PROGRAMA DE PÓS-DOUTORADO DA UNESP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E INORGÂNICA

RELATÓRIO FINAL DE PÓS-DOUTORADO

INSTITUIÇÃO DE EXECUÇÃO DO PROJETO:	
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara Rua Prof. Francisco Degni, 55 - Quitandinha Araraquara/SP - CEP 14800-060	unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" Instituto de Química
SUPERVISOR DO PROJETO:	
Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso (Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, IQAr)	

IDENTIFICAÇÃO DO PROJETO:
Título: O impacto do uso de fertilizantes na emissão de nitrogênio pelo solo **Palavras-chave:** Atmosfera, fertilizantes nitrogenados, fluxo de emissão, amônia, dióxido de nitrogênio
Pós-doutoranda: Cristine de Mello Dias Machado **Instituição de origem:** Universidade Federal do Amazonas **Período de desenvolvimento do projeto:** 08/03/2024 a 07/03/2025

CRISTINE DE MELLO DIAS MACHADO

O impacto do uso de fertilizantes na emissão de nitrogênio pelo solo

Relatório de Pós-doutorado realizado na Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara.

Supervisor: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM)

Nº do Processo: 01.02.016301.00609/2024-06

Araraquara

2025

RESUMO

Os gases de nitrogênio reativo atmosféricos óxidos de nitrogênio (NO, NO_2) e amônia (NH3) atuam na formação da chuva ácida, de micro e nanopartículas na atmosfera e podem alterar os solos, águas e vegetação. A volatilização de parte do fertilizante nitrogenado aplicado no cultivo são uma fonte importante de GNR para a atmosfera. Assim, conhecer as taxas de emissão natural de GNR de um solo amazônico típico e a sua resposta à aplicação de fertilizante nitrogenado são essenciais em um cenário de preservação ambiental para o desenvolvimento sustentável. Com essa proposta foi possível desenvolver e otimizar uma câmara semiaberta para coleta em campo de NO_2 e NH_3, utilizando amostradores passivos. Fluxos de emissão desses gases foram calculados considerando a aplicação de ureia e nitrato de amônio como fertilizantes no solo. Os materiais utilizados foram de baixo custo e as análises utilizaram equipamento simples (espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível) a partir de reação química estabelecida na literatura. A câmara foi validada e foi testada em campo com sucesso. Os fluxos de emissão de NH_3 e NO_2 foram maiores em solo úmido, mostrando a influência da disponibilidade de água nos processos de volatilização do solo. A perda de N-NO_2 nas primeiras 24h após a fertilização foi de 0,04%, em relação ao fertilizante aplicado, enquanto para NH_3 foi de 0,13%, correspondendo a 0,05 kg N-NH_3/ha/dia. Com os resultados promissores, esse método pode ser aplicado em outras regiões, inclusive remotas contribuindo para o avanço científico-tecnológico da ciência ambiental do Estado do Amazonas.

1. INTRODUÇÃO

Os gases de nitrogênio reativo (GNR) incluem compostos de nitrogênio biologicamente, fotoquimicamente e radiativamente ativos na atmosfera. Dentre eles o NO, NO_2 e a NH_3 são os mais investigados pelos efeitos que causam na chuva ácida, na formação de micro e nanopartículas na atmosfera, bem como pelos perigos da sua deposição nas superfícies (solos, águas e vegetação).

O NO_2 é formado pela oxidação de NO e é regulamentado pelo CONAMA (Res. 491/2018) por ser um indicador da qualidade do ar. A NH_3 tem papel importante na formação de partículas da fração fina ($PM_{2,5}$), que é também um parâmetro regulamentado pelo CONAMA. estudo sobre os efeitos da emissão do solo como resultado do ciclo do nitrogênio, que ocorre naturalmente ou que é intensificado pelo uso de fertilizantes. A volatilização de parte do fertilizante nitrogenado aplicado no cultivo, que ocorre a partir de sua transformação em espécies voláteis de nitrogênio, contribui para a formação da fração de partículas menores, capazes de serem levadas para longe de onde são formadas.

