantas já estavam todas formadas (cheias de folhas, vagens e caules bem desenvolvidos), de modo que e a atividade bacteriana tornou-se muito baixa.

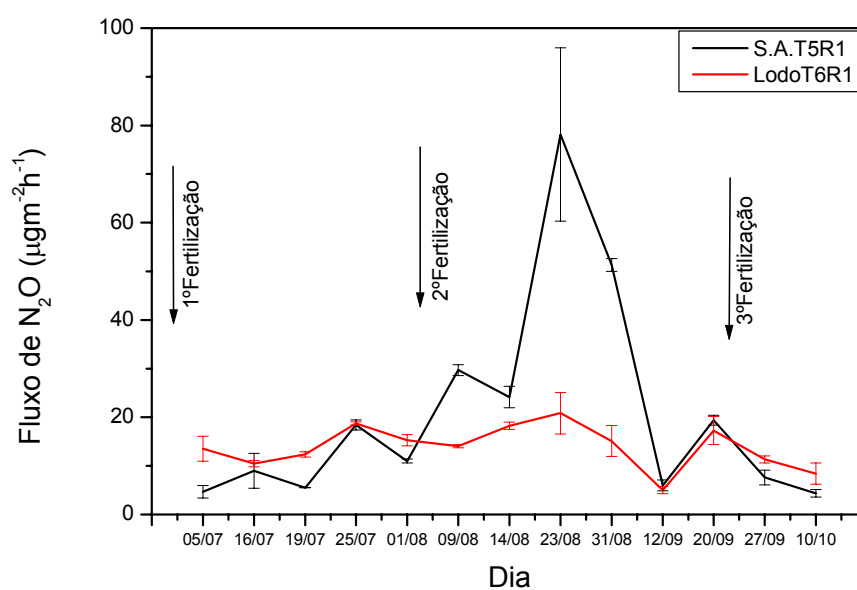


FIGURA 4.3 - Medidas de Fluxo de N₂O (µgm⁻²h⁻¹) para o bloco 01 (R1) com os fertilizantes sulfato de amônio S.A. (T5) e lodo de esgoto (T6).

A Figura 4.4 apresenta os fluxos obtidos para o bloco 02. Verifica-se que os fluxos obtidos são menores quando comparados com os da figura anterior (bloco 01) embora os procedimentos adotados fossem mantidos idênticos. As duas primeiras medidas sobre a parcela de lodo de esgoto foram perdidas devido a vazamento na cúpula. No dia 14/08, a medida de sulfato de amônio foi realizada, mas a curva de concentração em função do tempo não se apresentou linear, possivelmente pela vedação ineficiente. Era de se esperar, como ocorrido no bloco 1 um pico de óxido nitroso da parcela com sulfato no dia 09/08, após a segunda fertilização, porém, este não ocorreu. As médias para o lodo de esgoto e sulfato de amônio no bloco 2 são respectivamente: $4,0 \pm 0,1 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e $3,5 \pm 1,2 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

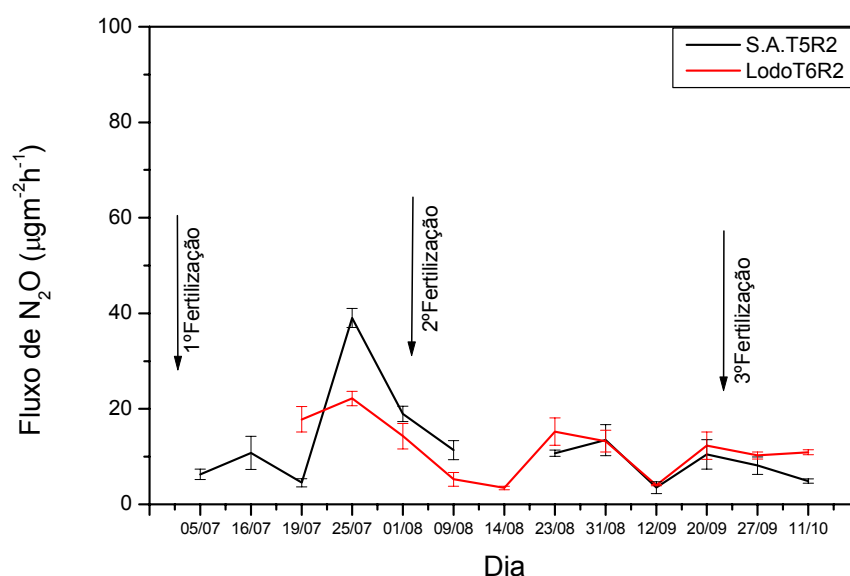


FIGURA 4.4 - Medidas de Fluxo de N₂O (µgm⁻²h⁻¹) para o bloco 2 (R2) com os fertilizantes sulfato de amônio S.A. (T5) e lodo de esgoto (T6).

