



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

ESTUDO DAS EMISSÕES DE ÓXIDO NITROSO NO CULTIVO DE SOJA

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Kelly Ribeiro (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: kelly_ribeiro@dge.inpe.br

Dr. Plínio Carlos Alvalá (CCST-INPE, Orientador)
E-mail: plinio@dge.inpe.br

COLABORADORES

Dr. Marcio Augusto Ernesto de Moraes (Universidade de Taubaté - UNITAU)
Dr. Julio Cesar Voltolini (Universidade de Taubaté - UNITAU)
Dr. Marcelo dos Santos Targa (Universidade de Taubaté - UNITAU)

Junho de 2010

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo apresentar medidas de óxido nitroso (N_2O) emitido em cultura de soja (*Glycine max*) utilizando controle (sem fertilizante) com a utilização da bactéria *Rizobium* que tem o objetivo de fixar o nitrogênio da atmosfera para a planta, evitando que seja necessária a adubação nitrogenada. A técnica utilizada para o cultivo da soja foi a convencional. Essa leguminosa foi adotada para o experimento porque apresenta a propriedade de fixar o nitrogênio do ar através de bactérias que desenvolvem nódulos radiculares nas raízes e nutre a planta, processo conhecido como nitrificação. A importância do N_2O deve-se à sua relação direta com o efeito estufa global e com a destruição do ozônio estratosférico. Entre as fontes antropogênicas tem-se o crescente aumento da emissão de N_2O ocasionado pela nitrificação do solo em atividades agrícolas. O experimento foi realizado no Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté (UNITAU) (23°01' S e 45°30' W) no período de 06/10/2009 à 22/04/2010 com um total de 11 campanhas de campo. Para determinar o fluxo do N_2O foram usadas câmaras de acrílico transparente cobrindo 0,25m² de área, em plantas escolhidas aleatoriamente. No experimento foram utilizadas seringas de poliuretano (60 mL) adaptadas com válvula de segurança, que impediram trocas gasosas entre o meio externo e interno das seringas. A coleta das amostras foi realizada em intervalos de 1, 10, 20, 30 e 40 minutos a partir da vedação da câmara. O óxido nitroso acumulado nas câmaras foi determinado usando-se a técnica de cromatografia gasosa, com utilização de um cromatógrafo Shimadzu GC-14A equipado com detector de captura de elétrons (⁶³Ni). A variação do fluxo obtida em todas as campanhas foi de -100,45 a 172,35 μg (N_2O) m⁻² h⁻¹. Durante o experimento foi realizada uma campanha noturna, e pode-se observar que durante a noite houve uma absorção de N_2O pela planta com o fluxo variando de -67,07 a 34,89 μg (N_2O) m⁻² h⁻¹, apresentando uma média de -12,23 μg (N_2O) m⁻² h⁻¹. Durante as campanhas foram observadas grandes variações no fluxo devido a altas precipitações nos meses de verão, devido à emissão de N_2O para a atmosfera está diretamente relacionada à saturação do solo. Os fluxos foram integrados durante todo o período de cultivo, resultando em uma emissão líquida de N_2O de 2288,53 m². Portanto a soja durante o período diurno comportou-se como uma fonte emissora de N_2O . Os fluxos aqui apresentados estão dentro da faixa de valores obtidos por outros pesquisadores a partir de estudos em diferentes culturas e fertilizações. Essas estimativas ainda conservam grande incerteza, resultante das variações extremas de temperatura e níveis pluviométricos durante o cultivo da soja, porém indicam que a soja apresenta grande potencial para a emissão de N_2O para a atmosfera.

STUDY OF EMISSIONS OF NITROUS OXIDE ON THE CULTIVATION OF SOYBEAN

ABSTRACT

This study aimed to provide measures of nitrous oxide (N_2O) emitted by soybean (*Glycine max*) using a control (area without fertilizer) and using the bacterium *Rizobium* to fix nitrogen from the atmosphere to the plant, preventing nitrogen fertilization. The technique used for the cultivation of soy was the conventional one. This legume was adopted for the experiment because it has the property of fixing nitrogen from the air by bacteria that develop root nodules on the roots and nourishes the plant, a process known as nitrification. The importance of N_2O is due to its direct relation with global warming and the destruction of stratospheric ozone. Among the anthropogenic sources it is the growing of N_2O emission caused by soil nitrification in agricultural activities. The experiment was conducted in cooperation with the Department of Agricultural Sciences, University of Taubaté (UNITAU) (23°01 'S, 45°30' W) in the period 06.10.2009 to 04.22.2010 with a total of 11 field campaigns. To determine the flow of N_2O were used transparent acrylic chambers covering 0.25 square meters in plants chosen randomly. Syringes used in the experiment were made of polyurethane (60 mL) adapted with a safety valve that prevented gas exchange between the external environment and the internal container. The sample collection was performed at intervals of 1, 10, 20, 30 and 40 minutes from the seal chamber. Nitrous oxide accumulated in the chambers was determined using the gas chromatography, with a gas chromatograph Shimadzu GC-14A equipped with electron capture detector (^{63}Ni .) The variation of flow achieved in all campaigns was from -100.45 to 172.35 $\mu g (N_2O) m^{-2} h^{-1}$. During the experiment was a campaign by night, and can be observed that at night there was an N_2O absorption by the plant also, with the flow ranging from -67.07 to 34.89 $g (N_2O) m^{-2} h^{-1}$, showing a average of -12.23 $g (N_2O) m^{-2} h^{-1}$. During the campaigns were observed large variations in flow due to high precipitation in summer months, since the emission of N_2O to the atmosphere is directly related to soil saturation. Flows were integrated during the growing period, resulting in a net emission of N_2O from 2288.53 gm^2 . So soybean cultivation daytime behaved as a net source of N_2O . The flows presented here are within the range of values obtained by other researchers from studies in different cultures and fertilizations. These estimates still hold great uncertainty resulting from extremes of temperature and rainfall during the cultivation of soybean, however, indicate that soybean has great potential for the emission of N_2O to the atmosphere.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1	Consumo de fertilizante ao longo de 40 anos no Brasil (ANDA,2003)..... 19
Figura 2.2	Áreas de Cultivo(Embrapa,2006)..... 20
Figura 2.3	Consumo de fertilizantes nitrogenados (Embrapa,2006)..... 20
Figura.2.4	A maior fonte emissora de óxido nitroso no Brasil é o cultivo de solos para a agricultura, correspondendo a 61% (Embrapa,2006)..... 21
Figura.2.5	Evolução da soja no Brasil apresentando um acelerado aumento de produção ao longo dos anos (Embrapa,2008)..... 22
Figura 3.1	Vista aérea da Fazenda Experimental da UNITAU (Google, 2009)..... 23
Figura 3.2	Plantio de soja em 05/11/2009..... 25
Figura 3.3	Técnica de coleta..... 27
Figura 3.4	Componentes básicos de um cromatógrafo a gás..... 28
Figura.3.5	Esquema de um DCE..... 29
Figura 4.1	Média de temperatura para os dias de coleta..... 32
Figura 4.2	Medidas de Fluxo de N ₂ O (µgm ⁻² h ⁻¹)..... 34

