

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 19/07/2022.

CAROLINA GOMES DA ROCHA

Desenvolvimento, calibração e aplicação de novas metodologias analíticas para medidas das emissões de amônia e óxidos de nitrogênio provenientes do solo adubado

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Janaina Braga do Carmo

**Araraquara
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

R672d Rocha, Carolina Gomes da
Desenvolvimento, calibração e aplicação de novas metodologias analíticas para medidas das emissões de amônia e óxidos de nitrogênio provenientes do solo adubado / Carolina Gomes da Rocha. – Araraquara : [s.n.], 2021
185 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Arnaldo Alves Cardoso
Coorientador: Janaina Braga do Carmo

1. Ciclo do nitrogênio. 2. Amônia. 3. Óxidos de nitrogênio atmosférico. 4. Química atmosférica. 5. Cana-de-açúcar. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Desenvolvimento, calibração e aplicação de novas metodologias analíticas para medidas das emissões de amônia e óxidos de nitrogênio provenientes do solo adubado

AUTORA: CAROLINA GOMES DA ROCHA

ORIENTADOR: ARNALDO ALVES CARDOSO

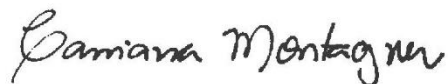
COORDENADORA: JANAINA BRAGA DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP – Araraquara



Profa. Dra. CASSIANA CAROLINA MONTAGNER (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNICAMP – Campinas

Cátia Vanessa Telo Gonçalves

Dra. CÁTIA GONÇALVES (Participação Virtual)

Department of Environment and Planning / Centre for Environmental and Marine Studies - University of Aveiro - Aveiro – PT

Késia S. Lourenço

Dra. KÉSIA SILVA LOURENÇO (Participação Virtual)

Seção de Fertilização do Solo e Nutrição de Plantas / Divisão de Solos - IAC – Campinas



Dr. EDUARDO MARIANO (Participação Virtual)

Centro de Energia Nuclear na Agricultura / Universidade de São Paulo - Piracicaba

Araraquara, 19 de julho de 2021

Instituto de Química - Câmpus de Araraquara -

Rua Prof. Francisco Degni, 55, 14800060, Araraquara - São Paulo
<http://www.iq.unesp.br/#/pos-graduacao/quimica-2/CNPJ:48.031.918/0027-63>.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Carolina Gomes da Rocha

Nascimento: 18/03/1988

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Limeira – SP

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Laboratório Química Ambiental e Espectroanalítica – Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica – Instituto de Química, UNESP

Rua Prof. Francisco Degni, nº 55, Araraquara – SP. CEP: 14800-060

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2016 – 2021: Doutorado em Química

Instituição: Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP)

Título do Projeto: Cultura da cana-de-açúcar como fonte de compostos de nitrogênio reativo e seu papel no ambiente

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Aves Cardoso

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Janaína Braga do Carmo

Bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (Processo nº. 2016/05706-7)

Conclusão: dezembro de 2020.

2012 – 2014: Mestrado em Química

Instituição: Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP)

Título do Projeto: Desenvolvimento de imunossensor impedimétrico para detecção do corante disperso Red 1

Orientador: Prof^a. Dr^a. Hideko Yamanaka

Coorientador: Dr. Antonio Aparecido Pupim Ferreira

Bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (Processo nº. 2011/15277-2)

Conclusão: setembro de 2014.

2007 – 2011: Licenciatura em Química

Instituição: Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP)

Conclusão: dezembro de 2011.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Professora Substituta contratada através de concurso público em caráter temporário no Departamento de Bioquímica e Microbiologia do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), campus de Rio Claro. Disciplina ministrada: Química Orgânica e Analítica. Carga horária semanal: 12h. Período: um semestre letivo, 2015.

ESTÁGIO DE PESQUISA NO EXTERIOR

Título do Projeto: Determination of deposition rates of organic nitrate compounds to soil and plant leaves using the dynamic chamber method

Instituição: Max-Planck Institute for Chemistry (MPIC), Mainz, Alemanha.

Orientador: Prof. Dr. Hartwig Harder

Bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (Processo nº. 2018/18831-0) e Max-Planck Institute for Chemistry (MPIC)

Período: de 01 de novembro de 2018 a 30 de novembro de 2019

Título do Projeto: Development of an electrochemical immunosensor for tumor marker (HER2) using graphite and gold screen-printed electrodes

Instituição: Università degli Studi di Firenze, Florença, Itália

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Giovanna Marrazza

Bolsa: 7th frame Program IRSES “Biomimetic sensors as new generation of biotechnological devices for food safety and quality monitoring – BIOMIMIC” - Marie Curie Actions,

International Research Staff Exchange Scheme (Grant Agreement number PIRSES-GA-2008-230849)

Período: de junho a setembro de 2012.

PROJETOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Título do Projeto: Biossensor à base de filme de tetraisopropóxido de titânio

Instituição: Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP)

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Hideko Yamanaka

Coorientadora: Carolina Venturini Uliana

Bolsa: Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica (PIBIC/CNPq)

Período: de agosto de 2008 a julho de 2010

Título do Projeto: Estudo da interação do pesticida clorpirifós com DNA utilizando espectroscopia UV-Vis

Instituição: Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP)

Orientadora: Dr. Gustavo Stoppa Garbellini

Bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (Processo nº. 2010/07527-6)

Período: de agosto de 2010 a dezembro de 2011

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Estágio-docência: Participação como estagiária na disciplina “Química Ambiental”, ministrada aos alunos do segundo ano do curso de Química (Bacharelado) – Integral.

Professor responsável pela disciplina: Arnaldo Alves Cardoso.

Período: agosto a dezembro de 2016.

Local: Instituto de Química de Araraquara.

Curso: Participação no XIV Curso Prático e Teórico de Interpretação de Análise de Solo e Manejo de Adubação em Cana-de-Açúcar.

Carga horária: 16 horas.

Período: 04 e 05 de dezembro de 2017.

Docente responsável: Prof. Dr. André Cesar Vitti.

Local: Ribeirão Preto, SP, Brasil.

Escola de Verão: Participação como colaboradora no minicurso “Gases reativos da atmosfera: fontes, reações atmosféricas e monitoramento”, oferecido na I Escola de Verão em Química, do Instituto de Química de Araraquara.

Período: 26 de fevereiro a 02 de março de 2018.

Local: Araraquara, SP, Brasil.

Representação Discente: Participação como representante discente no Conselho do Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Araraquara.

Período do mandato: outubro de 2017 a setembro de 2018.

Supervisão Científica: Participação como supervisora do aluno de iniciação científica Marcus Augusto dos Santos Catai.

Título do projeto: Desenvolvimento de metodologia para determinação colorimétrica dos níveis de H₂S em ar ambiente utilizando amostrador passivo.

Orientador: Arnaldo Alves Cardoso.

Período da supervisão: março de 2017 a fevereiro de 2018.

PRÊMIOS

2011: Melhor trabalho da divisão de química analítica apresentado na forma de pôster no 18º Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional Interior Paulista “Waldemar Saffioti” concedida pela Sociedade Brasileira de Química-IPWS, São José do Rio Preto, 2011.

Título do trabalho: “Avaliação espectrofotométrica da interação dos pesticidas acefato e carbaril com ds-DNA de calf-thymus”.

Autores: Carolina G. da Rocha, Gustavo S. Garbellini e Hideko Yamanaka.

2010: Menção Honrosa recebida pela Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" pelo trabalho apresentado na 2ª fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, classificado entre os 10 melhores trabalhos da área de exatas, Marília, 2010.

Título do trabalho: “Desenvolvimento de biossensor amperométrico para detecção do ácido 5-aminossalicílico”

Autores: Carolina G. Rocha, Carolina V. Uliana e Hideo Yamanaka.

2010: Menção Honrosa recebida pela Pró Reitoria de Pesquisa da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" pelo trabalho apresentado na 1ª fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, classificado entre os 10 melhores trabalhos apresentados no Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 2010.

Título do trabalho: “Desenvolvimento de biossensor amperométrico para detecção do ácido 5-aminossalicílico”

Autores: Carolina G. Rocha, Carolina V. Uliana e Hideo Yamanaka.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

ROCHA, C. G.; ULIANA, C. V.; YAMANAKA, H. On the use of a TiO₂ sol-gel for horseradish peroxidase enzyme immobilization for development of an amperometric biosensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 6, p. 1213-1221, 2021. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210022>

ROCHA, C. G.; CARDOSO, A. A. Gases de nitrogênio reativo como precursores do aerossol atmosférico: reações de formação, processos de crescimento e implicações ambientais. **Química Nova**, v. 44, n. 4, p. 460-472, 2021. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170692>

GOMES DA ROCHA, CAROLINA; PUPIM FERREIRA, ANTONIO APARECIDO; YAMANAKA, HIDEKO. A label-free impedimetric immunosensor for detection of the textile azo dye Disperse Red 1 in treated water. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 236, p. 52-59, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.040>

YANG, JING; GOMES DA ROCHA, CAROLINA; WANG, SHENGFU; PUPIM FERREIRA, ANTONIO APARECIDO ; YAMANAKA, HIDEKO. A label-free impedimetric immunosensor for direct determination of the textile dye Disperse Orange 1. **Talanta** (Oxford), v. 142, p. 183-189, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.042>

RAVALLI, ANDREA; DA ROCHA, CAROLINA GOMES; YAMANAKA, HIDEKO; MARRAZZA, GIOVANNA. A label-free electrochemical affisensor for cancer marker detection: The case of HER2. **Bioelectrochemistry** (Amsterdam), v. 106, p. 268-275, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2015.07.010>

Capítulo de livro publicados

ROCHA, C. G.; ULIANA, C. V.; HUDARI, F. F.; ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Eletroanálise de corantes In: Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016, p. 159-177. ISBN 978-85-7983-780-7.

Trabalhos apresentados em congressos

ROCHA, C. G.; CARMO, J. B. e CARDOSO, A. A. Evaluation of ammonia fluxes at the soil-air interface using semi-open chamber and passive sampler: an approach based on the ammonia gas diffusion". *European Geosciences Union - General Assembly 2019 (EGU 2019)*, Viena, Áustria, 2019.

ROCHA, C. G.; CARMO, J. B. e CARDOSO, A. A. Development, optimization and application of passive samplers for measurements of NH₃ and NO₂ concentrations emitted from fertilized soils. *International Conference on Environment and Food Monitoring (ISEAC-40)*, Santiago de Compostela, Espanha, 2018.

ROCHA, C. G.; CARMO, J. B. e CARDOSO, A. A. Development of passive samplers for measurements of NH₃ and NO₂ concentrations emitted from fertilized soils of sugarcane crops. *Brazilian Bioenergy Science and Technology Conference (BBEST)*, Campos do Jordão, Brasil, 2017.