Na Figura 4.5 apresenta-se os valores para o bloco 03. Neste bloco também foram feitas as coletas para determinação das medidas de fluxo para a parcela testemunha (sem fertilizante). Não foram feitas medidas na parcela testemunha em outros blocos pela limitação do número de cúpulas e cilindros. A emissão de óxido nitroso na parcela

testemunha no período da manhã e da tarde foram respectivamente: $8 \pm 5 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ de N_2O e $12 \pm 4 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ de N_2O . Embora a média do fluxo de N_2O no período da tarde resultou maior, ela está dentro do desvio padrão observado nessa parcela quando se considera todas as medidas. Nas parcelas fertilizadas a influência da temperatura não foi evidente, pois as coletas ocorriam em dias alternados e durante o período de coleta realizaram-se duas fertilizações, de modo que um aumento na taxa de emissão no período da tarde poderia ser atribuída ao fertilizante e não apenas à temperatura como na parcela testemunha.

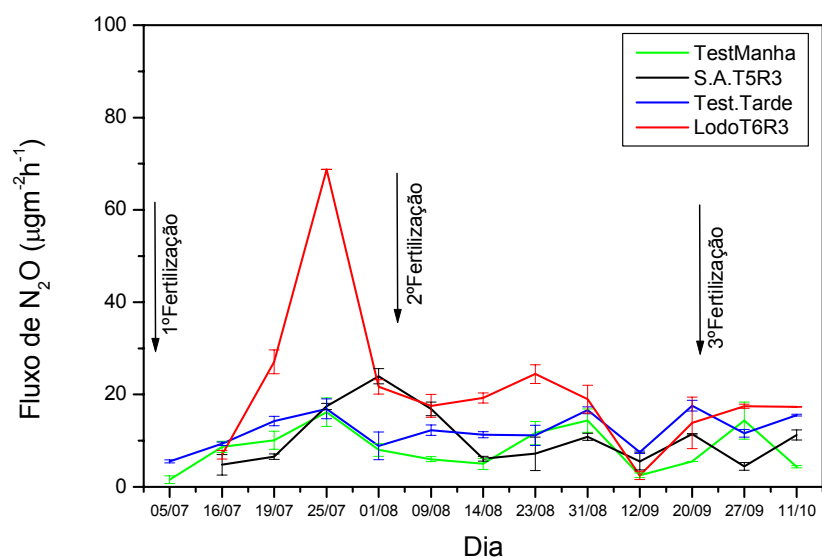


FIGURA 4.5 - Medidas de Fluxo de N_2O ($\mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$) para o bloco 3 (R3) com os fertilizantes sulfato de amônio S.A. (T5) e lodo de esgoto (T6) e a parcela testemunha.

Na maioria dos dias do bloco 3 (Fig. 4.5), os fluxos de óxido nitroso nas parcelas fertilizadas com lodo de esgoto foram maiores comparados com a parcela fertilizada com sulfato e a parcela testemunha (Médias em $\mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$: lodo de esgoto: 21 ± 16 ; sulfato de amônio: 10 ± 6 e testemunha: 8 ± 4). O aumento da concentração de óxido nitroso na parcela fertilizada com lodo de esgoto só foi detectado quando as medidas foram feitas com solo um pouco mais úmido (após irrigação), pois nos dois primeiros dias de coleta o solo

apresentava-se bem seco. Ressalta-se a não ocorrência de fluxos altos ou picos na parcela fertilizada com sulfato de amônio. O maior valor de fluxo ($24 \pm 3 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$) para esse fertilizante nesse bloco ocorreu no dia 01/08/2001, antes da segunda fertilização, no dia 04/08/2001.

A análise do nitrogênio disponível no solo para os dias de coleta forneceria informações importantes para uma melhor avaliação dos diferentes comportamentos observados nos fluxos, porém, este dado só foi obtido para o dia 18/09/2001. Para avaliar a relação entre a emissão de óxido nitroso e a disponibilidade de nitrogênio no solo, a Tabela 4.2 apresenta uma comparação entre os valores das análises do nitrogênio total obtidas para as parcelas em 18/09/2001 com os fluxos determinados para o dia 20/09/2001. Neste dia, as parcelas com maior emissão são as de sulfato de amônio no bloco 1 ($19,4 \pm 1,1 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$) e lodo de esgoto no bloco 1 ($17 \pm 3 \mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$), as quais apresentaram as menores concentrações de N total, isto é, pode ter ocorrido uma maior perda de nitrogênio na forma de N_2O para a atmosfera nessas duas parcelas. Uma comparação com os resultados obtidos para a testemunha evidencia este comportamento, pois nesta parcela uma maior disponibilidade de nitrogênio no solo correspondeu a um menor fluxo de óxido nitroso. Mas, como mencionado anteriormente, uma melhor avaliação poderia ser feita se obtivéssemos dados de nitrogênio disponível para todos os dias de coleta, obtendo assim uma melhor interpretação, além disso não está se levando em consideração a volatilização do N na forma de outros compostos como NO_x ou mesmo sua mobilidade para outras parcelas.

TABELA 4.2 Análise do Solo Versus Fluxo de N₂O.