Diversas técnicas têm sido empregadas para medir as emissões de gases do solo para a atmosfera. Idealmente, o método deve ser robusto, portátil e permitir medições em múltiplos pontos (em diversas parcelas ou subparcelas), para identificar variações sazonais e espaciais, auxiliando na implementação de estratégias de manejo do solo.

As taxas de emissão podem variar de acordo com as condições climáticas locais (como umidade, precipitação e radiação solar), bem como ser influenciadas pela concentração de gases de fundo, portanto, o equipamento utilizado deve ser capaz de detectar mudanças nas emissões durante um experimento. Além disso, o dispositivo de medição deve garantir que as características químicas e biológicas do solo sejam mantidas o mais próximo possível das condições naturais.

Conhecer as taxas de emissão natural de GNR em solos, inclusive de áreas remotas como o arco do desmatamento na Amazônia, e a sua resposta à aplicação de fertilizante nitrogenado são essenciais em um cenário de preservação ambiental para o desenvolvimento sustentável.

Várias técnicas têm sido empregadas para medir as emissões de gases do solo para a atmosfera. Idealmente, o método deve ser robusto, portátil e permitir medições em vários pontos (em diversas parcelas ou subparcelas), para identificar variações sazonais e espaciais, auxiliando na implementação de estratégias de manejo do solo. As taxas de emissão podem variar de acordo com as condições climáticas locais (como umidade, precipitação e radiação solar), bem como ser influenciadas pela concentração de gás emitido naturalmente, então o equipamento usado deve ser capaz de detectar mudanças nas emissões durante um experimento. Além disso, o dispositivo de medição deve garantir que as características químicas e biológicas do solo sejam mantidas o mais próximo possível das condições naturais.

O dispositivo utilizado neste trabalho é conhecido como câmara semiaberta estática e é empregada para medição das taxas de volatilização de gases traço do solo fertilizado. Este modelo tem aberturas para troca de ar, sem necessidade de bomba de ar, e para

coleta de amônia possui um substrato de amostragem, geralmente espuma de poliuretano impregnada com solução ácida fixado no topo da câmara, ocupando toda a área superior. No entanto, um desafio desse modelo reportado na literatura é obter valores de recuperação satisfatórios que permitam cálculo confiável do gás volatilizado. Outra desvantagem é a concentração quase nula de analito perto da superfície absorvente, que induz um fluxo de difusão forçado de amônia do solo e da atmosfera externa em direção à superfície absorvente, levando a valores de amônia superestimados.

Buscando sanar esses problemas, este trabalho propõe um novo design para a câmara semiaberta equipada com amostradores passivos para coletar uma pequena alíquota de amostra da atmosfera interna da câmara, oferecendo uma solução de baixo custo, altamente portátil e independente de eletricidade. A praticidade da construção e uso do dispositivo torna possível aumentar o número de medições e expandir as áreas de medição no campo. A coleta de gás emprega amostradores passivos que foram otimizados em trabalhos anteriores pelo grupo de pesquisa da Instituição onde foi realizado o projeto. O estudo foi projetado para determinar os fluxos de emissão de gases Nr (amônia e dióxido de nitrogênio) de solos, com potencial para avaliar outros gases, uma vez que a coleta do gás é baseada no princípio da difusão pela Lei de Fick.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse projeto foi avaliar os gases nitrogenados reativos (NO_2 e NH_3) emitidos do solo utilizando materiais e técnicas acessíveis de baixo custo. Para isso foram propostas as seguintes metas:

* Construir uma câmara semiaberta para coleta dos gases NO_2 e NH_3 emitidos pelo solo;

* Instalar amostradores passivos e coletar os gases emitidos na área da câmara;

* Determinar as concentrações dos gases em diferentes condições do solo e de clima.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1. Construção e validação da câmara semiaberta para coleta de NH_3 e NO_2 emitidos pelo solo

Os materiais e o design da câmara foram definidos em um projeto anterior pelo mesmo grupo de pesquisa, necessitando de pequenas adaptações. Dessa forma, iniciou-se a construção da câmara semiaberta com uma caixa plástica transparente (35,5 cm comprimento x 24,5 cm largura x 27,0 cm altura) com estrutura resistente. Dois orifícios de 2,0 cm cada foram abertos em cada face da caixa para permitir troca gasosa com a atmosfera externa (Figura 1a). Garrafas PET foram cortadas para formar cápsulas em formato de sino para então acomodar os amostradores passivos para coleta dos gases (Figura 1b). Essas cápsulas, contendo as tampas da garrafa, foram fixadas na parte superior da câmara como mostra a figura 1a.