ROCHA, C. G.; CARMO, J. B. e CARDOSO, A. A. "Utilização de amostradores passivos para medidas das emissões de NH₃ e NO₂ provenientes de solos fertilizados". *VIII Encontro Nacional de Química Ambiental (ENQAmb)*, Curitiba, Brasil, 2017.

ROCHA, C. G.; FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Label-free immunosensor for detection of textile azo dye Disperse Red 1. *International Congress on Biomaterials & Biosensors (BIOMATSEN2015)*, Turquia, 2015.

ROCHA, C. G.; FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Avaliação de diferentes rotas de imobilização de anticorpos no desenvolvimento de imunossensor impedimétrico para detecção do corante Disperso Red 1. *17º Encontro Nacional de Química Analítica (17º ENQA)*, Belo Horizonte, Brasil, 2013.

ROCHA, C. G.; GARBELLINI, G. S.; YAMANAKA, H. Avaliação espectrofotométrica da interação dos pesticidas acefato e carbaril com ds-DNA de calf-thymus. *18º Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional Interior Paulista "Waldemar Saffioti"*, São José do Rio Preto, 2011.

ROCHA, C. G.; GARBELLINI, G. S.; YAMANAKA, H. Estudo da interação de pesticidas organofosforados com DNA utilizando espectroscopia UV-Vis. *XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, São Pedro, Brasil, 2011.

ROCHA, C. G.; ULIANA, C. V. YAMANAKA, H. Desenvolvimento de biossensor amperométrico para detecção do ácido 5-aminossalicílico. *XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, Marília, Brasil, 2010.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso por ter me apresentado essa linha de pesquisa tão bonita e complexa que é a Química Ambiental com ênfase em Química Atmosférica; por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e confiado em mim para realizar um trabalho de doutorado, mesmo eu não tendo experiência anterior nessa área de pesquisa; pela imensa paciência em nossas frequentes discussões científicas; pela sua disposição e ânimo constantes durante o desenvolvimento do trabalho; por ter sempre me incentivado a buscar as melhores oportunidades e por ter feito tudo o que estivesse ao seu alcance para me ajudar a conseguir. Agradeço também à Prof^a. Dr^a. Janaina Braga do Carmo pela coorientação, apoio, trocas de ideia e simpatia.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por me conceder a bolsa de doutorado (Proc. FAPESP 2016/05706-7) e a bolsa de estágio de pesquisa no exterior (Proc. FAPESP 2018/18831-0), sem as quais esse projeto não poderia ser desenvolvido.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida nos primeiros meses do trabalho (Proc. CNPq n. 140685/2016-2) e à Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPG) da UNESP em convênio com a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro concedido para realização do trabalho de campo (Convênio PROAP/SINCONV n. 817737/2015 – Edital n. 001/2016 PROPG).

Agradeço ao Diretor do Depto. de Química Atmosférica do Max-Planck Institute for Chemistry (MPIC, Mainz, Alemanha) Dr. Jos Lelieveld e ao Líder do Grupo de Pesquisa em Medidas de Radicais Atmosféricos Dr. Hartwig Harder (Supervisor do exterior) por aceitarem me receber para o estágio de pesquisa no exterior e por aprovarem o financiamento da extensão do meu período de estágio junto ao MPIC. Ao Dr. Mathias Sörgel, pela valiosa coorientação e suporte durante todo o processo (desde a elaboração do projeto de pesquisa até a discussão dos resultados). Ao Dr. Anywhere Tsokankunku por todo o suporte experimental, ensinamentos compartilhados e treinamentos ministrados. À Bettina Krüger, Astrid Kaltenbach e Sonja Runk por toda ajuda com as documentações e burocracias na Alemanha. A todos os membros do Grupo de Pesquisa em Medidas de Radicais Atmosféricos que me receberam tão bem e me auxiliaram direta ou indiretamente, em especial aos engenheiros Dieter Scharffe e Markus Rudolf. Aos bons amigos que fiz na Alemanha, por tornarem o período do estágio ainda mais

especial (Bruna Holanda, Karine Chevalier, Cybelli Barbosa, Anywhere Tsokankunku, Marco Franco, Felix e Övid Krüger) – *vielen Dank!*

Agradeço aos alunos de pós-graduação e pós-docs que passaram pelo Laboratório de Química Ambiental e Espectrometria do Instituto de Química durante o período do meu doutorado, em especial à Michele de Souza, Karen Francisco, Juliano Passaretti e João Flávio Petrucci; por todo companheirismo, discussões científicas e troca de ideias.

Agradeço ao Instituto de Química, pela estrutura de trabalho que proporciona aos alunos de pós-graduação e por todos os servidores que me auxiliaram em algum momento do trabalho; agradeço também ao pessoal da Seção de Conservação e Manutenção da Faculdade de Ciências e Letras do Campus de Araraquara, em especial ao servidor Macsuel de Oliveira, por sempre tão prontamente nos auxiliar no preparo do solo para realização de experimentos.

Agradeço imensamente ao Sr. Marcelo, por não só nos autorizar a realizar as campanhas de amostragem dos gases na plantação de cana-de-açúcar e coletas de solo em sua propriedade, como também por concordar em não aplicar o fertilizante nas áreas que solicitamos.

Agradeço ao Dr. Josiel José da Silva, meu companheiro, pelo suporte e incentivo incansáveis, e além disso, pela sua inestimável ajuda na execução do trabalho de campo; por me ajudar a desatolar o carro da lama durante a campanha de amostragem na plantação, por abrir caminhos com facão para coleta de solo, pelas inúmeras discussões científicas que tivemos a respeito do trabalho e, acima de tudo, por seu amor, carinho e companheirismo. Sua contribuição foi fundamental para a concretização do trabalho. Muito obrigada!

Agradeço aos meus amigos (família araraquarense do coração): Juliana Brito, Miguel Lelo, Higor Oliveira, Elaine Muniz, Carolina Biasetto, Vinicius Paschoalini, Marcos Foguel e Rafael Pupin. Agradeço pelo companheirismo, apoio, amizade, paciência e ajuda especializada nas inúmeras prévias solicitadas por mim. À segunda geração, Murilo, Pietro e Sofia, por alegrarem meus dias.

Agradeço, por fim, à minha família: Genivaldo, Márcia, Renan, Ana, Davi, Marina, Bruno, Billy e Aladin. Muito obrigada pelo amor, compreensão (mesmo nas divergências) e apoio (sempre e apesar de qualquer coisa). *Mana, muito obrigada por ser minha melhor amiga!*

EPÍGRAFE

No mundo há muitas armadilhas
e o que é armadilha pode ser refúgio
e o que é refúgio pode ser armadilha

No mundo há muitas armadilhas
e muitas bocas a te dizer
que a vida é pouca
que a vida é louca
E por que não a Bomba? te perguntam.
Por que não a Bomba para
acabar com tudo, já
que a vida é louca?

Contudo, olhas o teu filho,
o bichinho que não sabe
que afoito se entranha
à vida e quer
a vida
e busca o sol, a bola, fascinado vê
o avião e indaga e indaga

A vida é pouca
a vida é louca
mas não há senão ela.
E não te mataste, essa é a verdade

Estás preso à vida como numa jaula.
Estamos todos presos
nesta jaula que Gagárin foi o primeiro
a ver de fora e nos dizer: é azul.
E já o sabíamos, tanto
que não te mataste e

não vais te matar
e aguentarás até o fim

O certo é que nesta jaula há os que têm
e os que não têm
há os que têm tanto que sozinhos
poderiam alimentar a cidade
e os que não têm nem para o almoço de hoje

A estrela mente
o mar sofisma. De fato,
o homem está preso à vida e precisa viver
o homem tem fome
e precisa comer
o homem tem filhos
e precisa criá-los
Há muitas armadilhas no mundo e
é preciso quebrá-las.

Ferreira Gullar

RESUMO

A agricultura moderna é a fonte antrópica dominante na criação e emissão de compostos de nitrogênio reativo (N_r) para o ambiente. Uma vez aplicado nas lavouras, parte do nitrogênio (N) contido nos fertilizantes é perdido para o ambiente, não só por lixiviação, mas também pela formação de compostos voláteis no solo. A amônia (NH_3) e o óxido nítrico (NO) são exemplos de poluentes gasosos provenientes de atividades agrícolas. Na atmosfera, NH_3 atua primordialmente na neutralização de compostos ácidos, o que leva à formação de aerossol atmosférico secundário, pertencente à fração mais fina do material particulado. NO, por sua vez, é rapidamente oxidado à dióxido de nitrogênio (NO_2) por meio de reações com ozônio ou outros compostos oxidantes atmosféricos, e subsequentemente à ácido nítrico (HNO_3) ou à nitratos orgânicos. Na atmosfera, esses gases e seus produtos de transformação podem ser transportados pelo vento, sofrerem outras reações químicas e/ou serem depositados de volta à superfície terrestre. O aumento excessivo destes poluentes no ambiente leva a efeitos deletérios à saúde humana e contribui para a degradação de ecossistemas em escala regional. Assim, a quantificação dessas emissões provenientes da agricultura torna-se crítica, não só para a compreensão da contribuição dessa fonte e seus efeitos para o ambiente, como também para avaliação de estratégias de mitigação e melhoria da eficiência do uso do N. Dessa forma, o presente trabalho aborda o desenvolvimento, otimização e calibração de uma metodologia analítica simples e de baixo-custo para realização de medidas das emissões de NH_3 e NO/ NO_2 a partir do solo utilizando amostradores passivos associados à uma câmara semi-aberta. Os amostradores passivos foram construídos a partir de monitores comerciais utilizando filtros impregnados com solução reagente específica para coleta dos gases de interesse. Os amostradores passivos foram acoplados a uma câmara semi-aberta, cuja etapa de calibração permitiu estabelecer a fração de massa presente na atmosfera da câmara em um determinado tempo, permitindo assim, estimar a quantidade total emitida pela porção de solo delimitada pela câmara em uma determinada amostragem. A metodologia proposta aqui foi aplicada em cultura de cana-de-açúcar durante um ciclo de cultivo e permitiu estabelecer as emissões acumuladas no período. Estudos adicionais, tanto em campo como em laboratório, possibilitaram verificar como diferentes práticas de manejo, condições ambientais e propriedades do solo contribuem para os processos de emissão destes compostos para a atmosfera.

Palavras-chave: ciclo do nitrogênio; nitrogênio reativo; fertilizantes nitrogenados; amostradores passivos; cana-de-açúcar.