LISTA DE TABELAS

		Pág.
TABELA 2.1	Principais Gases Traço do Efeito Estufa.....	11
TABELA 2.2	Fontes e Sumidouros de N ₂ O.....	13
TABELA 4.1	Resumo das coletas realizadas nas 11 campanhas e porcentual de análise das amostras.....	32

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, m ²
NPK	Nitrogenio, Fósforo e Potássio
m	Massa, g
M	Massa molar, g mol ⁻¹
n	Número de Moles
kg	quilograma
há	hectare
t	tonelada
l	litro
°C	graus Celsius
DCE	detector de captura de elétrons
p	Pressão atmosférica, atm
ppbv	Partes por bilhão por volume
ppmv	Partes por milhão por volume
r	Coeficiente de regressão linear
R	Constante dos gases, 0,082 atm l mol ⁻¹
t	Tempo, min
T	Temperatura, K
V	Volume, l
Φ	Fluxo, mg m ⁻² d ⁻¹
χ	Concentração, ppbv
σ	Desvio-padrão

SUMÁRIO

	Pág.	
CAPÍTULO 01	INTRODUÇÃO.....	08
1.1	Objetivos gerais.....	09
1.2	Objetivos específicos.....	09
CAPÍTULO 02-	ÓXIDO NITROSOS NA ATMOSFERA.....	10
2.	Participação do óxido nitroso no efeito estufa.....	10
2.1	Efeito Estufa.....	10
2.2	Contribuição da agricultura para o efeito estufa.....	12
2.3	Balanço do óxido Nitroso na atmosfera.....	13
2.3.1	Principais Fontes Naturais.....	14
2.3.1.1	Solos.....	14
2.3.1.2	Oceanos.....	15
2.3.1.3	Solos agrícolas.....	15
2.3.1.4	Fontes Antrópicas.....	15
2.3.2	Sumidouros.....	16
2.4	A Produção de N ₂ O no Solo.....	17
2.5	Principais Culturas Agrícolas e Uso de Fertilizantes Sintéticos no Brasil.....	18
2.6	A escolha da Soja.....	21
CAPÍTULO 03-	METODOLOGIA.....	23
3.1	Local de Amostragem.....	23
3.2	Cultura praticada.....	23
3.3	Técnica de coleta.....	25
3.4	Descrição do método cromatográfico.....	27
3.5	Determinação do fluxo de N ₂ O.....	29
CAPÍTULO 04-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
CAPÍTULO 05-	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	35
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

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).

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, devido a complexidade do tema, ainda não existem estudos confiáveis que possam mensurar as conseqüências desses efeitos no ambiente. Esta avaliação é, porém, cada vez mais necessária para se prever os efeitos a longo prazo sobre a atmosfera e sobre o clima global.

Em 1990, a humanidade produziu cerca de 140 Tg/ano de nitrogênio reativo de forma intencional ou não, principalmente na produção de nitrogênio reativo exaustivamente utilizado na agricultura como componentes principais dos adubos (NPK). A produção industrial do nitrogênio tem sido muito maior que a taxa de crescimento da população, essa utilização crescente sugerem conseqüências ambientais desastrosas, inclusive com mudanças na biodiversidade das espécies e no conseqüente aumento da temperatura do planeta causado pelo efeito estufa (BUCKERIDGE, 2008).

1.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral apresentar a primeira determinação de óxido nitroso em cultivo de soja no Vale do Paraíba. No experimento utilizou-se a bactéria *Rizobium* que fixa o nitrogênio da atmosfera, convertendo-o em alimento para a planta.

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 soja.
- 3) Analisar as amostras de ar coletadas por cromatografia gasosa.
- 4) Determinar os fluxos de N_2O em cultura de soja nas diversas fases da planta
- 5) Avaliar o potencial de emissão de N_2O na cultura de soja.

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. Participação do óxido nitroso no efeito estufa

2.1 Efeito Estufa

O aquecimento da atmosfera terrestre é um fenômeno natural, resultante da interação dos processos naturais de entrada de radiação eletromagnética entre o Sol (fonte geradora de radiação luminosa, ultravioleta e infravermelha) e a emissão de radiação térmica do planeta terra (corpo receptor, dissipador e refletor da energia recebida pela fonte geradora).

O Efeito Estufa é a forma que a Terra tem para manter sua temperatura constante. A atmosfera é altamente transparente à luz solar, porém cerca de 35% da radiação emitida vai ser refletida de novo para o espaço, ficando os outros 65% retidos na Terra. Isto se deve principalmente ao efeito sobre os raios infravermelhos de gases como o Dióxido de Carbono, Metano, Óxidos de Azoto e Ozônio presentes na atmosfera (totalizando menos de 1% desta), que vão reter esta radiação na Terra, permitindo-nos assistir ao efeito calorífico dos mesmos. 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").

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. Os principais gases responsáveis pelo efeito estufa são: o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), clorofluorcarbonos (CFCs) e o ozônio (O₃). A Tabela 2.1 mostra as principais fontes antropogênicas dos principais gases do efeito estufa, assim como a sua importância relativa para o aquecimento global.

TABELA 2.1 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)

O óxido nitroso (N₂O) é considerado o 4º gás de efeito estufa (GEE) mais importante do planeta com potencial de aquecimento global cerca de 310 vezes maior que CO₂ (IPCC, 2001, 2007; CICERONE, 1987). Por ter um longo tempo de vida na atmosfera, cerca de 120 anos, consegue atingir a estratosfera tornando-se um dos contribuintes da destruição da camada de ozônio.

A concentração atmosférica do N₂O vem aumentando desde cerca de 270 ppb (pré-industrial) para 319 ppb em 2005 (IPCC, 2007), devido principalmente à ação antrópica que já corresponde a cerca de 1/3 das emissões totais deste gás. Dentre diversas fontes de emissão de N₂O como queima de biomassa, transformação de floresta para pastagem, por exemplo, a principal é os processos agrícolas com cultivo a base de fertilização nitrogenada (do Carmo et al., 2007).

A emissão natural de N₂O tem como principal fonte os processos microbianos de nitrificação e desnitrificação do solo realizados durante a fixação de N. A mudança de uso do solo

próximo às regiões estudadas pode alterar os ciclos biogeoquímicos, alterando a emissão de gases, inclusive do N_2O . Diversos estudos na Amazônia Central têm estimado a contribuição de florestas tropicais e de áreas modificadas e degradadas na emissão de N_2O (DO CARMO, et al., 2007, 2005; VAN HAREN et al., 2005; DAVIDSON & KINGERLEE, 1997 apud GONÇALVES, 2002). Estes estudos baseiam-se principalmente em fluxos de emissão do solo, estimando assim, apenas a contribuição local.

A agricultura tem grande influência nas emissões de N_2O e essas são principalmente ocasionadas pelo 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 N_2O e NO em plantações de cana-de-açúcar no Hawai. Clayton et al. (1994), fizeram medidas em um solo Na Escócia. Uma das características mais claramente visíveis nestes trabalhos foi o aumento na emissão de N_2O após a fertilização.

No Brasil, os estudos sobre N_2O 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. Esses trabalhos apresentaram-se de grande importância considerando que o Brasil possui grande extensão de terras destinadas à agricultura e está entre os principais produtores de grãos do planeta (IBGE, 2002).