Uma das grandes vantagens dessa câmara é a possibilidade de replicá-la e obter medidas em uma área grande fertilizada. Cada câmara pode acomodar cerca de 6 cápsulas contendo até 4 amostradores passivos (Figura 1c).

Figura 1 - a) câmaras semiabertas com uma cápsula fixada na parte superior instaladas para experimento teste; b) cápsula com uma tela na parte inferior para acomodar amostradores passivos; c) conjunto de cápsulas para obtenção de replicatas em uma câmara semiaberta.



a b c

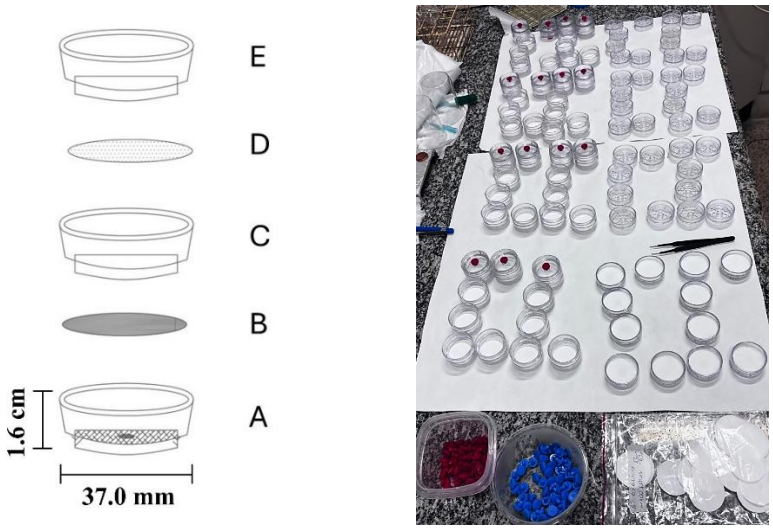
A validação da câmara foi feita utilizando um tubo de permeação como fonte contínua de concentração conhecida do gás de interesse dentro da câmara e areia devidamente lavada simulando uma superfície de solo livre de nitrogênio. Nesse primeiro momento as medidas foram feitas em laboratório. Posteriormente, a validação foi realizada também em ambiente aberto, no gramado do Instituto de Química de Araraquara para avaliar o efeito do ambiente como incidência solar e ventos na coleta dos gases.

Em todos os experimentos foi instalado um termo-higrômetro para registo da temperatura e da umidade dentro da câmara, que são utilizados para calcular a quantidade de gás coletado pelos amostradores.

1.2.Amostragem passiva dos gases NO_2 e NH_3

Os amostradores utilizados para coleta dos gases são constituídos de 4 peças cilíndricas (37 mm de diâmetro) de poliestireno adquiridas como monitores de ar da Millipore®. As peças foram montadas de forma a acomodar 1 filtro de celulose impregnado com solução absorvente para cada gás e um filtro de teflon para evitar coleta de partículas e proporcionar a difusão do gás para o filtro de celulose impregnado (Figura 2). Um conjunto de 3 coletores de cada gás e um coletor adicional (branco) foram instalados em cada cápsula acoplada à câmara.

Figura 2 - a) Componentes do amostrador passive: A = base; B = filtro de celulose; C = conector; D = membrana de PTFE; E = tampa; b) peças dos amostradores passivos em processo de montagem.



a b

Os amostradores baseiam-se na difusão gasosa controlada como base para a coleta de analitos. O processo é descrito pela expressão abaixo derivada da primeira lei de difusão de Fick.

$$C_A = q_A\, z/(D_A\, S\, t)$$

Onde, C_A é a concentração do gás A na atmosfera interna (mol cm-3); q_A é a quantidade de gás A (mol) coletada durante o tempo t (s); D_A é o coeficiente de difusão do gás A no ar ($cm^2\ s^{-1}$); e S é a área da seção transversal do amostrador.