ABSTRACT

Modern agriculture is the dominant anthropogenic source in the creation and emission of reactive nitrogen (N_r) compounds to the environment. Once applied to the crops, part of the nitrogen (N) contained in fertilizers is lost to the environment, not only through leaching, but also through the formation of volatile compounds in the soil. Ammonia (NH_3) and nitric oxide (NO) are examples of gaseous pollutants from agricultural activities. In the atmosphere, NH_3 acts primarily in the neutralization of acidic compounds, which leads to the formation of secondary atmospheric aerosol, which belongs to the fine fraction of the particulate matter. NO, in turn, is rapidly oxidized to nitrogen dioxide (NO_2) through reactions with ozone or other atmospheric oxidizing compounds, and subsequently to nitric acid (HNO_3) or organic nitrates. In the atmosphere, these gases and their transformation products can be transported by wind, undergo other chemical reactions and/or be deposited back to the Earth's surface. The excessive increase of these pollutants in the environment leads to harmful effects on human health and contributes to the degradation of ecosystems on a regional scale. Thus, the quantification of these emissions from agriculture becomes critical, not only for understanding the contribution of this source and its effects on the environment, but also for evaluating mitigation strategies and improving the N use efficiency. In this way, the present study addresses the development, optimization and calibration of a simple and low-cost analytical methodology for measuring the emission of NH_3 and NO/ NO_2 from the soil using passive samplers associated with a semi-open chamber. Passive samplers were built from commercial monitors using filters impregnated with a specific reagent solution to collect the gases of interest. The passive samplers were coupled to a semi-open chamber, whose calibration step allowed to establish the mass fraction present in the chamber's atmosphere at a given time, thus allowing the estimation of the total amount emitted by the soil portion delimited by the chamber in a given sampling. The proposed methodology was applied to sugarcane crops during a complete cycle and the accumulated emissions in the period were determined. Additional studies, both in the field and in the laboratory, made it possible to verify how different management practices, environmental conditions and soil properties contribute to the emission processes of these compounds to the atmosphere.

Keywords: nitrogen cycle; reactive nitrogen; nitrogen fertilizers; passive samplers; sugarcane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da cascata de nitrogênio demonstrando como os efeitos de um único átomo de Nr se amplificam no tempo e espaço.	29
Figura 2. Reações de interconversão dos óxidos de nitrogênio NO e NO ₂ e os produtos finais resultantes dos processos de remoção do NO _x atmosférico.	41
Figura 3. Principais reações de interconversão das espécies de nitrogênio reativo no solo e posterior emissão dos gases resultantes.....	42
Figura 4. Perfil de absorção de massa de analito em função do tempo em dispositivos de amostragem passiva.	48
Figura 5. Perfil de concentração ideal de um analito presente no ar sendo coletado por um amostrador passivo funcionando na região cinética do regime de acumulação.	50
Figura 6. Peças que compõem o monitor comercial utilizado para construção dos amostradores passivos para NO ₂ e NH ₃ . Da esquerda para a direita: base, junção, tampa e plugues.....	54
Figura 7. Conjunto de amostradores passivos utilizado para determinação da concentração dos gases de NH ₃ e NO ₂ : 3 com plugues azuis para identificar as medidas em triplicata e 1 com plugue vermelho para identificar o branco de campo.	55
Figura 8. Conjunto de amostradores passivos acondicionados em garrafa PET e instalados no local de amostragem. Destaque à direita para o branco de campo que permanece fechado durante a amostragem.	55
Figura 9. Reação colorimétrica para determinação de NO ₂ : em presença de íons nitrito, o Reagente de Griess Saltzman reage para formar um corante azo vermelho-violeta de $\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$	56
Figura 10. Reação colorimétrica para determinação de NH ₃ : íons amônio reagem com os íons hipoclorito e salicilato em meio alcalino para formar um composto indofenol verde-azulado de $\lambda_{\text{máx}} = 660 \text{ nm}$	57
Figura 11. Curva analítica para o NO ₂ no intervalo de 0,3 a 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As barras de erro indicam o desvio-padrão entre as replicatas ($n = 3$).	58
Figura 12. Espectros das soluções de NaNO ₂ utilizadas para construção da curva analítica para calibração do NO ₂ no intervalo de concentração de 0,3-30 $\mu\text{mol L}^{-1}$, após 20 minutos da adição do Reagente de Griess-Saltzman. Inset: Ampliação da região correspondente às menores concentrações.	59
Figura 13. A. Valores médios de absorbância apresentados pelos 3 conjuntos (A, B e C) separadamente ($n=3$) e B. Valores médios de absorbância obtidos por todos os conjuntos (AM) ($n = 9$) em comparação com o sinal obtido pelos brancos de campo (BC) após 24 horas de amostragem outdoor.	62
Figura 14. Variação da concentração de NO ₂ (ppb) obtida por diferentes conjuntos de amostradores passivos analisados após diferentes tempos de armazenamento.	64
Figura 15. Variação do sinal obtido com o amostrador passivo para NO ₂ a partir da adição de diferentes composições de solução coletora (A-F) sobre a superfície sorvente.....	66
Figura 16. Variação do sinal obtido com o amostrador passivo para NO ₂ a partir da adição de diferentes volumes de solução coletora sobre a superfície sorvente.	68
Figura 17. Variação do sinal após diferentes tempos do início da reação colorimétrica na ausência e presença de luz ($n=3$).	72
Figura 18. Média das absorbâncias obtidas após extração do material coletado pelos filtros de celulose com solução 5% (v/v) de metanol e etanol ($n=6$).	73

Figura 19. Curva analítica para calibração da NH_3 . As barras de erro indicam o desvio padrão entre as replicatas ($n = 3$).....	75
Figura 20. Espectros das soluções de NH_4Cl no intervalo de concentração de 1,0-30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ após 50 minutos da adição das soluções de salicilato de sódio, nitroprussiato de sódio e hipoclorito de sódio (Reação de Berthelot modificada), utilizadas para construção da curva analítica para calibração da NH_3	76
Figura 21. Variação da concentração de NH_3 (ppb) obtida por diferentes conjuntos de amostradores passivos analisados após diferentes tempos de armazenamento.	80
Figura 22. Variação do sinal analítico a partir da utilização de diferentes concentrações de salicilato de sódio no meio reacional contendo 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_4Cl ($n = 3$).	82
Figura 23. Variação do sinal analítico a partir da utilização de diferentes concentrações de nitroprussiato de sódio no meio reacional contendo 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_4Cl ($n = 3$).	83
Figura 24. Variação do sinal analítico a partir da utilização de diferentes concentrações de hipoclorito de sódio no meio reacional contendo 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_4Cl ($n = 3$).	84
Figura 25. Variação do sinal após diferentes tempos do início da reação colorimétrica na ausência e presença de luz ($n=3$).	86
Figura 26. Fotografias da etapa de fixação dos porta-amostradores no fundo das caixas plásticas, que serviram como estrutura da câmara.	92
Figura 27. Imagem por satélite da área onde o estudo piloto foi realizado (Estação Meteorológica da UNESP, campus de Araraquara).	94
Figura 28. Fotografias do estudo piloto. Da esquerda para a direita: visão geral da área experimental durante a amostragem e amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta instalada sobre o solo.	95
Figura 29. Concentrações de NO_2 determinadas utilizando os amostradores passivos nos diferentes tratamentos do estudo piloto (solo seco e úmido, sem e com aplicação de fertilizante).	96
Figura 30. Concentrações de NH_3 determinadas utilizando os amostradores passivos nos diferentes tratamentos do estudo piloto (solo seco e úmido, sem e com aplicação de fertilizante). As concentrações apresentadas referentes às parcelas fertilizadas são correspondentes à solução diluída das amostras. .	97
Figura 31. Câmara semi-aberta instalada sobre uma porção de areia. O tubo de permeação foi posicionado ao centro da câmara e o ventilador, ao fundo da caixa, próximo aos amostradores passivos. O termo-higrômetro permaneceu dentro da câmara durante a amostragem.	99
Figura 32. Massa de amônia coletada pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem empregados na etapa de calibração da câmara semi-aberta. As barras verticais representam o desvio-padrão entre as replicatas.	100
Figura 33. Coloração apresentada pelas soluções oriundas da extração do material contido nos filtros dos amostradores passivos após exposição à diferentes tempos de amostragem utilizados para calibração da câmara semi-aberta.	101
Figura 34. Massa média de amônia (em μg) coletada pelo amostrador passivo <i>versus</i> massa total de amônia emitida pelo tubo de permeação nos diferentes tempos de amostragem. As barras verticais representam o desvio-padrão entre as replicatas.	103
Figura 35. Massa de dióxido de nitrogênio coletada pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem empregados na etapa de calibração da câmara semi-aberta. As barras verticais representam o desvio-padrão entre as replicatas.	104
Figura 36. Coloração apresentada pelas soluções oriundas da extração do material contido nos filtros dos amostradores passivos após exposição à diferentes tempos de amostragem utilizados para calibração da câmara semi-aberta.	104

Figura 37. Massa média de dióxido de nitrogênio (em µg) coletada pelo amostrador passivo <i>versus</i> massa total de dióxido de nitrogênio emitida pelo tubo de permeação nos diferentes tempos de amostragem. As barras verticais representam o desvio-padrão entre as replicatas.	105
Figura 38. Aparato empregado na etapa de calibração da câmara semi-aberta instalado ao ar livre para avaliação da influência do transporte convectivo.....	107
Figura 39. Intensidade de coloração apresentada pelas soluções após extração do material coletado nos filtros dos amostradores passivos e realização da Reação de Berthelot modificada.	111
Figura 40. Massa de NH ₃ coletada pelo amostrador em função da quantidade de N aplicado.	112
Figura 41. Fluxo de emissão de N-NH ₃ obtido nos tratamentos que receberam diferentes dosagens de N sobre o solo nas primeiras 24 horas da aplicação.	113
Figura 42. Fluxo de emissão de N-NH ₃ nos diferentes tempos de amostragem avaliados.	115
Figura 43. Câmaras semi-abertas acopladas aos amostradores passivos para NH ₃ e NO ₂ instaladas na região experimental do estudo.....	116
Figura 44. Dados de temperatura e umidade relativa do ar registrados no período do estudo.....	117
Figura 45. Fluxos de emissão de N-NH ₃ nos tratamentos que receberam diferentes fontes de fertilizante nitrogenado aplicado no solo por dois métodos nos primeiros 13 dias da aplicação (<i>n</i> = 3), onde C, UC, UR e SA representam o controle, ureia convencional, ureia revestida e sulfato de amônio, respectivamente; o complemento S indica aplicação em superfície e I por incorporação.	118
Figura 46. Fluxos de emissão de N-NH ₃ apresentado pelos diferentes tratamentos ao longo dos 38 dias de monitoramento, onde C, UC, UR e SA representam o controle, ureia convencional, ureia revestida e sulfato de amônio, respectivamente; o complemento S indica aplicação em superfície e I por incorporação.	119
Figura 47. Perdas acumuladas de N-NH ₃ apresentado pelos diferentes tratamentos ao longo dos 38 dias de monitoramento.....	122
Figura 48. Fluxos de emissão de N-NO apresentado pelos diferentes tratamentos ao longo dos 38 dias de monitoramento.....	124
Figura 49. Perdas acumuladas de N-NO apresentado pelos diferentes tratamentos ao longo dos 38 dias de monitoramento.....	126
Figura 50. Imagem por satélite da área onde a campanha de coleta em plantação de cana-de-açúcar foi realizada (Sítio Colorado, município de Gavião Peixoto, 21°48'35.1"S 48°26'38.7"W).	127
Figura 51. Fotografias da campanha de coleta em plantação de cana-de-açúcar. Acima e à esquerda: Visão geral da área do canavial; acima à direita: momento da aplicação do fertilizante nitrogenado; abaixo e à esquerda: momento da instalação das câmaras; abaixo e à direita: experimento instalado.	128
Figura 52. A. Fluxos de emissão de N-NH ₃ referentes à parcela controle (sem fertilizante) e à parcela fertilizada com ureia revestida à 80 kg N ha ⁻¹ aplicada em superfície em lavoura de cana-de-açúcar. B. Temperatura média e precipitação diária registrados no período do estudo.	129
Figura 53. Emissão acumulada de N-NH ₃ referentes à parcela controle (sem fertilizante) e à parcela fertilizada com ureia revestida à 80 kg N ha ⁻¹ aplicada em superfície em lavoura de cana-de-açúcar.	131
Figura 54. Sistema de câmara dinâmica construído para medida dos fluxos de NO _x em amostras de solo.	138
Figura 55. Imagem de satélite da região onde as amostras de solo foram coletadas. Os números indicam os sítios de coleta, sendo 1 referente à plantação de cana-de-açúcar e 2, à mata preservada.....	141
Figura 56. Diagrama esquemático do sistema de câmara dinâmica utilizado para medidas dos fluxos de NO _x em amostras de solo.....	142