2.2 Contribuição da agricultura para o efeito estufa

Ao mesmo tempo em que se constitui em uma atividade potencialmente influenciável pela mudança do clima, a agricultura também contribui para o efeito estufa com emissões de gases como o metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N_2O) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Estima-se que 20% do incremento anual do forçamento radiativa global é atribuído ao setor agrícola considerando-se o efeito dos gases metano, óxido nitroso e gás carbônico (baseado em IPCC, 1996^a). O metano e o óxido nitroso são os principais gases emitidos pelo setor agropecuário, contribuindo com 15% e 6%, respectivamente, para o forçamento radiativo global (Cotton & Pielke, 1995).

As fontes agrícolas de gases de 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. O cultivo de arroz irrigado por inundação, a pecuária doméstica e seus dejetos, assim como a queima de resíduos agrícolas promovem a liberação de metano (CH₄) na atmosfera. Estima-se que cerca de 55% das emissões antrópicas de metano provêm da agricultura e pecuária juntas (IPCC, 1995). Os solos agrícolas, pelo uso de fertilizantes nitrogenados, fixação biológica de nitrogênio, adição de dejetos animais, incorporação de resíduos culturais, entre outros fatores, são responsáveis por significantes emissões de óxido nitroso (N₂O). A queima de resíduos agrícolas nos campos liberam, além do metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO).

2.3 Balanço do óxido Nitroso na atmosfera

O óxido nitroso é produzido por microorganismos nos sistemas terrestres e marinhos e é intermediário em diversos processos do ciclo do nitrogênio, além das fontes relacionadas a atividade microbiana é comprovado que o N₂O também é produzido pela queima de biomassa ou de combustíveis fósseis, e ainda outras fontes menores (ROCHA,2006). O maior sumidouro deste gás é a reação com oxigênio ativo na estratosfera.

A Tabela 2.2 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.

TABELA 2.2 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.

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).

2.3.1.3 Solos agrícolas

A emissão de N₂O em solos agrícolas decorre da aplicação de fertilizantes nitrogenados, tanto de origem sintética quanto animal, e da deposição de dejetos de animais em pastagem. Esse último processo não é considerado aplicação de fertilizante, já que não é intencional, porém, é o mais importante no Brasil devido à predominância da pecuária extensiva.

Os resíduos vegetais deixados no campo, fonte de nitrogênio, e o processo de fixação biológica desse elemento que ocorre na cultura da soja, também são fontes de emissão de N₂O.

Ainda dentro deste setor enquadra-se o cultivo de solos orgânicos, que aumenta a mineralização da matéria orgânica e libera N₂O.

2.3.1.4 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 N₂O porque, a quantidade de nitrogênio no campo está diretamente ligada aos processos de nitrificação e desnitrificação pelas bactérias do solo que produzem o N₂O. 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 N₂O, 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 N₂O em sistemas aquáticos como resultado da lixiviação dos solos agrícolas.

A geração de energia é outra fonte de N₂O, contribuindo com 5% das emissões antrópicas.

Processos de combustão podem formar N₂O pela queima de combustível e pela oxidação do N₂ atmosférico. Relativamente, grandes quantidades de N₂O são emitidas de veículos equipados com conversores catalíticos. Usinas de energia são geralmente consideradas fontes relativamente pequenas de N₂O, 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 N₂O.

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 nitroso. Destes, a produção do ácido adípico e ácido nítrico são os mais importantes e contribuem com 2% das emissões globais.

2.3.2 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 2.2 e 2.3), 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).

2.4 A Produção de N₂O no Solo

Os solos agrícolas constituem uma das mais importantes fontes de N₂O 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 N₂O 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:

Desnitrificação: $NO^{-3} \rightarrow NO^{-2} \rightarrow 2NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$

Nitrificação: $NH_4^{+} \rightarrow NO_2^{-} \rightarrow NO_3^{-} \rightarrow NO \rightarrow N_2O$

Vários 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.

2.5 Principais Culturas Agrícolas e Uso de Fertilizantes Sintéticos no Brasil

A produção de grãos no Brasil deve atingir um recorde para a safra nacional 2009/2010 com 146,9 milhões de toneladas, ante 146,3 milhões na previsão de abril, devido ao bom regime de chuvas nas áreas de maior produção. Confirmado esse volume, a produção será 8,7 por cento maior que as 135,1 milhões de toneladas da safra 2008/09, de acordo com o oitavo levantamento de grãos. O recorde anterior era da safra 2007/08, quando o país produziu 144,1 milhões de toneladas (CONAB, 2010). Esse resultado se deve à maior utilização de tecnologia, comportamento que vem se observando no decorrer dos últimos anos, aliado às condições climáticas favoráveis durante o desenvolvimento das lavouras", disse a Conab

O volume de cereais, leguminosas e oleaginosas esperado para 2009 acha-se assim distribuído segundo as grandes regiões: Sul, 55,8 milhões de toneladas (-8,8% em relação a 2008); Centro-Oeste, 47,0 milhões de toneladas (-7,5%); Sudeste, 16,8 milhões de toneladas (-4,3%); Nordeste, 12,9 milhões de toneladas (3,8%); e Norte, 3,8 milhões de toneladas (0,7%).

O uso de fertilizantes nitrogenados no Brasil mais que dobrou entre 1995 e 2002, e é a segunda maior fonte de N antrópico. A quantidade de fertilizante que é usado atualmente no país é cerca de um quinto do montante utilizado na América do Norte, e é apenas uma pequena fração do global. Relativamente pouco uso de fertilizante N no Brasil está associado com os altos custos do produto no país, que é em grande parte importado (70 intensifica%). Entretanto, quando os preços do aumento fertilizantes, as estradas melhoram e agricultura no Brasil, o Consumo de fertilizantes nitrogenados tendem a aumentar consideravelmente, como tem sido a tendência observada no país na última década (Martinelli & Howarth, 2006).

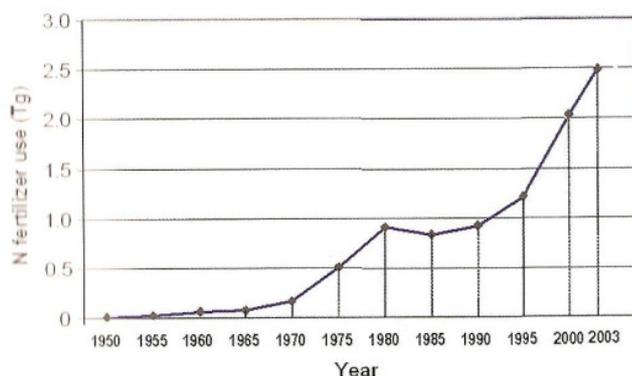


Figura 2.1. Consumo de fertilizante ao longo de 40 anos no Brasil (ANDA, 2003)

De acordo com o critério de regionalização para o Brasil do Sindicato da Indústria de Adubos e Corretivos Agrícolas, no Estado de São Paulo (SIACESP) no primeiro trimestre de 2009, a

produção da indústria nacional de produtos intermediários para fertilizantes foi inferior em 28,5% ao registrado no mesmo período do ano anterior, somando 1,6 milhão de t de produto. Também, as importações brasileiras de fertilizantes, no referido período, decresceram consideravelmente (82,5%), perfazendo 729 mil de t de produto. O porto de Paranaguá foi o principal modal de desembarque de fertilizantes no País, seguido pelos portos de Santos/SP e Rio Grande/RS.