Testes experimentais para adaptações da câmara in situ foram realizados no Instituto de Química de Araraquara, onde também foram realizados ensaios com fertilização manual aplicando-se diferentes tipos de fertilizantes.

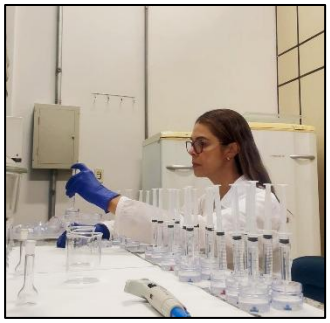
Após os devidos ajustes e verificação da resposta da câmara à aplicação de fertilizantes, um experimento foi realizado em um canavial no município de Gavião Peixoto.

1.3.Análise química e do fluxo de emissão dos gases NO_2 e NH_3

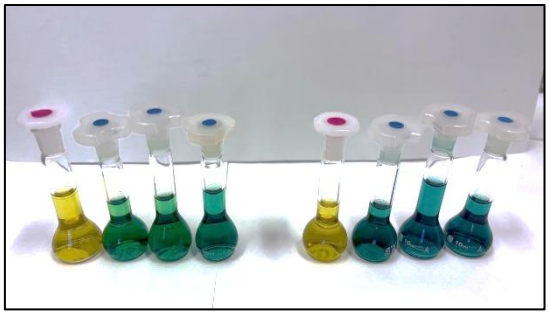
O material coletado nos filtros foi extraído com 5 mL de solução extratora de etanol 5% (v/v), no caso do amostrador para NO_2, e com 5 mL de água ultrapura, no caso do amostrador para NH_3. Para determinação de NO_2 o extrato foi analisado pelo método de Griess-Saltzman e para determinação de NH_3 o extrato será analisado pelo método de Berthelot modificado. As análises no espectrofotômetro foram realizadas nos comprimentos de onda 550nm e 660 nm para NO_2 e NH_3, respectivamente. Os filtros branco foram analisados da mesma forma que os filtros das amostras para descontar qualquer contaminação ou influência nos resultados das análises. A figura 3 mostra Imagens do procedimento de extração e preparo das amostras para análise no espectrofotômetro UV-Vis.

Figura 3 – Determinação de amônia e dióxido de nitrogênio em laboratório: a) extração das amostras e preparo dos extratos, b) amostras para leitura da absorbância no espectrofotômetro, c) equipamento espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 utilizado nas análises.

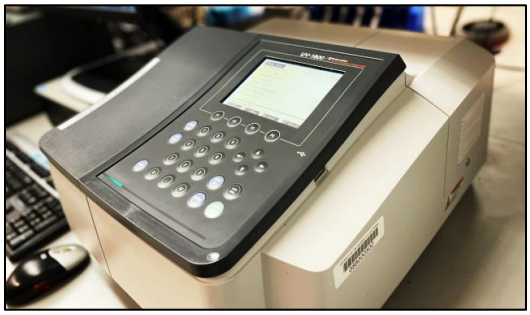
a)



b)



c)



Curvas analíticas foram elaboradas com reagentes padrão para cada analito e foram utilizadas para obter a concentração dos gases coletados. Os cálculos de concentração dos gases coletados foram baseados na difusão de cada gás do solo para o coletor pela lei de Fick. Em seguida, foram calculadas as quantidades de gás nitrogenado emitidas do solo em cada experimento, a partir da quantidade de fertilizante aplicado. Uma projeção foi ainda calculada para estimar o fluxo de emissão de nitrogênio por hectare.

4. RESULTADOS

Foram propostas 5 atividades principais para desenvolver o projeto. Todas foram cumpridas conforme descrito abaixo:

1 - Construção e validação de uma câmara semiaberta para coleta de gases: um total de 6 câmaras foram construídas com as características descritas no item "Materiais e Métodos". Cada câmara tinha capacidade para fixar 6 cápsulas, contendo até 4 amostradores passivos.

2- Testes de coleta dos gases emitidos pelo solo com amostradores passivos: coletas de NO_2 e NH_3 emitidos pelo solo foram realizadas com 2 tipos de fertilizante (ureia e NPK), em condições diferentes de umidade do solo (irrigado e não irrigado).