Figura 57. Decaimento da eficiência de conversão dos conversores fotolíticos ao longo do tempo.	145
Figura 58. A. Variação do sinal medido no CLD a partir da aplicação de diferentes concentrações de NO (0,45 – 8,63 ppb) geradas pelo calibrador do GANDALF. B. Curva analítica para NO; as barras de erro rerepresentam o desvio-padrão entre as replicatas (n = 30).	146
Figura 59. A. Variação do sinal medido em GANDALF a partir da aplicação de diferentes concentrações de NO ₂ (0,45 – 8,63 ppb) geradas pelo calibrador do GANDALF. B. Curva analítica para NO ₂ ; as barras de erro rerepresentam o desvio-padrão entre as replicatas (n = 500).	148
Figura 60. Variação do sinal medido no CLD a partir da aplicação de diferentes concentrações de NO ₂ (0,45 – 8,63 ppb) geradas pelo calibrador do GANDALF.	149
Figura 61. Decaimento da massa do tubo de permeação de NO ₂ utilizado para caracterização do sistema de câmara dinâmica.	150
Figura 62. Variação da pressão interna da câmara em diferentes vazões de purga.	151
Figura 63. <i>Overflow</i> da câmara em diferentes vazões de purga no sistema da câmara dinâmica.	151
Figura 64. Variação do sinal de NO e NO ₂ medido pelo CLD a partir da aplicação de diferentes vazões de purga (9 – 17 SLM) para a câmara contendo o tubo de permeação de NO ₂ , à 30°C.	153
Figura 65. Correlação entre as concentrações de NO ₂ medidas pelo CLD e GANDALF utilizando A. calibrador do GANDALF para gerar as concentrações de NO ₂ (0,15 ppb O ₃) e B. tubo de permeação de NO ₂ em diferentes vazões de purga (9 – 13 SLM), na ausência de O ₃ .	154
Figura 66. Aparato utilizado para determinação da Capacidade de Retenção de Água (CRA) das amostras de solo.	156
Figura 67. Variação da concentração de A. NO e NO ₂ e B. CO ₂ e H ₂ O durante a secagem da amostra de solo proveniente da mata preservada, previamente umedecida até a CRA.	157
Figura 68. Variação da concentração de A. NO e NO ₂ e B. CO ₂ e H ₂ O antes e após a inserção de uma lâmina d'água na câmara.	158
Figura 69. Fluxo de N-NO em função do teor de água no solo (TAS) na amostra de solo proveniente da A. mata preservada e B. plantação de cana-de-açúcar.	159
Figura 70. Fluxo de N-NO em função do teor de água no solo (TAS) na amostra de solo proveniente da plantação de cana-de-açúcar que recebeu fertilização nitrogenada a uma dosagem de 150 kg N ha ⁻¹ .	161
Figura 71. Modelo esquemático de resistências totais utilizado para descrever a transferência de gases traço entre o ar ambiente e o sistema solo-vegetação em condições ambientais inalteradas (esquerda) e a partir da aplicação de uma câmara dinâmica (direita).	163
Figura 72. Fluxos de deposição de NO ₂ em carvão ativado. Os cálculos foram feitos a partir dos dados de concentração de NO ₂ medidos por A. CLD (n = 20) e B. GANDALF (n = 200) na saída da câmara (C _o).	164
Figura 73. Fluxos de deposição de NO ₂ versus a concentração medida na saída da câmara (C _o) para a amostra de solo proveniente da mata preservada (círculos pretos) e da plantação de cana-de-açúcar (quadrados vermelhos), obtidos a partir das medidas feitas por A. CLD (n = 30) e B. GANDALF (n = 200).	166
Figura 74. Processos de emissão e deposição dos gases NH ₃ , NO e NO ₂ e os produtos de transformação dessas espécies na atmosfera; os principais impactos causados pelo excesso dessas espécies em diferentes ecossistemas também estão evidenciados.	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de trabalhos científicos publicados nos últimos anos empregando a técnica de amostragem passiva.	47
Tabela 2. Dados de absorvância, médias e desvios-padrão das soluções utilizadas para construção da curva analítica para calibração do NO ₂	60
Tabela 3. Resultado das análises de 3 conjuntos de amostradores passivos para NO ₂ instalados <i>outdoor</i> pelo período de amostragem de 24 horas.	60
Tabela 4. Concentrações obtidas a partir de diferentes conjuntos de amostradores passivos para NO ₂ no estudo da repetibilidade.....	63
Tabela 5. Datas das análises e respectivo tempo pelo qual o amostrador ficou armazenado após etapa de amostragem.	64
Tabela 6. Composição da solução coletora adicionada sobre o filtro de celulose, absorvâncias médias e desvios-padrão obtidos em cada condição (n=3).	66
Tabela 7. Absorvâncias médias e desvios-padrão obtidos a partir da adição de diferentes volumes de solução coletora sobre o material sorvente (n=3).....	67
Tabela 8. Coeficientes de difusão dos gases O ₃ , NO, NO ₂ e NH ₃ à 25°C e respectivo tempo de residência dentro do amostrador passivo.....	71
Tabela 9. Absorvâncias médias apresentadas por soluções de mesma concentração do analito após diferentes tempos de reação, na presença e ausência de luz (n=3).....	72
Tabela 10. Dados de absorvância, médias e desvios-padrão das soluções utilizadas para construção da curva analítica para calibração da NH ₃	76
Tabela 11. Resultado das análises dos 3 conjuntos de amostradores passivos para NH ₃ instalados <i>outdoor</i> pelo período de amostragem de 24 horas.....	77
Tabela 12. Concentrações obtidas a partir de diferentes conjuntos de amostradores passivos para NH ₃ no estudo da repetibilidade.....	78
Tabela 13. Datas das análises e respectivo tempo pelo qual o amostrador ficou armazenado após etapa de amostragem.	79
Tabela 14. Concentrações obtidas a partir de diferentes conjuntos de amostradores passivos para NH ₃ no estudo do tempo de armazenamento.	81
Tabela 15. Concentrações de salicilato de sódio presentes no meio reacional, absorvâncias médias e desvios-padrão obtidos em cada condição (n = 3) na presença de 15 µmol L ⁻¹ de NH ₄ Cl.	82
Tabela 16. Concentrações de nitroprussiato de sódio presentes no meio reacional, absorvâncias médias e desvios-padrão obtidos em cada condição (n = 3) na presença de 15 µmol L ⁻¹ de NH ₄ Cl.....	83
Tabela 17. Concentrações de hipoclorito de sódio presentes no meio reacional, absorvâncias médias e desvios-padrão obtidos em cada condição (n = 3) na presença de 15 µmol L ⁻¹ de NH ₄ Cl.	84
Tabela 18. Absorvâncias médias e desvios-padrão obtidos em diferentes valores de pH no meio reacional (n = 3) na presença de 15 µmol L ⁻¹ de NH ₄ Cl.	85
Tabela 19. Absorvâncias médias apresentadas por soluções de mesma concentração do analito após diferentes tempos de reação, na presença e ausência de luz (n = 3).....	86
Tabela 20. Concentrações de NO ₂ determinadas nos diferentes tratamentos do estudo piloto utilizando o amostrador passivo (n = 9).....	96
Tabela 21. Concentrações de NH ₃ determinadas nos diferentes tratamentos do estudo piloto utilizando o amostrador passivo após 24 horas de amostragem (n = 9).....	97