O consumo de soja apresenta uma predominância entre as culturas no Brasil, principalmente pela extensiva área de cultivo nos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná e parte do Sudeste (Embrapa,2006) como mostra a figura 2.2.

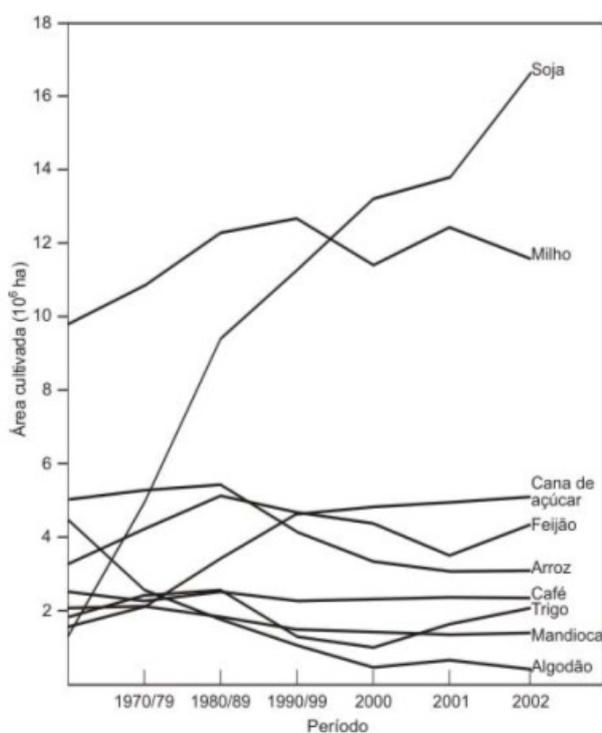


Figura 2.2 Áreas de Cultivo(Embrapa,2006)

É possível verificar que a soja apresenta um acelerado aumento em área cultivada ao longo dos anos, superando culturas predominantes em décadas anteriores.

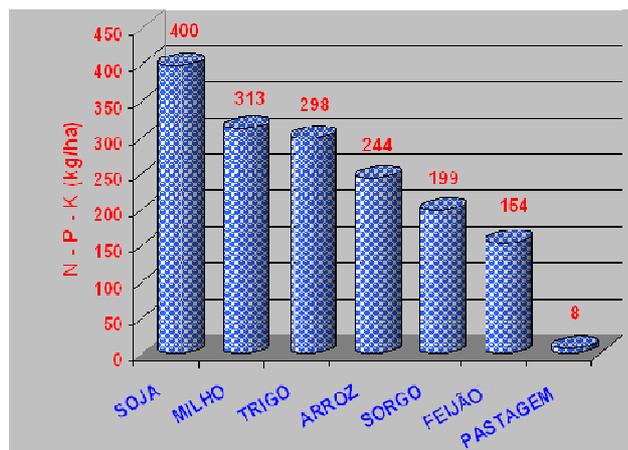


Figura 2.3 Consumo de fertilizantes nitrogenados (Embrapa,2006)

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 defertilizantes, sem aumentar significativamente a área de cultivo.

Hoje, o Brasil é o terceiro maior produtor agrícola mundial e o primeiro entre os países emergentes. Estima-se que em 2017 a expectativa é que 40% do mercado de soja seja nosso, ultrapassando os Estados Unidos, isso permitirá que o Brasil determine os preços internacionais.

2.6 A escolha da Soja

A soja é um grão rico em proteínas, cultivado como alimento tanto para humanos quanto para animais. A soja pertence à família Fabaceae (leguminosa), assim como o feijão, a lentilha e a ervilha. A soja apresenta-se como uma importante matéria prima para a produção de biodiesel foi constatado que mais de 90% do biodiesel produzido é proveniente da soja (até dezembro de 2007), tornando a soja um dos grãos mais cultivados no Sul e Centro-oeste do Brasil (Sindicato Rural de Castro).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Na safra 2006/07, a cultura ocupou uma área de 20,687 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 58,4 milhões de toneladas. Os Estados Unidos, maior produtor mundial do grão, responderam pela produção de 86,77 milhões de toneladas de soja. A produtividade média da soja brasileira é de 2823 kg por hectares, chegando a alcançar cerca de 3000 kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja (embrapa, 2006) .

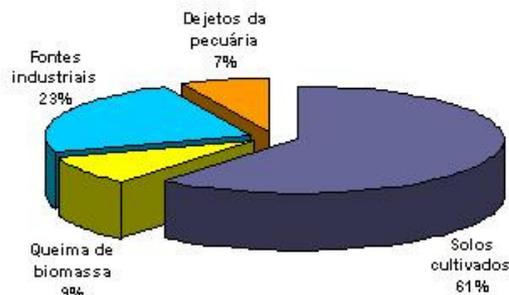


Figura.2.4 A maior fonte emissora de óxido nitroso no Brasil é o cultivo de solos para a agricultura, correspondendo a 61% (Embrapa,2006)

O cultivo da soja no Brasil teve grande expansão nos últimos 15 anos, principalmente na região Sul. A ampla demanda do grão e dos seus derivados nos mercados interno e externo têm estimulado a expansão da soja para regiões de menores latitudes. Embora a cultura exija tecnologia desenvolvida na própria região, a disponibilidade de cultivares e de informações de manejo do solo e da cultura já tem proporcionado, no centro do país, rendimentos superiores a média nacional.

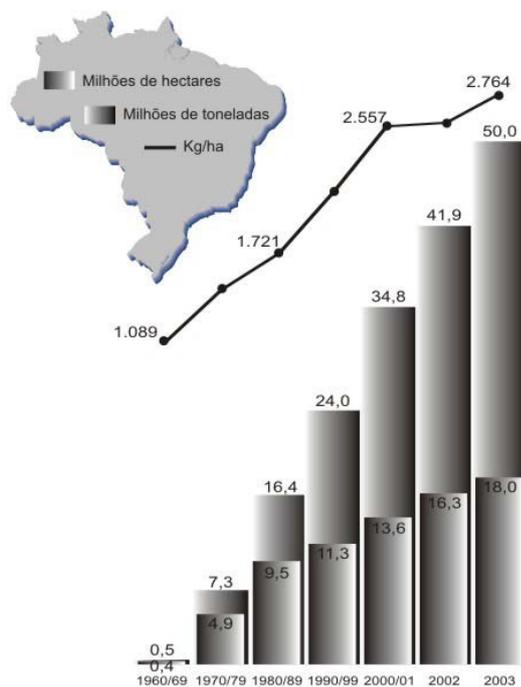


FIG. 5. Evolução da soja no Brasil.