Parcela	Análise de solo Nitrogênio Total em 18/09/2001 (em ppm)	Fluxo de N₂O em 20/09/2001 $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$
Testemunha Bloco 01	826	-
Testemunha Bloco 02	938	-
Testemunha Bloco 03	910	5,50 ± 1,03
Sulfato de Amônio Bloco 01	840	19,40 ± 1,04
Sulfato de Amônio Bloco 02	910	10,45 ± 3,08
Sulfato de Amônio Bloco 03	910	11,40 ± 1,16
Lodo de Esgoto Bloco 01	840	17,28 ± 2,90
Lodo de Esgoto Bloco 02	924	12,30 ± 2,84
Lodo de Esgoto Bloco 03	952	13,85 ± 5,57

Uma comparação entre o fluxo integrado obtido para todo o período do experimento (97 dias) e a produção de feijão resultante para cada parcela está apresentada na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 Fluxo Integrado de N₂O no Período do Experimento e Produção de Feijão por Parcela (em g).

Parcela	Fluxo de N₂O (mg/m²)	Produção de Feijão (em g)
Testemunha Bloco 01	Não medido	1300
Testemunha Bloco 02	Não medido	1210
Testemunha Bloco 03	23,1	1030
Sulfato de Amônio Bloco 01	51,9	390
Sulfato de Amônio Bloco 02	25,2	700
Sulfato de Amônio Bloco 03	22,0	700
Lodo de Esgoto Bloco 01	32,0	600
Lodo de Esgoto Bloco 02	22,6	1440
Lodo de Esgoto Bloco 03	43,7	620
<i>Média de Sulfato de Amônio</i>	33 ± 16	596 ± 179
<i>Média de Lodo de Esgoto</i>	32 ± 10	887 ± 479

Observa-se que o maior fluxo de óxido nitroso devido a fertilização com lodo de esgoto ocorreu no bloco 3, enquanto que o devido ao sulfato de amônio ocorreu no bloco 1. De acordo com as observações feitas durante o experimento, nas parcelas fertilizadas com lodo de esgoto, nos blocos 2 e 1, os feijões só começaram a germinar depois do dia 09/08, ou seja, na data de 25/07 (data do pico do lodo de esgoto) apenas na parcela de lodo do bloco 3 o feijão já estava germinado. Com relação ao sulfato de amônio a maior emissão de óxido nitroso ocorreu no bloco 1, onde observou um pico em 23/08/2001. No dia 25/07, foi observado um pico de fluxo de óxido nitroso no bloco 02 na parcela com sulfato de amônio. Neste bloco, a parcela apresentava plantas com um tamanho de dois a três centímetros ao passo que nos blocos 01 e 02, o feijão ainda estava começando a germinar. Este comportamento observado durante a germinação evidencia a importância desta fase na emissão do óxido nitroso para a atmosfera, o qual também foi descrito por Duxbury et al. 1992 no estudo da emissão do N_2O em solos.

A observação da Tabela 4.3 também revela dois resultados bastante relevantes: a) Uma resposta inversamente proporcional na produção de feijão em relação à adição de fertilizantes. Enquanto nas parcelas testemunhas a produção média foi de 1168 ± 115 gramas de feijão por parcela, nas parcelas fertilizadas com sulfato de amônio e lodo de esgoto, as médias foram 692 ± 241 g e 882 ± 391 g de feijão, respectivamente. Tal comportamento é estranho, pois o esperado é justamente o contrário, b) Nos dois casos de fertilização, os maiores fluxos de óxido nitroso ocorreram onde a produtividade foi menor, evidenciando que a perda de nitrogênio na forma de óxido nitroso influenciou a produtividade. No entanto, de acordo com Ballesterio (2001) dentro de uma experimentação agrícola, onde as parcelas estudadas são pequenas e próximas umas das outras, podem ocorrer parcelas com menor produção de grãos devido a um índice baixo de germinação, a ocorrência de pragas, a mobilidade do fertilizante no solo e a manchas de fertilidade na parcela testemunha, contribuindo com os resultados obtidos e c) a média de produção de

óxido nitroso nas parcelas de sulfato de amônio e lodo de esgoto apresentaram-se muito próximas, mostrando que na média o fluxo N₂O independe do tipo de fertilizante usado.

A Tabela 4.4 apresenta uma comparação dos dados de fluxo de óxido nitroso obtidas neste trabalho com os resultados de outros pesquisadores, a partir de medidas realizadas em diferentes tipos de cultivo e fertilização. Nota-se que os resultados obtidos neste trabalho estão dentro dos valores, embora inferiores quando comparado com os resultados obtidos com a utilização de Nitrato de Amônio.

TABELA 4.4-Comparação do Fluxo de N₂O com outros Trabalhos.