Tabela 22. Temperatura média registrada nos diferentes tempos de amostragem empregados na etapa de calibração da câmara, valores do coeficiente de difusão da amônia em ar e da taxa de permeação de amônia corrigidos de acordo com a temperatura e massa total de NH_3 emitida pelo tubo de permeação.	100
Tabela 23. Quantidade de amônia coletada pelo amostrador passivo e emitida pelo tubo de permeação (em número de mol e massa), razão entre massa coletada e massa emitida e fração de massa de gás coletada de NH_3 pelo amostrador passivo acoplado à câmara semi-aberta.....	102
Tabela 24. Temperatura média registrada nos diferentes tempos de amostragem empregados na etapa de calibração da câmara, valores do coeficiente de difusão de NO_2 em ar e da taxa de permeação de NO_2 corrigidos de acordo com a temperatura e massa total de NO_2 emitida pelo tubo de permeação.	103
Tabela 25. Quantidade de dióxido de nitrogênio coletada pelo amostrador passivo e emitida pelo tubo de permeação (em número de mol e massa), razão entre massa coletada e massa emitida e fração de massa de gás coletada de NO_2 pelo amostrador passivo acoplado à câmara semi-aberta.....	105
Tabela 26. Concentrações de NH_3 medidas pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem na etapa de calibração da câmara semi-aberta.	106
Tabela 27. Concentrações de NO_2 medidas pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem na etapa de calibração da câmara semi-aberta.	106
Tabela 28. Quantidade de amônia coletada pelo amostrador passivo e emitida pelo tubo de permeação (em número de mol e massa), razão entre massa coletada e massa emitida e fração de massa de gás coletada de NH_3 pelo amostrador passivo acoplado à câmara semi-aberta em amostragem <i>outdoor</i>	108
Tabela 29. Quantidade de NH_3 coletada pelo amostrador passivo e emitida pelo tubo de permeação (em número de mol e massa), razão entre massa coletada e massa emitida e fração de massa de gás coletada de NH_3 pelo amostrador passivo acoplado à câmara semi-aberta em amostragem <i>outdoor</i> realizada com umidade relativa do ar acima de 50%.	109
Tabela 30. Massa média de NH_3 coletada pelos amostradores passivos, massa de NH_3 emitida, fluxo de emissão de N-NH_3 , e porcentagem de perda de N-NH_3 nas primeiras 24 horas da aplicação de diferentes dosagens de N.	112
Tabela 31. Massa média de NH_3 coletada pelos amostradores passivos, massa de NH_3 total emitida, fluxo de emissão de N-NH_3 e porcentagem de perda de N nos diferentes tempos de amostragem.	114
Tabela 32. Propriedades químicas e físicas da camada de 0–20 cm do solo da região experimental.	118
Tabela 33. Emissões acumuladas de N-NH_3 provenientes de diferentes fontes de fertilizantes aplicados no solo em superfície e incorporado, no período de 38 dias.	121
Tabela 34. Emissões acumuladas de N-NO provenientes de diferentes fontes de fertilizantes aplicados no solo em superfície e incorporado, no período de 38 dias.	125
Tabela 35. Propriedades químicas e físicas da camada de 0-20 cm do solo da região experimental do estudo.	128
Tabela 36. Tempo de residência na câmara em diferentes vazões de purga.	152
Tabela 37. Concentração e fluxo de NO_2 a partir da aplicação de diferentes vazões de purga na câmara contendo tubo de permeação como fonte de NO_2 , à 30°C (n = 50).	153
Tabela 38. Propriedades químicas e físicas da camada de 0-20 cm das amostras de solo provenientes da mata preservada (MP) e da plantação de cana-de-açúcar (CA).	160

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	26
1.1 O excesso de N_r no ambiente	30
1.2 Agricultura como fonte de N_r para o ambiente.....	32
1.2.1 Óxido nitroso (N ₂ O)	32
1.2.2 Amônia (NH ₃).....	33
1.2.3 Espécies oxidadas de N _r (NO e HONO)	36
1.3 O contexto brasileiro e as lacunas do conhecimento em relação às emissões de N_r da agricultura	42
2. OBJETIVO GERAL.....	45
3. CAPÍTULO I – MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GASES DE N _r NA ATMOSFERA: AMOSTRADORES PASSIVOS	46
3.1 Introdução	46
3.2 Objetivo.....	52
3.3 Parte experimental.....	52
3.3.1. Reagentes e Soluções	52
3.3.2 Preparo do material sorvente	53
3.3.3 Construção dos amostradores passivos para NO ₂ e NH ₃	54
3.3.4 Extração e análise do material coletado nos filtros	56
3.4 Resultados e Discussão	57
3.4.1 Desenvolvimento e otimização do amostrador passivo para NO ₂	57
3.4.1.1 Construção da curva analítica para determinação de NO ₂	57
3.4.1.2 Teste preliminar do funcionamento dos amostradores passivos para NO ₂	60
3.4.1.3 Estudo da repetibilidade (precisão) da resposta dos amostradores passivos para NO ₂	62
3.4.1.4 Estudo do tempo de armazenamento do amostrador passivo para NO ₂ após etapa de amostragem	63
3.4.1.5 Composição da solução coletora	65
3.4.1.6 Volume da solução coletora	67
3.4.1.7 Erro sistemático pelo uso de trietanolamina na composição da solução coletora de NO ₂	68
3.4.1.8 Erro sistemático devido à ocorrência de reações dentro do tubo do amostrador passivo	69
3.4.1.9 Tempo para processamento da reação colorimétrica e interferência da luz	71
3.4.1.10 Solvente extrator.....	73

3.4.2 Desenvolvimento e otimização do amostrador passivo para NH_3	74
3.4.2.1 Construção da curva analítica para determinação de NH_3	74
3.4.2.2 Teste preliminar do funcionamento dos amostradores passivos para NH_3	77
3.4.2.3 Estudo da repetibilidade (precisão) da resposta dos amostradores passivos para NH_3	78
3.4.2.4 Estudo do tempo de armazenamento do amostrador passivo para NH_3 após a realização da etapa de amostragem	79
3.4.2.5 Concentrações dos reagentes participantes da Reação de Berthelot (salicilato de sódio, nitroprussiato de sódio e hipoclorito de sódio).....	81
3.4.2.6 pH de reação	84
3.4.2.7 Tempo para processamento da reação colorimétrica e interferência de luz	85
3.5 Conclusões	87
4. CAPÍTULO II – FLUXOS DE EMISSÃO DE N_r PROVENIENTE DO SOLO	88
4.1 Introdução	88
4.2 Objetivo.....	91
4.3 Parte experimental.....	91
4.3.1 Construção de uma câmara semi-aberta para medida dos fluxos de emissão de NH_3 e NO a partir do solo	91
4.3.2 Calibração da câmara semi-aberta	92
4.3.3 Análise do solo	94
4.4 Resultados e Discussão	94
4.4.1 Estudo piloto: avaliação da viabilidade de utilização dos amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta para medidas em campo.....	94
4.4.2 Calibração da câmara semi-aberta	98
4.4.3 Avaliação da influência do transporte convectivo na fração de massa de NH_3 coletada de pelos amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta	106
4.4.4 Variação do fluxo de emissão de NH_3 em função da dose de fertilizante aplicado no solo	110
4.4.5 Variação do fluxo de emissão de NH_3 em função do tempo de amostragem.....	113
4.4.6 Estudo comparativo dos fluxos de emissão dos gases NH_3 e NO provenientes de diferentes fontes de nitrogênio (ureia, ureia revestida e sulfato de amônio) aplicados no solo por dois métodos (em superfície e incorporado).....	115
4.4.7 Medidas dos fluxos de emissão de NH_3 e NO provenientes do fertilizante nitrogenado aplicado em plantação de cana-de-açúcar utilizando os amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta	126
4.5 Conclusões	133
5. CAPÍTULO III – FLUXOS DE EMISSÃO E DEPOSIÇÃO DE NO_x EM DIFERENTES TIPOS DE SOLO	134

5.1 Introdução	134
5.2 Objetivo.....	136
5.3 Parte experimental.....	136
5.3.1 <i>Determinação do fluxo de um gás utilizando o método da câmara dinâmica....</i>	136
5.3.2 <i>Design e operação da câmara</i>	137
5.3.3 <i>Fontes de ar-zero (ar livre de NO_x)</i>	138
5.3.4 <i>Fluorescência induzida por laser (Gas Analyzer for Nitrogen Dioxide Applying Laser-induced Fluorescence - GANDALF)</i>	139
5.3.5 <i>Instrumentação adicional</i>	140
5.3.6 <i>Amostras de solo</i>	141
5.4 Resultados e Discussão	143
5.4.1 <i>Determinação da eficiência de conversão de NO₂-a-NO pelo conversor fotolítico</i>	143
5.4.2 <i>Calibração do CLD e GANDALF</i>	145
5.4.3 <i>Caracterização do tubo de permeação de NO₂</i>	149
5.4.4 <i>Caracterização do sistema de câmara dinâmica</i>	150
5.4.5 <i>Comparação das concentrações de NO₂ obtidas por dois métodos: CLD versus GANDALF</i>	154
5.4.6 <i>Determinação da Capacidade de Retenção de Água (CRA) das amostras de solo</i>	155
5.4.7 <i>Fluxos de emissão de NO por diferentes tipos de solo</i>	156
5.4.8 <i>Determinação da resistência da camada limite (boundary resistance – Rb*)</i>	161
5.4.9 <i>Fluxos de deposição de NO₂ em diferentes tipos de solo.....</i>	165
5.5 Conclusões	168
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	169
7. CONCLUSÕES FINAIS	172
REFERÊNCIAS	173

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) é um elemento químico indispensável para a existência da vida. Ele constitui uma parte importante dos ácidos nucleicos, que determinam o caráter genético de todos os organismos vivos e está presente nas proteínas enzimáticas, que são responsáveis pelo maquinário metabólico de toda célula viva (1); é também um dos macronutrientes essenciais para o crescimento vegetal, cuja capacidade fotossintética está diretamente relacionada à disponibilidade deste elemento (2).

Apesar de abundante – aproximadamente 4×10^{21} g de N estão distribuídos no solo, água e atmosfera da Terra – o N é encontrado na natureza majoritariamente em sua forma quimicamente inerte e biologicamente pouco assimilável pelos seres vivos, o gás N_2 (3,4). A quebra da tripla ligação que une os dois átomos de nitrogênio requer uma energia notavelmente elevada ($225 \text{ kcal mol}^{-1}$), o que faz com que o gás N_2 seja bastante estável e, por consequência, pouco reativo (5,6).

Antes que o N possa ser utilizado pela maior parte das plantas, animais, insetos e microrganismos, as ligações da molécula de N_2 devem ser primeiramente rompidas, e os átomos de N resultantes devem estar quimicamente ligados a outros elementos, tais como, oxigênio e/ou hidrogênio e carbono (4). Na natureza, somente processos envolvendo altas temperaturas, tal como ocorre durante descargas elétricas atmosféricas, ou microrganismos especializados na fixação de nitrogênio são capazes de efetuar essa quebra (7). O termo “fixação”, como empregado aqui, denomina o processo de transformação do N_2 atmosférico não-reativo em espécies de N_r assimiláveis pelas plantas e animais.

Assim, em termos de classificação, todos os compostos de N biologicamente, fotoquimicamente e radiativamente ativos na atmosfera e biosfera da Terra são designados como compostos de “nitrogênio reativo” (N_r), e incluem as formas reduzidas (NH_3 e NH_4^+), oxidadas (NO , NO_2 , HNO_3 , N_2O e NO_3^-) e os compostos orgânicos nitrogenados (ureia, aminas e proteínas), em contraste com o gás N_2 não-reativo (8).

A disponibilidade limitada de N_r advindo de processos naturais fez com que os ecossistemas do nosso planeta se tornassem adaptados à pequenas taxas de fornecimento de N, com produtividade restrita, mas elevada diversidade (9). A baixa disponibilidade deste nutriente torna-se crítica, entretanto, quando consideramos sistemas agrícolas, os quais visam por característica, a obtenção de alta produtividade de biomassa. Durante muito tempo a humanidade dedicou-se a buscar fontes de nitrogênio que pudessem ser utilizadas na agricultura e, assim, suprir a necessidade da crescente demanda pela ampliação da oferta de alimentos. Tal

necessidade foi especialmente agravada durante o século XIX, período em que a população mundial cresceu rapidamente, com destaque para Europa, que impulsionada pela Revolução Industrial, viu sua população dobrar nesse período (10).