Figura.2.5 Evolução da soja no Brasil apresentando um acelerado aumento de produção ao longo dos anos (Embrapa,2008)

O explosivo crescimento da produção de soja no Brasil, de quase 260 vezes no transcorrer de apenas quatro décadas determinou uma cadeia de mudanças sem precedentes na história do País. Foi a soja, inicialmente auxiliada pelo trigo, a grande responsável pelo surgimento da agricultura comercial no Brasil. Também, ela apoiou ou foi a grande responsável pela

aceleração da mecanização das lavouras brasileiras, pela modernização do sistema de transportes, pela expansão da fronteira agrícola, pela profissionalização e pelo incremento do comércio internacional, pela modificação e pelo enriquecimento da dieta alimentar dos brasileiros, pela aceleração da urbanização do País, pela interiorização da população brasileira (excessivamente concentrada no sul, sudeste e litoral do Norte e Nordeste), pela tecnificação de outras culturas (destacadamente a do milho), bem como impulsionou e interiorizou a agro-indústria nacional, patrocinando a expansão da avicultura e da suinocultura brasileiras (Embrapa, 2006)

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: 23o01` S e 45o30` 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 (Google, 2009)

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 da soja deve-se ao fato da soja apresentar-se como uma importante matéria prima para a produção de biodiesel foi constatado que mais de 90% do biodiesel produzido é proveniente da soja (até dezembro de 2007), tornando a soja um dos grãos mais cultivados no Sul e Centro-oeste do Brasil.

A soja é uma planta dicotiledônia, da família Papolionoidea, gênero *Glycine*. A espécie cultivada é *G.max* (L) Merr.

O preparo do solo foi feito com uma aração com duas gradagens possibilitando, dessa forma, boas condições de aeração.No experimento foi realizado um preparo das sementes com a bactéria *Rizobium* que tem o objetivo de fixar o nitrogênio da atmosfera para a planta, evitando que seja necessária a adubação nitrogenada.

O plantio foi realizado no dia 05/11/2009 às 10:00 horas com o dia ensolarado (Figura 3.2). Durante o experimento as irrigações foram restritas, devido ao grande volume de chuvas que ocorreram durante o experimento.

Nos dias de coleta de amostras as condições meteorológicas estavam bastante estáveis, com pouca nebulosidade, com sol e temperaturas altas. Durante o experimento foi realizada uma campanha noturna para estimar o comportamento do solo em relação ao N_2O e pode se observar que a planta teve a capacidade de absorver o óxido nitroso, tornando durante a noite uma absorvedora de N_2O , porém apenas uma campanha noturna foi realizada, sendo necessário, assim, que em próximos trabalhos sejam feitas outras campanhas, para testemunhar com precisão o comportamento da planta.

O experimento foi realizado no período de 06/10/2009 à 22/04/2010 com um total de 11 campanhas de campo, com dias bastantes quentes. Durante o cultivo da soja observou-se uma grande variação nos tamanhos da planta o que necessitou de ajustes técnicos durante o experimento.

Destacam-se entre as dificuldades encontradas na realização do trabalho de campo a dificuldade de acesso aos pontos de coleta, principalmente no período de maturação da planta, pois a mesma apresentava-se com cerca 1,2 metros de altura, distância ao laboratório onde as amostras foram analisadas e o tempo disponível para a análise cromatográfica.



Figura 3.2 Plantio de soja em 05/11/2009

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). Basicamente, a técnica consiste de coletas de amostras de ar, realizadas com certos intervalos de tempo, do interior de uma cúpula fechada colocada sobre a superfície da qual se pretende determinar o fluxo. Em geral, assume-se que as concentrações do gás obtido no interior da cúpula variam linearmente no tempo (Hutchinson et al., 2000).

Neste trabalho foram utilizadas cúpulas cilíndricas, construídas em PVC, com volume de 125 litros, utilizamos inicialmente três cúpulas de igual tamanho. A cúpula foi coberta com uma manta térmica, refletida, para reduzir a variação de temperatura interna e evitar grandes alterações do micro-ambiente criado dentro da cúpula em relação ao ambiente externo. Para

garantir que no momento da coleta o ar no interior da cúpula estivesse bem misturado, foi adotado o procedimento de bombeamento de 1 minuto antes da coleta da amostra. A partir da campanha do dia 12/01/2010 houve a necessidade de ajuste técnico das cúpulas, devido à altura da planta, diante disso foram utilizadas cúpulas de 230 litros. Para garantir a mistura uniforme dos gases dentro da cúpula foram instaladas pequenas ventoinhas que eram ligadas momentos antes da coleta de cada amostra.

As amostras foram coletadas em seringas de poliuretano de 60 ml e equipadas com uma torneira de três vias, com trava tipo “ luer lock” (Figura 3.3). O intervalos entre as coletas foi fixado em 10 minutos, com quatro amostras coletadas (1, 10, 20 e 30). A amostra de 1 minuto foi coletada a partir da fixação da câmara no solo. Essa amostra foi utilizada para verificar se não houve erro na colocação da a colocação da câmara no solo. Amostras de ar ambiente também foram coletadas próximo ao local de amostragem, em intervalos de 30 minutos. Essas amostras foram utilizadas na validação dos fluxos obtidos. Em cada ponto de amostragem, também foram coletadas informações sobre algumas variáveis ambientais que poderiam influenciar a emissão do óxido nitroso e também necessárias para o cálculo do fluxo. As variáveis de interesse são as temperaturas do ar (dentro e fora da câmara), a pressão atmosférica e a presença de vegetação (planta ou solo desnudo). A pressão atmosférica (em mbar) foi medida utilizando-se um barômetro digital (Barômetro/Altímetro portátil Oregon Scientific EB833/F), com precisão de ± 1 mbar. As temperaturas foram medidas com a ajuda de um termômetro digital construído no Laboratório de Ozônio. Todas as amostras de ar coletadas em Taubaté foram trazidas ao Laboratório de Ozônio, no INPE em São José dos Campos, onde tiveram suas concentrações de óxido nitroso determinadas através da técnica de cromatografia gasosa.



Figura 3.3 Técnica de coleta

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 (Gonçalves, 2002).

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.

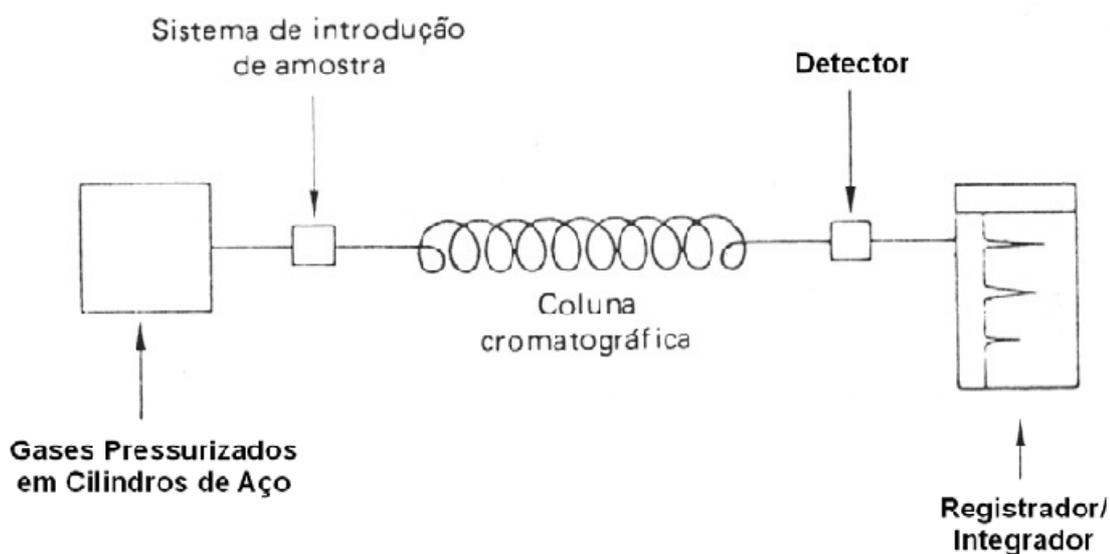


Figura 3.4 - Componentes básicos de um cromatógrafo a gás.
FONTE: modificada de Ciola (1985, pag. 03).