3 - Ajustes para melhor eficiência e coleta e testes em diferentes condições: após confirmação do bom funcionamento de todo o procedimento experimental, foram realizados ajustes na abertura de orifícios para ventilação das câmaras, para estabelecer o número de réplicas de amostras em cada câmara e para definir o tempo de coleta de

cada amostra em função da observação contínua do fluxo de emissão de NO_2 e NH_3 do solo. Três testes com duração de 30 dias de coleta foram realizados.

4 - Cálculos de fluxos de emissão dos gases analisados: os fluxos de emissão foram calculados após a definição da taxa de coleta dos amostradores passivos, uma vez que a quantidade de gás coletada corresponde a uma fração da quantidade de gás emitida pelo solo. Em seguida, os fluxos de emissão na porção do solo delimitada pela câmara foram extrapolados para áreas maiores, considerando a quantidade de fertilizante aplicada.

5 - Elaboração de relatórios e material para divulgação científica: após compilar os dados e ampla discussão dos resultados, foi elaborado um artigo científico e submetido para publicação ainda em fase de análise, e o trabalho foi apresentado na abertura da sessão coordenada da 48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 48ª RASBQ, realizada em Campinas de 8 a 11 de junho de 2025.

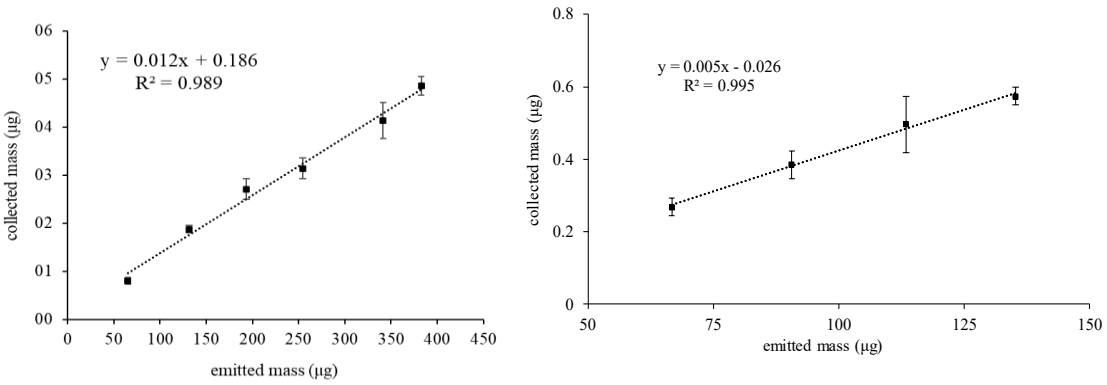
5. DISCUSSÃO

5.1. Construção e validação da câmara semiaberta para coleta de gases

Um dos resultados esperados era a construção e otimização da câmara semiaberta para coleta dos gases NO_2 e NH_3. O dispositivo foi construído com sucesso, utilizando materiais de baixo custo como caixas plásticas e telas de arame metálico adquiridas no comércio local, além de materiais recicláveis como garrafas pet de 2 litros. Sendo de material leve e portátil, sem precisar de energia ou qualquer tipo de cobertura, configurou-se um dispositivo possível de ser reutilizado várias vezes em grandes áreas e em regiões com pouca infraestrutura.

A validação da câmara mostrou uma relação linear entre a massa de cada gás coletada pelos amostradores passivos e a massa dos gases emitidos pelo tubo de permeação (Figura 4).

Figura 4 - Relação entre a quantidade de NH_3 (a) e de NO_2 (b) coletado pelos amostradores passivos e as respectivas quantidades dos gases emitidas pelos tubos de permeação em diferentes tempos de experimento. As barras representam os desvios-padrão entre as réplicas (n = 6)



a b

A partir das equações lineares apresentadas acima foi possível obter uma expressão para calcular a concentração de cada gás coletada pelo amostrador e a concentração de

cada gás dentro da câmara, para então relacionar esses dois valores para obter a fração do gás coletada pelo amostrador.

A coleta de forma representativa e com repetibilidade dos gases NO_2 e NH_3 foi outra meta alcançada. Utilizando os amostradores passivos instalados dentro da câmara para coletar uma fração dos gases emitidos pelo solo, foi possível abranger uma faixa ampla de concentração de cada gás. A fração coletada de NH_3 corresponde a 1,3% do total emitido pelo solo, enquanto para o NO_2 essa fração é de 0,4%.