A solução para a busca de nitrogênio em uma forma que de fato pudesse ser aproveitado na agricultura viria somente no início do século XX. Fritz Haber e Carl Bosch descobriram e aprimoraram um processo no qual a amônia, NH_3 , um composto de nitrogênio reativo, poderia ser sintetizado a partir da reação do nitrogênio atmosférico, N_2 , com hidrogênio, H_2 , na presença de ferro a altas pressões e temperaturas, e ser produzida em escala industrial. Este processo, que ficou conhecido como Processo Haber-Bosch, é considerado um dos principais marcos da química daquele século (11,12).

Com a consolidação do Processo Haber-Bosch, a produção de fertilizantes sintéticos nitrogenados foi amplamente expandida, permitindo o aumento na produção de alimentos, que foi acompanhado por um acelerado crescimento populacional (13). Entre 1901 e 2001, a população mundial saltou de 1,1 bilhão para 6 bilhões de pessoas e, em 2019, a marca de 7,7 bilhões já havia sido ultrapassada (14). A amônia produzida industrialmente está atualmente disponível em abundância e acessível em todo o mundo desenvolvido. Estima-se que, sem o N_r adicional produzido pelo processo Haber-Bosch, apenas 3 bilhões de pessoas – menos de 50% da população global atual – teriam comida suficiente, dadas as dietas e práticas agrícolas atuais (15).

Além do enorme impacto na indústria de fertilizantes e alimentos, a amônia advinda do Processo Haber-Bosch atendeu também a demanda por matéria-prima para produção de explosivos, tornando-se essencial para a produção de munições, utilizadas em todos os conflitos armados ocorridos no mundo desde então. A amônia é também utilizada para a produção de uma série de compostos químicos e produtos sintéticos comerciais tais como, produtos de higiene, fibras têxteis, colas, corantes e plásticos (16).

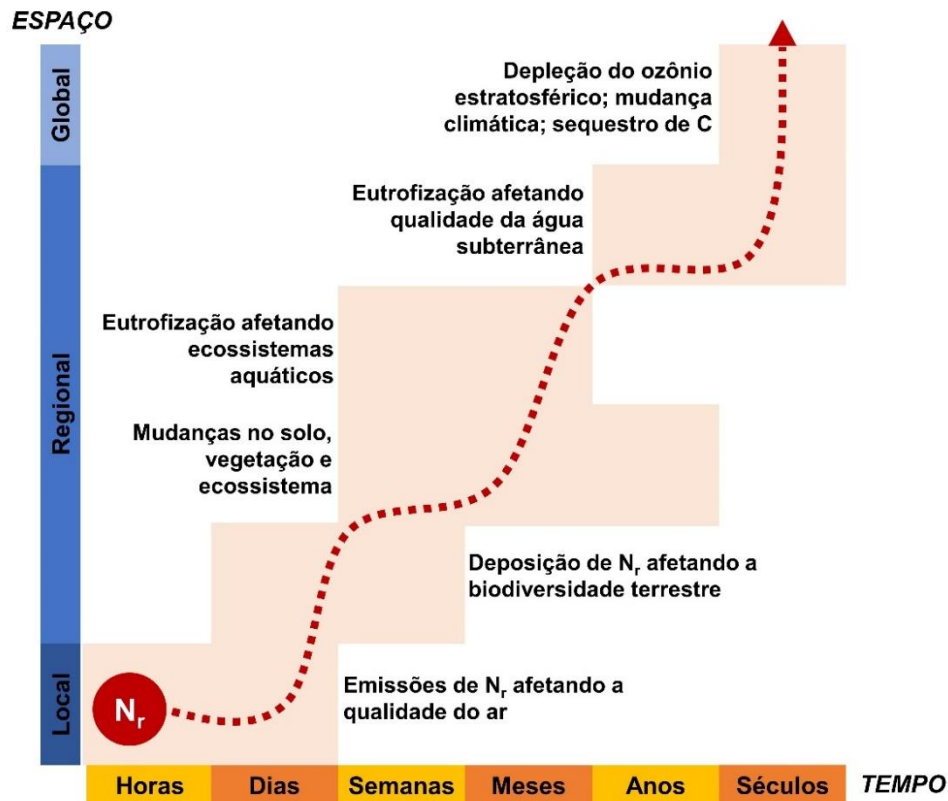
Além da entrada intencional de N_r no meio ambiente por meio de sua produção industrial (Processo Haber-Bosch), atividades humanas que dependem de processos de combustão acabam contribuindo de forma não intencional para a entrada de grandes quantidades de N_r na atmosfera. Os processos de combustão geram energia térmica suficiente para promover reações secundárias entre o nitrogênio (N_2) e o oxigênio (O_2), levando à produção de monóxido de nitrogênio (NO), que por sua vez, é rapidamente oxidado a dióxido de nitrogênio (NO_2), devido à presença de compostos oxidantes na atmosfera, como o ozônio (O_3), por exemplo (17). Assim, o transporte por veículos com motores à combustão, as usinas termoeletricas, as indústrias que

utilizam combustíveis em larga escala em seu processo de produção e a queima de biomassa são fontes significativas de gases de N_r para o meio ambiente.

Neste contexto, a disponibilidade de alimentos promovida pelos fertilizantes nitrogenados impulsionou o crescimento das cidades, as quais passaram a consumir cada vez mais energia e depender de diversas formas de transporte; como consequência, as cidades passaram a emitir mais óxidos de nitrogênio provenientes do processo de combustão. Atualmente, mais da metade da população do mundo vive em cidades e, segundo estimativas da ONU (Organização das Nações Unidas), cerca de 68% da população mundial deverá viver em áreas urbanas até 2050 (18). Este modelo de urbanismo provoca um forte crescimento nas emissões de compostos de nitrogênio reativo no ambiente e estes, por sua vez, geram um impacto que supera os limites da sustentabilidade do planeta (19). O problema é complexo, pouco discutido fora dos meios acadêmicos e sem perspectivas de solução nestes primeiros vinte anos de século XXI.

O ciclo do N seja talvez o mais alterado dentre os principais ciclos biogeoquímicos (20). O N_r tem a capacidade de transitar com facilidade pelos diferentes compartimentos ambientais, e isso se deve às características químicas do N, que pode assumir número de oxidação entre -3 e $+5$ e, portanto, participar de diferentes classes de reações, formando diferentes compostos. O aumento da concentração de muitos destes compostos pode afetar o ambiente em escalas local, regional e global. A sucessão de transformações químicas sofridas pelo N_r e os respectivos prejuízos ambientais resultantes, é conhecido como cascata de nitrogênio (Figura 1).

Figura 1. Representação esquemática da cascata de nitrogênio demonstrando como os efeitos de um único átomo de N_r se amplificam no tempo e espaço.



Fonte: Adaptado de ERISMAN, J. W. (2015).

Para exemplificar os efeitos da cascata do N_r no ambiente, podemos considerar um possível histórico de transformações de um átomo de N_r emitido para a atmosfera a partir da queima de combustível. O nitrogênio gás não-reactivo (N_2) presente no ar atmosférico, é transformado termicamente e na presença de O_2 , em uma molécula de monóxido de nitrogênio, NO . Uma vez formada, esta molécula é rapidamente oxidada à NO_2 , pelo ozônio ou outro agente oxidante presente na atmosfera. Na presença de compostos orgânicos voláteis (COV's) e luz solar, a molécula de NO_2 pode atuar como fotocatalisador da formação de ozônio troposférico, um poluente gasoso que contribui para diminuição da qualidade do ar. Outra possibilidade de reação entre a molécula de NO_2 em presença de produtos de oxidação de COV's, é a formação de molécula de PAN (nitrato de peroxiacetila), composto altamente tóxico, capaz de estabilizar a molécula de NO_2 e transportá-la para locais distantes da fonte de emissão. Sob diferentes condições ambientais, a molécula de NO_2 pode ser regenerada do PAN, e reagir com o radical hidroxila (OH) na atmosfera, gerando ácido nítrico (HNO_3). A amônia (NH_3), que é um gás básico muito comum encontrado na atmosfera, pode então reagir com o ácido nítrico (HNO_3) e formar partículas finas na atmosfera, as quais têm efeitos deletérios à

saúde humana. Alternativamente, tanto a molécula de HNO_3 como sua forma iônica podem retornar ao solo via processos de deposição seca e úmida. No solo, o ácido nítrico reage com espécies básicas inertes, tais como Al_2O_3 ou PbO , ocasionando a liberação de espécies tóxicas aos vegetais (Al^{3+}), ou ao homem (Pb^{2+}). Em uma outra possibilidade, a molécula de HNO_3 pode ser depositada em um corpo d'água, onde o NO_3^- poderá atuar no aceleração de processo de eutrofização. Tanto no solo como na água, a ação de bactérias naturais pode ainda transformar o nitrato em óxido nitroso, N_2O , um gás de efeito estufa com potencial de aquecimento 296 vezes superior à do CO_2 (21). O N_2O é praticamente inerte na troposfera, mas pode atingir a estratosfera, onde é passível de fotólise levando à formação de NO_x ($\text{NO}_x \equiv \text{NO} + \text{NO}_2$), contribuindo para o esgotamento do ozônio estratosférico e para o agravamento da mudança climática (11,15). Esta capacidade que um único átomo de N_r tem de se transformar e formar compostos que atuam em diferentes processos e compartimentos ambientais é única entre os átomos.

Enquanto o N_r permanece no ambiente, o efeito em cascata continua. Para agravar o problema, é possível ainda que o átomo de N_r faça o caminho inverso na cascata; por exemplo, a ação de bactérias no solo podem transformar o íon nitrato (NO_3^-) em monóxido de nitrogênio novamente. A consequência deste fato é que a fonte original de N_r não pode ser determinada devido às muitas transformações e interações sofridas pelo átomo de N nos diferentes processos (22). A única maneira de interromper o processo de cascata do N_r se dá quando em algum momento deste ciclo, o N é devolvido à atmosfera na forma de nitrogênio não-reativo, N_2 . Essa transformação é realizada naturalmente por bactérias presentes no solo como passo final do processo de desnitrificação (23).

1.1 O excesso de N_r no ambiente

Globalmente, cerca de 75% da produção de N_r antrópico é resultante da fixação industrial de N (Processo Haber-Bosch) e 25% da queima de combustíveis fósseis e biomassa (na forma de óxidos de nitrogênio). A produção total de N_r devido à agricultura é hoje mais do que o dobro da quantidade pré-industrial naturalmente produzida nos ecossistemas terrestres (15). Atualmente, as atividades humanas estão dominando a introdução de N_r no ambiente. Este aumento significativo na criação de novo N_r provocou um expressivo desequilíbrio no ciclo biogeoquímico do N e provocou uma série de impactos negativos ao ambiente e à saúde humana (24).