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 3.5). 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 nitroso.

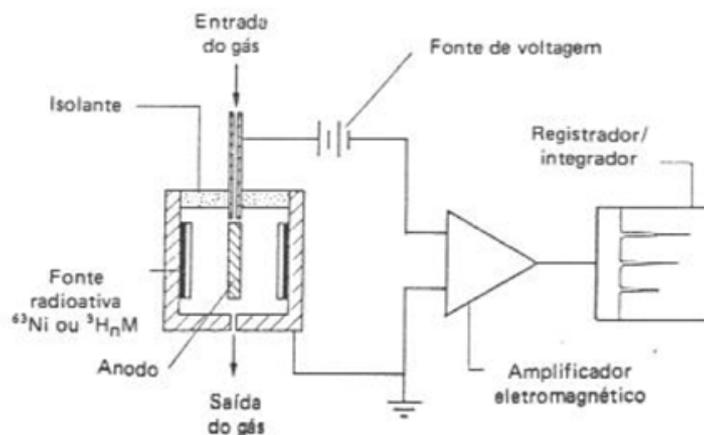


Figura.3.5- Esquema de um DCE
Fonte adaptada de Ciola (19858,pág. 135)

Em uma análise, a amostra é inserida na coluna através de um sistema de injeção (“loop” de amostragem) e levada através da coluna pelo gás de arraste a uma velocidade constante. Na coluna, os constituintes da amostra migram entre a fase móvel e a fase estacionária, de acordo com as suas propriedades físico-químicas. Para a determinação de concentrações de ordem de partes por bilhão por volume (ppbv), é necessária a utilização de um gás de arraste ultra puro. No Laboratório de Biogeoquímica ambiental do INPE, opera-se um cromatógrafo comercial, da marca Shimadzu, modelo GC-14A otimizado para a análise do óxido nitroso por Gonçalves (2002), com erro relativo para cada amostra analisada menor ou igual a 1%. Cada análise cromatográfica tem duração (tempo de retenção) de 4 minutos. Durante as análises foram injetadas 3 amostras de gás padrão para verificar a regularidade do equipamento em intervalos de 3 amostras de gás. Para a determinação de um fluxo foi necessário 24 minutos de análise para cada amostra coletada.

3.5 Determinação do fluxo de N_2O

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 ($PV = nRT$), tem-se:

$$\frac{\Delta n_{N_2O}}{n_t} = \frac{\Delta m_{N_2O} \cdot RT}{M_{N_2O} \cdot PV} = \Delta x_{N_2O} \quad (2.13)$$

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 atm l mol⁻¹ K⁻¹) e T a temperatura (K) e Δx_{N_2O} a variação da fração molar do óxido nitroso. Admitindo-se que o fluxo ao atravessar a área A (m²) é constante durante um intervalo de tempo (Δt , min), podemos escrever este fluxo (Φ) em ngN₂O m⁻²min⁻¹ como:

$$\Phi = \frac{\Delta x_{N_2O} P V M_{N_2O}}{A \Delta t R T} \quad (2.14)$$

$$\Phi_{N_2O} = \frac{\Delta x_{N_2O} P V M_{N_2O}}{A \Delta t R T} = \frac{P V M_{N_2O}}{A R T} \frac{\Delta x_{N_2O}}{\Delta t} = \frac{P V M_{N_2O}}{A R T} \frac{\partial x_{N_2O}}{\partial t} \quad (2.15)$$

A mais importante variável em (2.15) é $\frac{\partial x_{N_2O}}{\partial t}$, que é derivada das medidas de concentração. Todas as demais variáveis são medidas diretamente no momento da coleta. A grandeza $\frac{\partial x_{N_2O}}{\partial t}$ é estimada a partir da regressão linear, considerando-se $\frac{\partial x_{N_2O}}{\partial t}$ como o “b” em $\chi = \chi_0 + bt$, e o coeficiente de correlação r entre χ e t é uma medida da incerteza em $\frac{\partial x_{N_2O}}{\partial t}$.

A determinação do termo $\Delta x_{N_2O}/\Delta t$ 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 $\Delta x_{N_2O}/\Delta t$ 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 . 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 através de um barômetro digital utilizado no momento da coleta.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram coletadas 429 amostras no experimento com 11 campanhas no local em Taubaté. Das 11 campanhas realizadas, foram obtidos 50 fluxos válidos com correlação acima de 0,90. Observou-se que as correlações dos fluxos válidos não variaram muito ao longo das campanhas apresentando uma média de $0,94 \pm 0,02$. A Tabela 4.1 apresenta as datas das campanhas realizadas, a quantidade de coletas e os fluxos válidos obtidos a partir da aplicação dos critérios de validação. A maioria dos fluxos excluídos estava relacionada com o critério de linearidade.

Tabela 4.1 – Resumo das coletas realizadas nas 11 campanhas e porcentual de análise das amostras.

Campanha	Data	Quantidade de amostras	Amostras Analisadas (%)
1	06/10/2009	40	100
2	10/11/2009	59	100
3	20/11/2009	61	100
4	17/12/2009	74	100
5	12/01/2010	40	100
6	21/01/2010	35	100
7	04/02/2010	44-22	100
8	11/02/2010	36	100
9	03/03/2010	38-17	100
10	23/03/2010	51-26	100
11	24/04/2010	36-19	100

A Figura 4.1 apresenta a variação da temperatura média observada nos dias de coleta. As temperaturas variaram de 26,0 °C a 44,2 °C, com uma média geral de 35,5 °C, evidenciando um período relativamente quente nos meses do experimento.