Cultura (Fertilizante)	Fluxo de N ₂ O μg (N ₂ O) m ⁻² h ⁻¹	Referência
Feijão (Nitrato de Amônio)	0 – 446	<i>Shepherd et al. (1991)</i>
Feijão (Sem Fertilizante)	0 – 61,8	<i>Shepherd et al. (1991)</i>
Arroz (Sem Fertilizante)	30 (média)	<i>Mosier et al. (1990)</i>
Arroz (Uréia)	0 – 35	<i>Smith et al. (1982)</i>
Cana de açúcar (Uréia)	0 – 471	<i>Matson et al. (1996)</i>
Milho (Fertilizante Orgânico)	411 – 594	<i>Cates e Keeney. (1987)</i>
Feijão (Sem fertilizante)	0 – 17,6	Este Trabalho
Feijão (Sulfato de Amônio)	3,5 – 78,1	Este Trabalho
Feijão (Lodo de Esgoto)	3,5 – 68,8	Este Trabalho

Nota-se na Tabela 4.4, que os fluxos de óxido nitroso são bastante variáveis quando se compara diferentes culturas e mesmo considerando a mesma cultura. Estes resultados reforçam a idéia proposta por Mosier (1990), de que as interações entre as variáveis físicas, químicas e biológicas são muito complexas, tornando-se necessário um número maior de trabalhos experimentais para melhor caracterizar a emissão de óxido nitroso pela agricultura. Deve-se ressaltar que Shepherd et al (1991) em seu estudo de emissão de óxido nitroso utilizou o Nitrato de Amônio como fertilizante, além de utilizar uma taxa de fertilização (30 g/m² de fertilizante) quinze vezes maior que a usada nesse experimento (2g/m² de fertilizante). Comparando-se as parcelas de feijão sem fertilizante observa-se que o trabalho de Shepherd et al (1991) também apresenta valores maiores que o deste trabalho, porém suas medidas foram feitas no período de verão e este trabalho no período de inverno.

Os valores de cana de açúcar e milho apresentam também valores bem maiores que o deste trabalho, porém as culturas são diferentes e o tamanho das plantas bem maiores que o feijão.

A porcentagem de óxido nitroso desprendida, a partir da quantidade de fertilizante usada, foi calculada considerando-se a quantidade de óxido nitroso emitida ao longo do experimento por parcela pela quantidade de nitrogênio total adicionada em cada parcela (32g de N por parcela). Como o fluxo obtido é de N₂O, o fluxo de N₂O é convertido em N por uma relação simples de regra de três, ou seja, em cada mol de N₂O (44g/mol) existem dois moles de átomos de N (28g/mol em 1 mol de N₂O). Os resultados são apresentados na Tabela 4.5, os quais mostram que a perda em porcentagem, obtidas neste experimento esteve entre 0,70% e 1,65%.

TABELA 4.5 - Perda de N₂O a Partir da Quantidade de Fertilizante Aplicado.

Parcela	% de perda
Sulfato de Amônio Bloco 01	1,65
Sulfato de Amônio Bloco 02	0,80
Sulfato de Amônio Bloco 03	0,70
Lodo de Esgoto Bloco 01	1,02
Lodo de Esgoto Bloco 02	0,72
Lodo de Esgoto Bloco 03	1,39

Estes resultados estão dentro da faixa obtida por Galbally (1992) e Eichner (1990). Eles concluíram que a emissão de N₂O pode variar de 0,001% a 6,8% dependendo do fertilizante usado, enquanto que Matson (1996) usando uréia em plantação de cana-de-açúcar obteve uma perda que variava de 0,006% à 1,25%.

Os fluxos de N₂O obtidos neste trabalho (1,6 à 78,5 µg N₂O m⁻²h⁻¹) mostram que a agricultura é uma fonte importante de óxido nitroso para a atmosfera e que a fertilização a base de compostos de nitrogênio aumenta a emissão de N₂O. Considerando-se que o fluxo integrado médio para as parcelas de Lodo de Esgoto e Sulfato de Amônio foram

respectivamente de $32 \pm 10 \text{ mg/m}^2$ e $33 \pm 16 \text{ mg/m}^2$, no período do experimento e que a área total de cultivo de feijão estimada para a safra de 2001/2002 é de 4.210.000 ha (Conab, 2002). Pode-se estimar que no caso do Brasil, a cultura do feijão contribui com $1,4 \cdot 10^9$ g de N_2O . Isso corresponde a 0,04% do total de N colocados na atmosfera em termos globais.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O óxido nitroso é um importante gás atmosférico, devido à sua atuação tanto na troposfera, como gás de efeito estufa, como na estratosfera, pela participação em reações de destruição do ozônio. Esses dois fatores requerem uma melhor caracterização de suas fontes e sumidouros no seu balanço global, principalmente as relacionadas com a agricultura. As medidas realizadas no Brasil se restringem aos cerrados, florestas e estações costeiras.

Pela primeira vez no Brasil, obteve-se fluxos de óxido nitroso sobre uma plantação de feijão, com a utilização de diferentes fertilizantes. As medidas foram realizadas no Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté (UNITAU) no período de 02/07/2001 à 11/10/2001, durante o qual efetuou-se 13 dias de coleta. Foram utilizadas sete parcelas de 4x4 m, onde foram determinados um total de 104 fluxos, para dois tipos de fertilizantes: Sulfato de Amônio e Lodo de Esgoto, e em uma parcela testemunha, sem a adição de fertilizantes.