Galloway *et al.*(16) publicaram em 2008 um trabalho relacionado às transformações ocorridas no ciclo do nitrogênio devido ao aumento massivo da disponibilidade de N_r para o ambiente, estabelecendo seus padrões de distribuição ao redor do mundo e tentando apontar possíveis soluções. Os autores alertam para o fato de que em muitas regiões do globo onde ainda existe fome, há escassez de N, enquanto que regiões mais ricas possuem excesso desse nutriente. Os autores defenderam não somente a redução da produção de N_r global, como também uma melhor distribuição deste ao redor do mundo.

Erisman *et al.*(9) publicaram em 2013 um artigo de revisão no qual foram exploradas as consequências do excesso de N_r aos ecossistemas aquáticos e terrestres, à saúde humana e à mudança climática. Os autores consideraram que mesmo que muitas evidências sustentem o efeito cascata dos compostos de N_r no ambiente, ainda é grande a variabilidade espacial e temporal relativa à sua escassez, excesso, fluxos, fontes e efeitos. Os autores destacam que dados adicionais ainda são necessários para que se quantifique cada etapa da cascata para melhor orientar decisões de cunho político e normativo para redução do N_r .

Fowler *et al.*(25) estimaram que as atividades antrópicas são responsáveis por metade do nitrogênio fixado globalmente. Apontam ainda que as emissões de amônia, proveniente dos fertilizantes nitrogenados utilizados na agricultura, somada às emissões de óxidos de nitrogênio, provenientes de combustão, contribuem para a entrada de 100 Tg ano⁻¹ de N_r na atmosfera, o qual é então transportado através do globo e processado na atmosfera, gerando poluentes secundários, tais como ozônio e aerossol secundário.

Uma grande dificuldade que surge para o pleno entendimento dos efeitos do N_r no ambiente é considerar que os processos de transformação ocorridos dentro do ciclo são fortemente influenciados por outros processos ambientais dinâmicos. Johan Rockström *et al.*(19) publicaram em 2009 um trabalho no qual buscaram identificar os processos ambientais essenciais do planeta Terra e estabelecer seus limites planetários, ou seja, limiares que se ultrapassados, poderiam gerar impactos ambientais acima da capacidade de regeneração do planeta, ameaçando a existência de um espaço operacional seguro para a humanidade. Os processos ambientais essenciais apontados pelos autores foram: i. mudanças climáticas, ii. taxa de perda de biodiversidade (terrestre e marinha), iii. interferência no ciclo do nitrogênio e do fósforo, iv. depleção do ozônio estratosférico, v. acidificação dos oceanos, vi. uso global de água doce, vii. mudanças no uso da terra, viii. poluição química e ix. carga atmosférica de aerossóis. Embora os limites planetários sejam descritos no artigo em termos de quantidades individuais e processos separados, eles estão fortemente relacionados. Se um limite é transgredido, os demais processos também são afetados. Cabe ressaltar que na visão daqueles

autores o limiar suportável para o planeta associado ao ciclo do nitrogênio já havia sido excedido.

Com base no exposto, tona-se notória a necessidade de ampliação e aprofundamento de pesquisas relacionadas ao tema do N_r . Dentre as muitas questões em aberto, ou ainda pouco compreendidas, estão: a elucidação da contribuição das diferentes fontes emissoras (antrópicas e naturais) para a carga atmosférica de N_r total e como as espécies de N_r emitidas por diferentes setores produtivos impactam a saúde e o ambiente à níveis local, regional e global.

1.2 Agricultura como fonte de N_r para o ambiente

A agricultura é um setor produtivo vital para a humanidade; é também o setor responsável pela emissão de grande parte dos gases de N_r de origem antrópica e por todos os efeitos deletérios à saúde e ao ambiente, oriundos dessas emissões.

Os gases de N_r diretamente emitidos para a atmosfera em decorrência de atividades agrícolas compreendem, basicamente, a amônia (NH_3), o monóxido de nitrogênio (NO), o ácido nitroso (HONO) e o óxido nitroso (N_2O). De que maneira se dá a emissão destes gases a partir do solo, qual a contribuição destas emissões para a carga de N_r global, quais são as principais reações sofridas na atmosfera após emissão e os principais efeitos causados ao ambiente, serão abordados.

1.2.1 Óxido nitroso (N_2O)

Dos cerca de 16 Tg N_2O -N ano⁻¹ emitidos globalmente na década de 1990, cerca de 40 a 50% resultaram de atividades humanas, com grande parte do crescimento nas concentrações de N_2O desde a era pré-industrial sendo atribuído à expansão na área de terras agrícolas e ampliação no uso de fertilizantes sintéticos. Atualmente, as principais fontes de emissões antropogênicas de N_2O compreendem a agricultura, indústria, queima de biomassa e deposição atmosférica (26,27). Dentre as fontes citadas, as emissões dos solos agrícolas dominam; 50-60% das emissões antrópicas de N_2O são provenientes da agricultura, cuja porção majoritária compreende as emissões diretas de solos agrícolas. A combinação entre o uso generalizado de fertilizantes nitrogenados sintéticos e orgânicos impulsionam o crescimento das emissões neste setor. Com o aumento da população humana e a consequente necessidade de aumento da produção de alimentos, tanto a área agrícola quanto as emissões de N_2O provavelmente continuarão a aumentar nas próximas décadas (28).

As emissões de N_2O provenientes de solos onde ocorre aplicação de fertilizantes e esterco são geralmente estimadas utilizando-se um fator de emissão (FE) padrão. No documento intitulado “Diretrizes para inventários nacionais de gases de efeito estufa”, elaborado pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*The Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC) em 2006, o valor de FE padrão atualizado para solos onde ocorre a entrada de N a partir da aplicação de fertilizantes minerais, aditivos orgânicos e resíduos de colheita é de 1%, ou seja, a emissão direta de N_2O proveniente do fertilizante aplicado no solo corresponde a 1% da quantidade total de N aplicado. Esse fator é baseado em um grande número de medições, que levam a um valor médio aproximado de 0,9% (29).

As emissões diretas de N_2O a partir de solo são originadas principalmente dos processos de nitrificação e desnitrificação mediados por micróbios, somados à quimiodenitrificação não biológica. As reações de formação envolvidas nestes processos serão detalhadas juntamente com as reações referentes às emissões de NO e HONO, na seção 1.2.3.

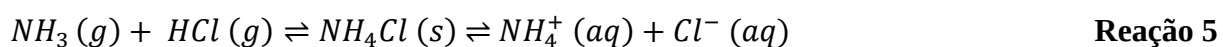
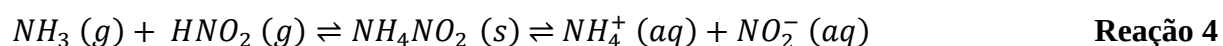
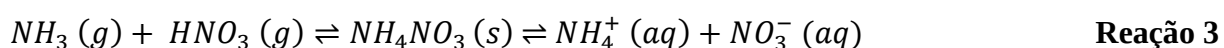
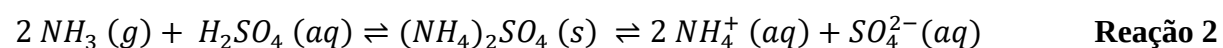
É importante destacar que o gás N_2O , apesar de ser considerado um gás de N_r , não passa por processos de transformação na troposfera, devido sua baixa reatividade química. Em contraste com os demais gases de nitrogênio reativo, que possuem tempo de residência de algumas horas na atmosfera, o N_2O possui tempo de residência de 114 anos, o que contribui para sua acumulação na atmosfera. A estabilidade deste gás na troposfera, possibilita que este alcance a estratosfera, onde participa de reações que resultam na formação de NO_x estratosférico, os quais por sua vez, catalisam a decomposição do ozônio. Além disto, devido sua capacidade de interagir com radiação infravermelha, a molécula de N_2O possui elevado potencial de aquecimento (296 vezes maior em relação ao CO_2), o que contribui para o agravamento do efeito estufa. Portanto, apesar destes gases estarem interligados pelo ciclo biogeoquímico do nitrogênio, as emissões do gás N_2O estão relacionadas à mudança climática global, com ação na estratosfera, enquanto que as emissões dos gases NH_3 , HNO_3 , HONO e NO_x , relacionam-se majoritariamente à efeitos deletérios ocorridos a nível local e regional, com ação na troposfera (17).

1.2.2 Amônia (NH_3)

A agricultura é também o setor responsável pela maior parte da amônia emitida para o ambiente (30). A amônia é volatilizada a partir de dejetos animais e pela aplicação de fertilizantes nitrogenados sintéticos para adubação de lavouras (31). A criação de animais pela pecuária intensiva de bovinos, suínos e aves é responsável por parte significativa da emissão de

amônia em áreas rurais. Cerca de 10% do N utilizado para alimentação do gado de corte é convertido em proteína animal consumível; o restante do N é eliminado nas fezes (30%) e urina (60%) do animal (32). O potencial da amônia emitida por este setor torna-se preocupante quando as estatísticas relativas ao tamanho dos rebanhos ao redor do mundo são contabilizadas. De acordo com um relatório publicado em 2019 pela *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), em 2017, o rebanho mundial de bovinos chegou a 1,49 bilhão de cabeças, enquanto que o rebanho de suínos era da ordem de 1,0 bilhão; além destes, somam-se 1,2 bilhão de ovelhas e cordeiros, 1,2 bilhão de patos e 1,0 bilhão de cabras. Estes números tornam-se relativamente pequenos quando comparados a população de frangos de corte e de galinhas para produção de ovos – 22,8 bilhão de animais (33,34). Inventários recentes mostram que o setor agropecuário responde por cerca de 80-85% do total da amônia emitida, sendo que desta fatia, cerca de 9-20% são devidos à aplicação de fertilizantes nitrogenados (35–37). Outras fontes minoritárias de amônia para o ambiente incluem: queima de biomassa (incêndios florestais), estações de tratamento de esgoto, emissões veiculares e emissões industriais (queima de combustível fóssil) (38).

A amônia é considerada o principal gás de caráter básico existente na atmosfera. Por essa razão, possui uma função essencial, que é, neutralizar, em determinada extensão, a acidez causada pelos diversos gases e partículas ácidas da atmosfera (Reação 1-5).



Devido à esta característica, a amônia tem sido apontada como principal agente químico envolvido no processo de nucleação de novas partículas na atmosfera (39). O aerossol secundário resultante das reações de neutralização dos inúmeros compostos ácidos presentes na atmosfera com amônia pertencem à fração mais fina do aerossol atmosférico (< 2,5 µm). O conhecimento atual já permite reconhecer o aerossol atmosférico secundário menor que 2,5 µm, como um dos principais agentes associados a piora da qualidade de vida das pessoas e à problemas ambientais (40).