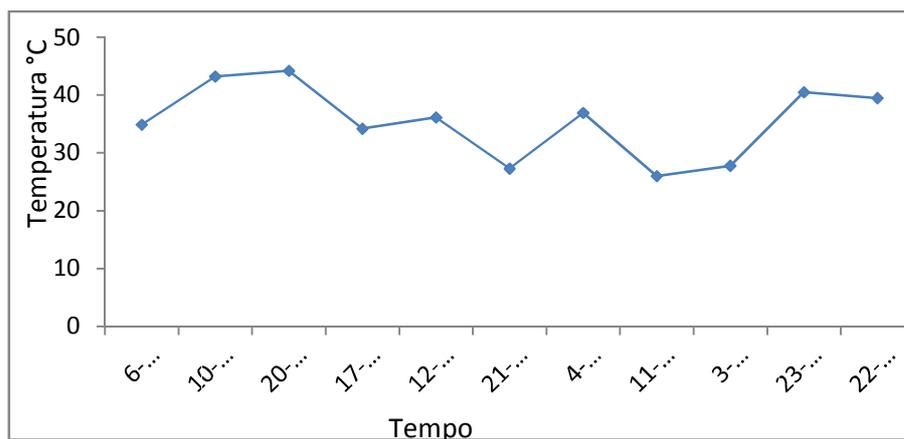


Figura 4.1 Média de temperatura para os dias de coleta

Durante o experimento realizamos uma coleta de solo nu para posterior comparação, essa coleta foi realizada no dia 06/10/2009 e apresentou um fluxo de $31,85 \pm 13,29 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ com correlação de 0,99. A partir do plantio realizado no dia 05/11/2009, outras 9 campanhas foram realizadas durante o desenvolvimento da planta. No dia 11/02/2010 foi realizada uma campanha noturna, a qual apresentou fluxo médio de $-12,29 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, evidenciando uma absorção de N_2O pelo sistema solo-planta. As 8 campanhas diurnas resultaram em uma variação de $-100,4$ a $172,3 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e uma média geral de $13,2 \pm 46,9 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (mediana de $20,6 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). A campanha de 22/04/2010 foi representativa da emissão do óxido nitroso após a colheita realizada no dia 14/04/2010, já com o solo praticamente nu, resultando em um fluxo de $3,17 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, bem menor do que a média geral.

O desenvolvimento da soja pode ser dividido de acordo com a evolução fisiológica da planta, resultando nos períodos de germinação, crescimento, reprodução e maturação (Miyasaka & Medina, 1981).

O período de germinação da planta correspondente até 15 dias após a data do plantio (05/11/2009), o qual apresentou fluxo baixo com média de $17,2 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. O fluxo obtido é produto das campanhas realizadas nos dias 10/11/2009 e 20/11/2009. A variação do fluxo nesse período pode ter sido ocasionada pelas mudanças de temperatura e intenso volume de chuvas na semana da coleta (dado não incluído neste trabalho), o que pode ter favorecido a atividade microbiológica do local, resultando em diferentes fluxos medidos. O período de crescimento da planta corresponde a aproximadamente a 75 dias após o plantio, essa fase apresentou grandes variações na emissão de óxido nitroso, apresentando uma média $1,4 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Nesse período, especificamente na campanha realizada no dia 17/12/2009, a planta apresentou um fluxo negativo, ou seja, uma absorção de N_2O de $-23,7 \mu\text{g} (\text{N}_2\text{O}) \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

¹. Nessa campanha o dia estava quente sem nebulosidade com temperatura média de 34,2 °C e apresentava plantas grandes, com altura média de 30,3 cm. O período de reprodução da planta corresponde ao período de 75 a 110 dias após o plantio, nesse período a planta apresentou um declínio na emissão de N₂O, resultado da utilização de nutrientes para a reprodução da planta (produção de vagens) com emissão média de 5,4 μg (N₂O) m⁻² h⁻¹. O período de maturação da planta se dá dos dias 110 a 175 dias após o plantio e apresenta uma emissão média de 20,35 μg (N₂O) m⁻² h⁻¹, correspondendo à maior emissão de óxido nitroso em todo o experimento. Neste período as vagens e a planta começam a secar eliminando grande parte dos gases.

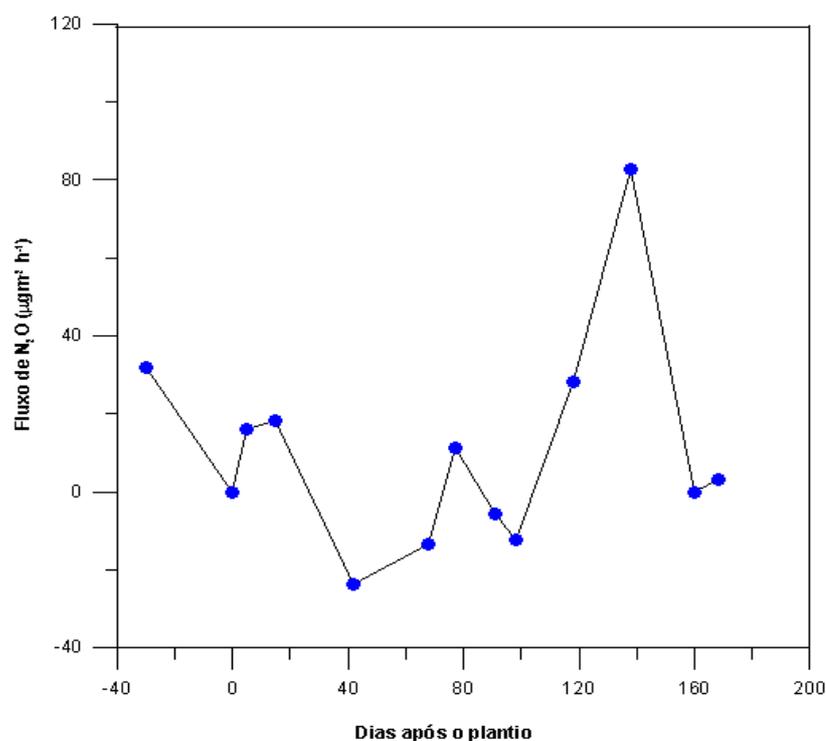


Figura 4.2 Medidas de Fluxo de N₂O (μgm⁻²h⁻¹)

A Figura 4.2 apresenta o fluxo médio de N₂O obtidas nas 13 campanhas realizadas no Departamento de Agronomia da UNITAU. Os fluxos obtidos revelaram uma variação significativa ao longo dos meses de cultivo. Uma possível causa para esta variação pode ser devido ao grande volume de chuvas observado no transcorrer das campanhas. Sendo que no primeiro e último pontos estão os fluxos medidos com o solo praticamente nu. Destaca-se entre as campanhas, a realizada em 3/03/2010, cuja emissão observado foi de 28,2 μg (N₂O) m⁻² h⁻¹, o qual corresponde ao período de maturação da soja.

Considerando-se somente os fluxos medidos durante o período com vegetação e as medidas diurnas, a determinação de um fluxo líquido para este plantio resultou em 1798,1 μg (N₂O) m-

2. Embora já esperada, esta emissão foi determinada em condições de plantio convencional, sendo o mais aplicado no plantio comercial o plantio direto.