A produção de óxido nitroso pelas parcelas não fertilizadas resultou em fluxos na faixa entre 1,6 e 17,6 $\mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. No mesmo período, determinou-se para as parcelas fertilizadas com Lodo de Esgoto uma emissão na faixa entre 3,5 e 68,8 $\mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto que as parcelas fertilizadas com Sulfato de Amônio emitiram na faixa entre 3,5 e 78,1 $\mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Estes resultados evidenciam que a agricultura comporta-se como uma fonte importante de N_2O para a atmosfera, e que a fertilização aumenta a taxa de produção de óxido nitroso. Esses resultados concordam com os intervalos de produção de óxido nitroso de outros trabalhos publicados na literatura, bem como a quantidade de nitrogênio perdida para a atmosfera na forma de N_2O , a qual resultou em valores entre 0,70% e 1,65% da quantidade total de nitrogênio aplicado ao solo.

Estimou-se que no caso do Brasil, a cultura do feijão contribui com $1,4 \cdot 10^9$ g de N_2O . Isso corresponde a 0,04% do total de N colocados na atmosfera em termos globais.

Observou-se que uma maior emissão de óxido nítrico estava associada a uma menor disponibilidade de nitrogênio no solo, bem como uma menor produtividade, evidenciando que a perda de nitrogênio pelo solo das parcelas tem influência na produtividade final.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se uma maior frequência de coletas, principalmente no início do experimento, o que poderá auxiliar na melhor caracterização da emissão do gás na plantação; testar a utilização de outras técnicas de coleta, tais como a utilização de volumes menores na coleta, que possibilitariam aumentar o número de amostras coletadas e, portanto, a frequência de amostragem. Uma avaliação da utilização de cúpulas menores no início do experimento e a utilização de parcelas maiores e mais distantes uma das outras para realizar as medidas de fluxo também poderiam auxiliar a eliminar dúvidas sobre a influência de uma parcela sobre outra, como o observado em nosso experimento. A análise química do solo, simultaneamente às coletas, traria mais informações para as variações encontradas nos fluxos de N_2O durante a evolução do experimento e fazer as medidas de óxido nítrico numa mesma parcela fertilizada ao longo do dia para avaliar o efeito da temperatura sob a produção do gás.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvalá, P.C. **Observações de metano atmosférico no Brasil**. 107p. (INPE-5969-TDI/573). Tese (Doutoramento em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1995.
- Associação Nacional para Difusão de Adubos. (ANDA) **Anuário estatístico do setor de fertilizantes, 1986-1997**: manual de referência. São Paulo, 1997.
- Associação Nacional para Difusão de fertilizantes. (ANDA) **Evolução do consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil, no período de 1996-2001**, Disponível em: <<http://www.anda.org.br>>. Acesso em: 23 dez. 2001.
- Ballestero, S.D. **Produção agrícola**. (Depto de Agronomia da Universidade de Taubaté-SP, Taubaté-SP, 2002). Comunicação pessoal.
- Bouwman, A. F. **Soils and the greenhouse effect**. ChiChester: ed. Wiley, 1990. 365p.
- Bouwman A. F.; Fung, I.; Matthews, E.; John, J. Global analysis of the potencial for N₂O production in natural soils. **Global Biogeochemical Cycles** v.7, n.3, p.557-597. 1993.
- Bouwman A. F.; Van der Hoek, K.W.; Oliver, J.G.J.; Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide. **Journal of Geophys. Research** , v.100 n.D2, p. 2785-2800, 1995.
- Cai, Z., Xing, G., Yan, X., Xu, H., Tsuruta, H., Yagi, K., Minami, K. Methane and nitrous oxide emissions from rice paddy fields as affected by nitrogen fertilisers and water management. **Plant and Soil**, v. 196, n.1, p. 7-14, Sep. 1997.
- Cates, R.L.; Keeney, D.R.; Nitrous oxide production throughout the year from fertilized and manured maize fields. **Journal Environmental Quality**. v.16, n.4, p. 443-447, 1987.
- Cicerone, R.J., Changes stratospheric ozone, **Science**, v.237, n.4810, p. 35-42, 1987.
- Ciola, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blücher, 1985. 266p.