A variação entre os valores de concentração obtidos nas réplicas dos amostradores passivos foi em torno de 5 %, indicando boa precisão das medidas. Isso foi possível já que as cápsulas de garrafas pet possibilitam instalar vários amostradores simultaneamente em uma mesma câmara

5.2. Testes de coleta dos gases emitidos pelo solo fertilizado com amostradores passivos

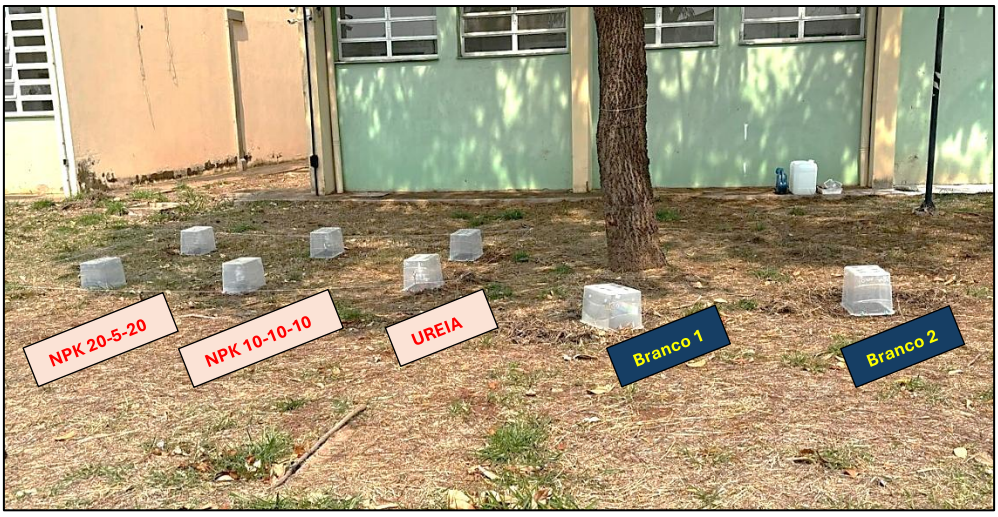
Os primeiros testes com aplicação de fertilizantes mostraram maior perda de nitrogênio utilizando ureia como fertilizante e com adubação superficial, em relação à incorporada ao solo cerca de 5-10 cm de profundidade (Figura 5) (Tabela 1). Contudo, os resultados obtidos para nitrogênio na forma de NO_2 foram muito inferiores aos obtidos para NH_3, muitas vezes ficando abaixo do limite de detecção do método, inviabilizando a continuação das análises para esse gás. Dessa forma, a partir desse experimento das coletas e análises foram feitas somente para NH_3.

Tabela 1 – Perda de nitrogênio na forma de amônia e fluxo de emissão em diferentes fertilizantes e formas de aplicação no solo.

	Surface-applied fertilizer		**Soil-incorporate fertilizer**	
Fertilizer	**N-NH_3 loss (%)**	**Emission flux (g N-NH_3/ha/day)**	**N-NH_3 loss (%)**	**Emission flux (g N-NH_3/ha/day)**
NPK	0.13	147	0.1×10^{-2}	0.66
UREA	0.30	334	4.1×10^{-2}	47

Um teste foi realizado durante 30 dias para verificar a influência da umidade do solo simulando eventos ocasionais de chuva de 10 mm e mantendo-se outra área sem o efeito da chuva. Os resultados mostraram maior correlação com a umidade na área fertilizada com ureia (r = 0,96) do que na área fertilizada com NPK (r = 0,55). Outro dado interessante é que a perda de N-NH_3 foi maior nesse caso nos primeiros dias na área fertilizada com ureia. Já na parte que recebeu NPK como fertilizante, a emissão de N-NH_3 do solo foi maior a partir do 15° dia de experimento. Esses dados mostram a influência da disponibilidade de água nos processos de volatilização do solo e como a composição do fertilizante deve ser observada também em relação às perdas de nutrientes para a cultura.