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 Vale do Paraíba, obteve-se fluxos de óxido nitroso sobre uma plantação de soja, com a utilização de bactéria do tipo *Rizobium*, responsável pela fixação do nitrogênio atmosférico. As medidas foram realizadas no Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté (UNITAU) no período de 06/10/2009 à 22/04/2010. Foram coletadas 429 amostras no experimento com 11 idas a Taubaté e se obteve. O fluxos válidos com correlação acima de 0,90. A produção de óxido nitroso nos períodos diurnos resultaram em variações de fluxo de -100,45 a 172,35 $\mu\text{g (N}_2\text{O) m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Estes resultados evidenciam que a cultura de soja comporta-se como uma fonte importante de N_2O para a atmosfera, e que em períodos noturnos a planta atua como absorvedora de óxido nitroso, correspondendo a um fluxo negativo de -12,29 $\mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Esses resultados concordam com os intervalos de produção de óxido nitroso de outros trabalhos publicados na literatura. Observou-se que uma maior emissão de óxido nitroso estava associada a períodos onde o nível pluviométrico apresentou elevado, uma vez que a saturação do solo esta diretamente relacionada a emissão de óxido nitroso pela planta, como também pelo próprio solo.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se uma maior frequência de coletas, principalmente quando o período for coincidente com épocas chuvosas, determinar previamente a saturação do solo para cálculos mais precisos, utilizar como ferramenta de

análise a determinação de massa seca com testemunhas de plantas, testar a utilização de outras técnicas de coleta, como a utilização de monitores contínuos.

Acompanhamento das emissões noturnas de óxido nítrico, com o objetivo de estimar com mais precisão o fluxo de gás e as suas variações com os parâmetros ambientais. A análise química do solo, simultaneamente às coletas, traria mais informações para as variações encontradas nos fluxos de N₂O durante a evolução do experimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvalá, P.C. **Observações de metano atmosférico no Brasil**. São José dos Campos (INPE-5969-TDI/573). Tese (Doutoramento em Geofísica Espacial)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 1995.

ANDA- Associação Nacional para Difusão de Fertilizantes- Evolução no Consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil (online)
<http://www.anda.org.br>, 2003

Buckeridge, M.S. **Biologia e mudanças climáticas no Brasil**. São Paulo: Rima, 2008. 181 p, capítulo 11.

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. **Soils and the greenhouse effect**. ChiChester: ed. Wiley, 1990. 365p.

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.

Ciola, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blücher, 1985. 266p.

Cicerone,R.J., Changes stratospheric ozone, **Science**, v.237, n.4810, p. 35-42, 1987.

Cole, C. V.;Duxbury, J.; Freney, J.; Heinemeyer, O.; Mosier, A.; Paustian, K.; Rosenberg, M.; Sampson, N.; Sauerbeck, D.; Zhao, Q. Global estimates of potencial mitigation of greenhouse gas emissions by agriculture. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 52, p. 221-228, 1997.

(Costa,F.S. **Estoque de carbono orgânico e efluxos de dióxido de carbono e metano de solos de preparo convencional e plantio direto no subtropical, brasileiro**.2005.128p.Tese

(Doutorado em ciência do Solo)- Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre,2005.

CONAB-Companhia Nacional de Abastecimento Estimativa da Safra de 2009/10, (online) <http://www.conab.gov.br>,2010.

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.

Cotton, W.R.; Pielke, R.A. **Human impacts on weather and climate**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 288p.

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.

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.

Escobar, L.F. **Emissão de Gases de Efeito estufa em sistemas de manejo em solo do planalto médio do Rio Grande do Sul**. Santa Maria- RS. Tese (Mestrado em Ciência do Solo)- Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Soja <http://www.cnpso.embrapa.br/>, (online),2005

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Soja <http://www.cnpso.embrapa.br/>, (online),1999

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Soja <http://www.cnpso.embrapa.br/>, (online),2004

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Soja <http://www.cnpso.embrapa.br/>, (online),2006

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

Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária –FEPAGRO. XXIX Reunião de Pesquisa de Soja da Região Sul.Porto Alegre,2001.

Gonçalves, C.E.A, **Estudo da produção de óxido nitroso em cultivo de feijão** (Phaseolus vulgaris). São José dos Campos -INPE .Tese (Mestrado em Geofísica Espacial)-Instituto de Pesquisas Espaciais,2002.

Huang, Y.;Zou J.;Zheng, X.;Wang, Y.;Xu,X.Nitrous oxide emissions as influences by amendment of plant residues with different C:N ratios. **Soil Biology of Biochemistry**,36,p.973-981,2004.

Harrison, R.; Webb, J.A **review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions advances in Agronomy**,73,p.65-108,2001.

Ham, V.J.; Baede, A.P.M; Meyer, L.A; Ybema, R. Non-CO₂ greenhouse gases: Scientific Understanding, control and implementation. Kluwer Academic publishers, 1999.

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.

Houghton, J.T.; Jenkins, G.J.; Ephraums, J.J.; ed. **Intergovernmental panel on climate change (IPCC)**. Cambridge, MA: Cambridge University, 364p, 1990.

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.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- Anuário Estatístico do Brasil:2002. Rio de Janeiro,2002.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- Anuário Estatístico do Brasil:2002. Rio de Janeiro,2009.

Keller, M.; Kaplan, W. A.; Wofsy, S. C; Costa, J.M. Emissions of N₂O from tropical forest soils: response to fertilization with + – 4 3 NH₃, NO and 34 PO₄⁻. **Journal of Geophysical Research**. V.93, n.D2, p. 1600-1604, 1988.

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.

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.

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.

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.

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.

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
- 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.
- 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.
- McNair, H. M.; Bonelli, E. J.; **Basic gas chromatography**. Walnut Creek - CA: Varian Aerograf, 1968.
- 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.
- Marani, L.**Estudo da emissão de metano no pantanal sul-matogrossense**. São José dos Campos-INPE.Tese (Tese (Doutoramento em Geofísica Espacial)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais,2007.
- Moraes, M.E.A.**Cenários de Impactos Atmosféricos Decorrentes do Uso de Biodiesel no Brasil**.São José dos Campos-INPE. (Projeto Pós Doutorado) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2007.
- Martelli, L.A; Howarth, R.W. **Nitrogen Cycling in the Américas: Natural and anthropogenic influences and controls**, v.79, p.61-89., Editora Springer, 2006.
- Maag, M.; Vinther, F.P. Nitrous oxide emission by nitrification and denitrification in different soil types and at different soil moisture contents and temperatures. **Applied Soil Ecology**, v.4, n.1, p. 5-14., 1996.
- 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.
- 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.
- Matson,P.A.; Vitousek,P.M. Ecosystem approach to a Global Nitrous Oxide Budget. **BioScience**, v.40, n.9, p.667-672, 1990.
- 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.

Neto, M.S.; Piccolo, M.C.; Feigl, B.J.; Filho, S.P.V.; Cerri, C.E.P. **Rotação de culturas no sistema de plantio direto em Tibagi (PR)**. II-Emissões de CO₂ e N₂O, 2009.

Nevison C.; Weiss, R. F.; Erickson, D.J. Global oceanic emissions from grazed grasslands. **Soil use and Management**, v.13, p. 288-295, 1995.

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.

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.

Sindicato Rural de Castro- Soja (Soja orgânica, transgênica, dados econômicos, produtividade, valor exportado e histórico no Brasil), (on-line) <http://www.sindicatroruraldecastro.com.br/soja.htm>

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.

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.

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..

DUYBURY, J.M. the significance of greenhouse gas from soils of tropical agroecosystems. In: LAL, R.; Kimble, J.; Levine, E., Stewart, B.A. (eds) soil management and greenhouse effect. **Advances in soil science**. Boca Raton: CRC Lewis publishers. 1995.p.279-291.