- Clayton, H.; Arah, J.R.M.; Smith, K.A., Measurement of nitrous oxide emissions from fertilized grassland using closed chambers, **Journal of Geophysical Research**, v.99, n.D8, p. 16.599-16.607, 1994.
- Coelho, F.; Verlengia, F.; **Fertilidade do solo**. 2.ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1988. 246p.
- Cole, C. V.; Duxbury, J.; Freney, J.; Heinemeyer, O.; Mosier, A.; Paustian, K.; Rosenberg, M.; Sampson, N.; Sauerbeck, D.; Zhao, Q. Global estimates of potential mitigation of greenhouse gas emissions by agriculture. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 52, p. 221-228, 1997.
- Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Estimativa da Safra de 2002**, Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>, Acesso em: 23 mar. 2002.
- Cotton, W.R.; Pielke, R.A. **Human impacts on weather and climate**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 288p.
- Christensen, S.; Nitrous oxide emission from a soil permanent grass: Seasonal and diurnal fluctuation as influenced by manuring and fertilization, **Soil Biology Biochemistry**, v.15, p.531-536, 1983.
- Crites, R.; Tchobanoglous, G. **Small and decentralized wastewater management system**. 1ed, Singapore. McGraw-Hill, 1998. 256p.
- Dentener F.; Crutzen, P.J.; A Three-dimensional model of the global ammonia cycle. **Journal of Atmospheric Chemistry**. v. 19, n.4, p.331-369, 1994.
- Duxbury, J. M.; Bouldin, D. R.; Terry, R. E.; Tate, R. L.. Emissions of nitrous oxide from soils. **Nature** v.298, n.5873, p. 462-464., 1992.
- Eichner, M. J., Nitrous Oxide Emissions from Fertilized Soils: Summary of Available Data. **Journal of Environmental Quality**, v.19, n.2, p. 272-280, 1990.
- Elkins, J. W. State of the research for atmospheric nitrous oxide (N₂O) in 1989, **Geophysical monitoring for Climate Change**, Boulder, CO 80303, USA, 1989. Annual Summary Reports.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **Emissões de óxido nitroso proveniente de solos agrícolas no Brasil**, Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/invent1.htm>, Acesso em: 23 mar. 2002.

European Commission. **Climate change and agriculture in Europe** - assessment of impacts and adaptations: Luxembourg, 1997. 37p. Summary report. (EUR 17470 EN).

Ferreira, C.R.R.P.T. **Sulfato de amônio** (Sindicato da Indústria de Adubos e Corretivos do Estado de São Paulo (SIACESP)). Comunicação pessoal.

Galbally, I. E.; Fraser, P. J.; Meyer, C. P.. Biosphere -atmosphere exchange of trace gases over Australia. In: Gifford, R. M. and Barson, M. M. ed. **Bureau of rural resources proceedings**: Australia, Canberra, AGPS: 1992. Australia's Renewable Resources Sustainability and Global Change. n°14, p.117-149.

Henault, C.; Devis, X.; Page, S.; Justes, E.; Reau, R.; Germon, J.C. Nitrous oxide emissions under different soil and land management conditions. **Biology and Fertility of Soils**, v. 26, n.3, p. 199-207, 1998.

Hutchinson, G.L.; Livingston, G.P.; Healy, R.W.; Striegl, R.G.; Chamber measurement of surface-atmosphere trace gas exchange: Numerical evaluation of dependence on soil, interfacial layer, and source/sink properties. **Journal of Geophysical Research**,v.105, n.D7, p. 8865-8875, abr. 2000.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - **Anuário estatístico do Brasil: 1990**: manual de referência. Rio de Janeiro, v.50, 1990(a).

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - **Anuário estatístico do Brasil: 1992**: Manual de referência Rio de Janeiro, v. 52.1992(a).

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - **Anuário estatístico do Brasil: 1993**: manual de referência. Rio de Janeiro, v. 53. 1993(a).

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - **Anuário estatístico do Brasil: 1994**: manual de referência. Rio de Janeiro, v. 54. 1994(a).

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - **Anuário estatístico do Brasil: 1995**: manual de referência Rio de Janeiro, v. 55. 1995(a).

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - **Anuário estatístico do Brasil: 2001**: manual de referência. Rio de Janeiro, v.60, 2000.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) – **Tabela de dados agrícolas ano – 2000**, Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>, Acesso em: 23 mar. 2002.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) - **Concentrações atmosféricas de N₂O para os últimos 100 anos**, Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/pub/tar/wg1/136.htm>>, Acesso em: 23 dez. 2001.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) - **Climate Change 1994**. Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC 1992 emission scenarios. Cambridge: Cambridge University Press. 1995. 339p.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) - **Climate Change 1995**. impacts, adaptations and mitigation of climate change: Scientific - Technical Analysis. Cambridge University Press. 1996a. 878p.

Isaksen, I. S. A., F. Stordal, Ozone perturbations by enhanced levels of CFCs, N₂O, CH₄: a two-dimensional adiabatic circulation study including uncertainty estimates. **Journal of Geophysical Research**, v.91, n.D4, p. 5249-5263, Apr. 1986.

Kaiser, E. A., Kohrs, K., Kucke, M., Schnug, E., Heinemeyer, O., Munch, J.C. Nitrous oxide release from arable soil: importance of n-fertilization, crops and temporal variation. **Soil Biology Biochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1553-1563, 1998.

Keller, M.; Kaplan, W. A.; Wofsy, S. C. Emission of N₂O, CH₄ e CO₂ from tropical forest soils. **Journal of Geophysical Research**. v.91, n.D11, p. 1791-1802.,1986.

Keller, M.; Kaplan, W. A.; Wofsy, S. C; Costa, J.M. Emissions of N₂O from tropical forest soils: response to fertilization with NH_4^+ , NO_3^- and PO_4^{-3} . **Journal of Geophysical Research**. V.93, n.D2, p. 1600-1604, 1988.