Figura 5 – Câmaras instaladas no Instituto de Química da UNESP para experimento teste com três tipos de fertilizantes e câmaras para análise do branco (sem fertilizante).



Por fim, um experimento chamado real foi executado durante 14 dias em uma plantação de cana-de-açúcar no município de Gavião Peixoto (cerca de 35 km de Araraquara). A fertilização foi feita manualmente e mecanicamente utilizando NH_4NO_3 na composição nitrogenada do NPK (20-5-20) e manualmente utilizando somente ureia (46% N) e NPK (10-10-10). A figura 6 ilustra alguns momentos desse experimento.

Foram utilizadas 3 câmaras para cada tipo de fertilização, contendo duas cápsulas de modo a obter 3 amostras e 1 branco cada uma. Duas câmaras controle ficaram instaladas a 230 m de distância do campo fertilizado em uma área não fertilizada. A época desse experimento foi durante a estação chuvosa (dezembro/2024) dispensando a simulação de chuva ou manutenção da umidade dentro da câmara.

Os resultados principais desse experimento foram: perda de 0,20% do nitrogênio aplicado na forma de amônia com aplicação manual de ureia; perda de 0,019% e de 0,04% para a fertilização manual com NPK. Da mesma forma, a emissão de nitrogênio do solo foi maior nos primeiros dias quando ureia foi usada como fertilizante, em relação à aplicação de NPK. A perda de N- NH_3 nas primeiras 24h após a fertilização foi de 0,13%, em relação ao fertilizante aplicado, correspondendo a 0,05 kg N-NH_3/ha/dia.

Figura 6 - Experimento de campo no canavial: a) instalação das câmaras com amostradores, b) disposição espacial das câmaras no canavial; c) fertilização mecanizada.



a



b



c

As vantagens desta câmara semiaberta são a facilidade de construção e transporte e a não necessidade de energia elétrica. Da mesma forma, os amostradores passivos oferecem simplicidade de montagem, transporte e operação em campo. Eles também são reutilizáveis e requerem apenas pequenas quantidades de reagentes. Essas características são altamente vantajosas para estudos de grandes áreas de cultivo, permitindo o mapeamento das emissões com base em um banco de dados substancial, sendo, consequentemente, mais representativos das emissões regionais.

Como referências base utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho citam-se abaixo:

Bouwman, A.F., Boumans, L.J.M., Batjes, N.H., 2002. Estimation of global NH3 volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. Global Biogeochem Cycles 16. https://doi.org/10.1029/2000gb001389

Breuninger, C., Oswald, R., Kesselmeier, J., Meixner, F.X., 2012. The dynamic chamber method: Trace gas exchange fluxes (NO, NO_2, O_3) between plants and the atmosphere in the laboratory and in the field. Atmos Meas Tech. https://doi.org/10.5194/amt-5-955-2012

Garcia, G., Allen, A.G., Cardoso, A.A., 2010. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. Journal of Environmental Monitoring 12, 1325–1329. https://doi.org/10.1039/b920254d

Jiang, Y., Deng, A., Bloszies, S., Huang, S., Zhang, W., 2017. Nonlinear response of soil ammonia emissions to fertilizer nitrogen. Biol Fertil Soils 53, 269–274. https://doi.org/10.1007/s00374-017-1175-3

Pavelka, M., Acosta, M., Kiese, R., Altimir, N., Brümmer, C., Crill, P., Darenova, E., Fuß, R., Gielen, B., Graf, A., Klemedtsson, L., Lohila, A., Longdoz, B., Lindroth, A., Nilsson, M., Jiménez, S.M., Merbold, L., Montagnani, L., Peichl, M., Pihlatie, M., Pumpanen, J., Ortiz, P.S., Silvennoinen, H., Skiba, U., Vestin, P., Weslien, P., Janous, D., Kutsch, W., 2018. Standardisation of chamber technique for CO_2, N_2O and CH_4 fluxes measurements from terrestrial ecosystems. Int Agrophys 32, 569–587. https://doi.org/10.1515/intag-2017-0045

Saltzman, B.E., 1954. Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac60096a025

Searle, P.L., 1984. The berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen: A review. Analyst 109, 549–568. https://doi.org/10.1039/AN9840900549