Khalil M.A.K.; Rasmussen, R.A. Nitrous oxide: trends and global mass balance over the last 3000 years. **Annals of Glaciology** v.10, p.73-79, 1988.

Khalil, M. A. K.; R. A. Rasmussen, The Global Sources of Nitrous Oxide, **J. Geophysical Research**, v. 97, n.D13, p. 14.651- 14660,1992.

- Khalil, M. A. K.; Rasmussen, R.A.; Shearer, M.J.; Zong-Liang, C.; Heng Y.; Jun Yang, Emissions of methane, nitrous oxide, and other trace gases from rice fields in China, **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n.D19, p. 25.241-25.250, 1998.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A., Shearer, M.J. Flux measurements and sampling strategies: Applications to methane emissions from rice fields, **Journal of Geophysical Research**. v.103, n.D9, p. 25211-25218, Oct.1998.
- Kim, K-R; Joos, F.; Keller, M.; Matson, P.; Craig, H. Balancing the N₂O (Nitrous oxide) Budgets: Constraints from Two-Isotope Characterization, *In*: Ham, J.V. ed. **Non-CO₂ greenhouse gases**: scientific understanding, control and implementation. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, p. 179- 184, 2000.
- Kirchhoff, V.W.J.H. **Queimadas na amazônia e efeito estufa**. São Paulo: Editora Contexto, 1992. 118p.
- Kirchhoff, V.W.J.H.; Marinho, E.V.A. A survey of continental concentration of CO in the Southern Hemisphere. **Atmospheric Environment**. v.23, n.2, p.461-466, Feb. 1989.
- Kroeze C. Nitrous oxide and global warming. **Science of the Total Environ**. v.143, n.1-2, p. 193-209, 1994.
- Kroeze C. Inventory of strategies for reducing anthropogenic emissions of N₂O and potential reduction of emissions in The Netherlands. **Mitigations and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 1, p. 115-137, 1996.
- Kroeze, C.; Mosier, A.R. A new approach to estimate emissions of nitrous oxide from agriculture and its implications to the global N₂O budget. **IGACTivities_NewsLetter**, Issue v.12, 1998.
- Kroeze C., Mosier A.; Bouwman, L.; Closing the global N₂O budget: A retrospective analysis 1500-1994. **Global Biogeochemical Cycles**, v.13, p.1-8, 1999.
- Krupa, S.V. Global Climate Change: process and products - an overview. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 46, n.1-2, p. 73-88, 1997.
- Lima, M. A.; Emissão de Gases de Efeito Estufa. **Biotecnologia**. v. 17, p. 38-43, 2000.

- Livingston, G. P.; Vitousek, P.M.; Matson, P.A. Nitrous oxide flux and nitrogen transformations across a landscape gradient in Amazonia. **Journal of Geophysical Research**. v. 93, n.D2, p. 1593-1599, 1988.
- Luizao, F.; Matson, P.; Livingston, G.; Luizao, R.; Vitousek, P.; Nitrous oxide flux following tropical and clearing. **Global Biogeochemical Cycles** v.3, p. 281-285.,1989.
- Maag, M.; Vinther, F.P. Nitrous oxide emission by nitrification and denitrification in different soiltypes and at different soil moisture contents and temperatures. **Applied Soil Ecology**, v.4, n.1, p. 5-14., 1996.
- Machida T.; Nakazawa, T.; Fujii, Y.; Aoki, S.; Watanable, O. Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years. **Geophysical Research Letters**. v.22, n.21, p.2921-2924, 1995.
- Marinho, E.V.A. **Medidas de óxido nitroso em ecossistemas naturais do Brasil**. São Paulo 114p. Tese de Doutorado (Departamento de Geofísica) - Universidade de São Paulo,1993.
- McNair, H. M.; Bonelli, E. J.; **Basic gas chromatography**. Walnut Creek - CA: Varian Aerograf, 1968.
- Matson,P.A.; Vitousek,P.M. Ecosystem approach to a Global Nitrous Oxide Budget. **BioScience**, v.40, n.9, p.667-672, 1990.
- Matson,P.A.; Billow,C.; Hall,S. Fertilization practices and soil variations control nitrogen oxide emissions from tropical sugar cane, **Journal of Geophysical Research**, v.101, n.D13, p. 18533-18545, 1996.
- Mosier, A.R.; Duxbury, J.M.; Freney, J.R.; Heinemeyer, O.; Minami, K.; Assessing and mitigating N₂O emissions from agriculture soils. **Climatic Change**, v. 40, n.1, p. 7-38, 1998.
- Mosier A. R.; Kroeze, C.; Nevison, C.; Oenema, O.; Seitzinger, S.; Van Cleemput, O. Closing the global atmospheric N₂O budget: Nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.52, n.2-3, p.225-248, 1998a.

- Mosier, A.R.; Mohanty, S.K.; Bhadrachalam, A.; Chakravorti, S.P.; Evolution of dinitrogen and nitrous oxide from the soil to the atmosphere through rice plants. **Biology and Fertility of Soils**, v. 9, n.1, p.61-67, 1990.
- Mosier, A. R.; Parton W. J.; Hutchinson, G. L. Modelling nitrous oxide evolution from cropped and native soils. **Ecology Bulletin** , v.35, p.229-241., 1983.
- Nevison C.; Weiss, R. F.; Erickson, D.J. Global oceanic emissions from grazed grasslands. **Soil use and Management**, v.13, p. 288-295, 1995.
- Pelczar, M.; Reid, R.; Chan, E.C.S. **Microbiologia**. 2ed, São Paulo, Mc Graw-Hill do Brasil, 2ed, 1981.
- Prather, M.; Derwent R.; Ehhalt, D.; Fraser, P.; Sanhueza, E. Other trace gases and atmospheric chemistry. In: Houghton, J.T.; Meira Filho L.G., Bruce J., Hoesung Lee, Callander B.A., Haites, E., Harris, N. Maskell, K., eds. Cambridge, MA, **Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**. Cambridge University, p. 77-126, 1995.
- Raij, B.V.; Cantarella, M.; Quaggio, I.A.; Furlani, A.M.C. (ed.). **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**, 2.ed. Campinas: IAC, 1996.
- Ramanathan, V.; Cicerone, R.J.; Singh, H.B.; Kiehl, J.T. Trace gas trends and their potencial role in climate change. **Journal of Geophysical Research**. V.90, n.ND3, p. 5547-5566, Jun. 1985.
- Rasmussen, R.A.; Khalil, M.A.K. Atmospheric trace gases: Trends and distributions over the last decade. **Science**, v. 232, n.4758, p. 1623-1624, 1986.
- Ritchie, G.A.; Nicholas, D.J.D. Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrossomonsa europea*. **Biochemistry Journal**, v. 26, n.5, p.1181-1191. 1972.
- Sahueza, E.; Hao, W.M.; Scharffe, D.; Donoso, L.; Crutzen, P.J. N₂O and NO emissions from soils of the Northern Part of the Guayana Shield, Venezuela, **Journal of Geophysical Research**, v.95, n.D13, p.22481-22488, 1990.

- Sass, R.L.; Fisher, F.M.; Wang, Y.B.; Turner, F.T.; Jund, M.F. Methane emission from rice fields: The effect of floodwater management, **Global Biogeochemical Cycles**, v.6, n.3, p.249-262, 1992.
- Seitzinger S.; Kroeze, C.; Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. **Global Biogeochemical Cycles**, v.12, n.1, p.93-112, 1998.
- Shepherd, M.F.; Barzetti, S.; Hastie, D.R.; The production of atmospheric NO_x and N₂O from a fertilized agricultural soil. **Atmospheric Environmental**, v. 25a, n.9, p. 1961-1969, 1991.
- Shine, K.P.; Derwent, R.G.; Wuebbles, D.J.; Morcrette, J.J. Radiative forcing of climate, In: Houghton, J.T.; Jenkins, G.J.; Ephraums, J.J. ed. **Climate chance: the IPCC scientific assessment**, Cambridge: University Press, 1990.
- Skiba, U.; Smith, K.A.; Fowler, D. Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.25, n.11, p.1527-1536. 1993.
- Skiba,U.; Harris,G.W.; Wienhold,F.G.; Klemmedtsson,L.; Galle,B., Micrometeorological and chamber methods for measurement of nitrous oxide fluxes between soils and the atmosphere: Overview and conclusions, **Journal of Geophysical Research**,v.99, n.D8, p. 16.541-16.548, 1994.
- Smith, C.J.; Brandon, M. Patrick Jr., W. H.; Nitrous oxide emission following urea - N fertilization of wetland rice, **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 28, n.2, p.161-171, 1982.
- Vargas, M.A.T.; Hungria, M. Fixação biológica do nitrogênio na cultura da soja. In:Vargas, M. A. T.; Hungria, M. ed. **Biologia dos solos dos cerrados**. Planaltina: Embrapa-CPAC, 1997, p. 297-360.
- Vianello, R.L.; Alves, A.R. **Meteorologia básica e aplicações**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, Imprensa Universitária, 1991. 449p.
- United Nations Environment Programme's Information Unit for Conventions (UNEP) - **Climate Change** - information kit . January, 1997.

Wang, W. C.; Yung, Y. L.; Lacis, A.A.; Mo, T.; Hansen, J. E. Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases. **Science**, v.194, n.4266, p.685-690, Nov. 1976

Wayne, R.P. Chemistry of atmosphere. **An introduction to the chemistry of the atmosphere of Earth, the planets, and their satellites**. Oxford: Clarendon, 1985. 361p.

Watson, R.T.; Rodhe, H.; Oeschger, H.; Siegenthaler, V. Greenhouse gases and aerosols. In: Houghton, J.T.; Jenkins, G.J.; Ephraums, J.J.; ed. **Intergovernmental panel on climate change (IPCC)**. Cambridge, MA: Cambridge University, 364p, 1990.

Yung, Y.L.; Wang, W. C.; Lacis, A.A. Greenhouse effect due to atmospheric nitrous oxide, **Geophysical Research Letters**, v.3, n.10, p. 619, 1976.