Os efeitos à saúde de pessoas expostas a este tipo de material particulado fino tem origem nas características do sistema respiratório humano e em sua capacidade de filtrar e reter

partículas. Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente igual ou inferior a 10 μm , convencionalmente denominadas MP_{10} (MP sendo a abreviação para o termo “material particulado”), possuem tamanho pequeno suficiente para serem inaladas, porém grande o suficiente para ficarem retidas no trato respiratório superior, o qual é formado por órgãos localizados fora da caixa torácica, incluindo nariz, laringe, faringe e parte superior da traqueia. Já as partículas com diâmetros inferiores a 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$), possuem dimensão pequena o suficiente para ultrapassarem as barreiras de proteção do trato respiratório superior. Assim, possuem potencial para atingir os pulmões a nível alveolar, onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não é eficiente (41,42). Por essa razão, medidas de MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ tornaram-se indicadores da qualidade do ar atmosférico. Esses indicadores são adotados universalmente e foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e seus efeitos adversos (43). Trabalhos recentes da literatura descrevem como o aumento na formação do aerossol fino afeta negativamente a qualidade do ar e a saúde da população exposta a uma atmosfera poluída. Muitos deles demonstram que possíveis políticas de redução dos compostos precursores do $\text{PM}_{2,5}$, em especial a amônia, podem melhorar a qualidade do ar, trazer benefícios econômicos e evitar mortes prematuras.

Giannadaki *et al.*(44) utilizaram modelos matemáticos para estimar os benefícios econômicos e à saúde humana advindos da redução das emissões agrícolas associadas à amônia, uma vez que essas emissões contribuem fortemente para a poluição do ar pela formação de material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$). Os autores relatam que uma redução de 50% nas emissões de amônia advindas da agricultura poderia prevenir cerca de 200 mil mortes por ano nos 59 países que foram incluídos no estudo, além de trazer uma economia de muitos bilhões de dólares. Pozzer *et al.*(45) empregaram modelos climáticos globais para avaliar os impactos dos poluentes provenientes da agricultura sobre a formação de material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$). As simulações do estudo revelaram que uma forte redução na formação do material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$) poderia ser conseguida pela diminuição das emissões provenientes da agricultura, especialmente da amônia advinda do fertilizante nitrogenado e dos rebanhos animais. Os autores também relatam que uma possível diminuição nas emissões agrícolas levaria a uma diminuição do pH do aerossol atmosférico, como resultado da diminuição do aerossol de amônio, o qual afeta o equilíbrio químico heterogêneo da fase sólido-líquido.

Julin *et al.*(46) simularam a resposta da concentração numérica de partículas sobre a Europa a partir da implementação de futuras diretrizes ambientais para redução da emissão de compostos precursores do aerossol (incluindo a amônia). No trabalho, os autores utilizaram um modelo químico de transporte e consideraram três diferentes cenários de emissões (legislação

vigente, emissões reduzidas, máxima redução de emissão tecnicamente viável). Os resultados obtidos em todos os cenários demonstram que futuras reduções nas emissões dos compostos precursores resultariam em uma diminuição substancial (10-50%) na concentração numérica de partículas finas sobre a Europa. Com base nos resultados, os autores concluem que o controle das emissões provenientes da agricultura, principal fonte de espécies precursoras, representa uma forma efetiva para a diminuição do número de partículas finas na atmosfera.

Lu *et al.*(47) investigaram o impacto à saúde relacionado ao aumento na formação de $PM_{2,5}$ devido à utilização de amônia como fonte de hidrogênio, utilizado para geração de energia na Região de Kanto, região mais populosa do Japão. Utilizando um modelo matemático de transporte, os autores verificaram que se 20% da eletricidade desta região fosse proveniente dessa fonte, o $PM_{2,5}$ decorrente da decomposição incompleta da amônia teria sua concentração aumentada em 11,7% no inverno e 3,5% no verão, resultando em 351 mortes prematuras por ano devido à poluição do ar.

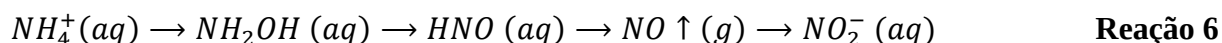
1.2.3 Espécies oxidadas de N_r (NO e HONO)

O óxido nítrico NO é um gás traço de nitrogênio altamente reativo, que desempenha um papel fundamental no controle da capacidade oxidativa da atmosfera, regulando as quantidades de ozônio, radicais hidroxila, compostos orgânicos voláteis, e outras espécies-chave presentes na atmosfera (48). O óxido nítrico, NO, é primariamente emitido para a atmosfera como produto de uma série de processos antrópicos e naturais, tais como, queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa, descargas elétricas atmosféricas e atividade de microrganismos no solo. Emissões de NO provenientes do solo correspondem a aproximadamente 20% do total das emissões de NO para a atmosfera, e variam em função da atividade microbiana, das propriedades físico-químicas do solo e da disponibilidade de N no solo (49,50).

Os principais processos de formação de NO no solo incluem: i. nitrificação; ii. desnitrificação e iii. quimiodesnitrificação. Geralmente, N_2O também é produzido nestes mesmo processos, entretanto, as proporções exatas destes dois produtos ainda não estão claras (23).

Na nitrificação, processo de oxidação do íon amônio (N com $N_{ox} -3$) a íon nitrato (N com $N_{ox} +5$), ambos NO (N com $N_{ox} +2$) e N_2O (N com $N_{ox} +1$) são formados como produtos intermediários. As bactérias oxidadoras de amônia (BOA) que conduzem a primeira parte deste processo requerem oxigênio. O mecanismo de produção de NO por estas bactérias só foi

recentemente descoberto, e ocorre na sequência de oxidação do N, conforme apresentado na Reação 6.



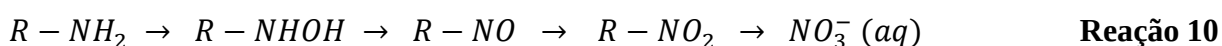
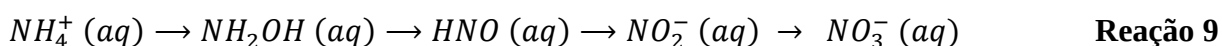
Então, na segunda parte do processo, as *nitrobacterias* oxidam o nitrito a nitrato, utilizando oxigênio como aceptor de elétrons (Reação 7).



Sob condições anóxicas, essas bactérias reduzem o nitrato a nitrito novamente, e em seguida, à NO (Reação 8) (23).

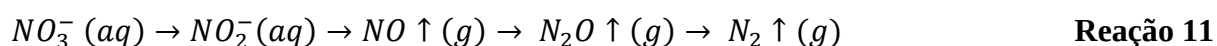


As *nitrosobactérias* e *nitrobactérias* são autotróficas; entretanto, organismos heterotróficos nitrificantes presentes no solo também contribuem para a produção de nitrato. Esses organismos nitrificantes podem produzir nitrato tanto por uma via inorgânica (Reação 9), como por uma via orgânica (Reação 10).

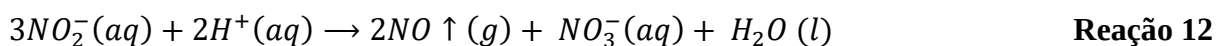


Muitos dos organismos nitrificadores heterotróficos parecem desnitrificar sob condições aeróbias e, portanto, podem ser especialmente importantes como produtores de NO e N₂O em solos florestais.

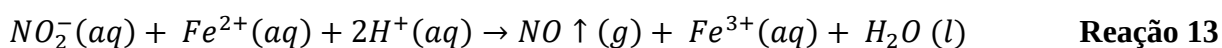
Já na desnitrificação, processo de redução do N nas formas de nitrato e nitrito à N₂ (N com N_{ox} 0), ambos NO e N₂O também são formados, uma vez que são espécies intermediárias no processo de redução (Reação 11). A desnitrificação pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias, no entanto, a desnitrificação anaeróbia é a mais relevante para produção de NO no solo.



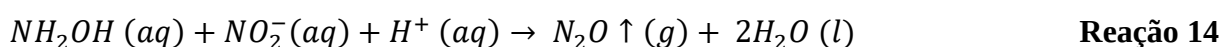
A quimiodesnitrificação, que consiste na decomposição química do nitrito, também pode ser uma via importante para formação de NO em solos ácidos. De modo geral, o nitrito está presente somente em baixas quantidades no solo e é principalmente advindo de processos microbianos. No entanto, altas concentrações de nitrito podem ser encontradas em filmes d'água nos quais o H^+ está presente, levando à produção de NO (Reação 12).



Quando íons ferrosos ou outros metais reduzidos estão presentes, o nitrito pode ser quimicamente reduzido a NO, de acordo com a Reação 13.



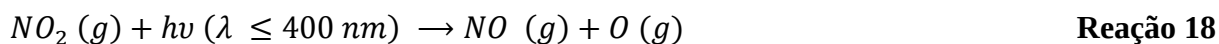
Outra via de redução química do nitrito é através da hidroxilamina. No entanto, esse processo produz N_2O , ao invés de NO (Reação 14).



São diversos os fatores que podem influenciar no processo de emissão de NO, tais como, temperatura, pH, umidade e disponibilidade de N no solo. Altos valores de pH podem favorecer à formação de NO pelo processo de nitrificação. Por outro lado, baixos valores de pH podem também levar à formação de NO pelo processo de desnitrificação e quimiodesnitrificação ($pH < 4$).

Uma vez na atmosfera, o NO é rapidamente oxidado pelo ozônio (Reação 15) e, mais lentamente, pelo oxigênio (Reação 16), para formar o dióxido de nitrogênio, NO_2 . A oxidação do NO pelo O_2 é termolecular (envolvendo a colisão de três moléculas), e leva 226 dias para oxidar 85% de 100 partes por bilhão de NO. O ozônio, em contrapartida, promove essa oxidação em apenas 18 segundos (51).

O processo de oxidação do NO também pode ser promovido pela ação de outros compostos oxidantes presentes na atmosfera, tais como os radicais peróxido, $RO_2^{\cdot}$ (Reação 17). O NO_2 resultante, por sua vez, sofre fotólise durante o dia, regenerando o NO anteriormente consumido (Reação 18); a interconversão entre NO e NO_2 atinge um estado estacionário em apenas alguns minutos durante o dia (48).



O tempo de residência de NO_x na atmosfera é relativamente curto (aproximadamente 24 horas), o que sugere a existência de mecanismos eficientes atuando como sorvedouro destes compostos. O principal mecanismo de remoção de NO_x ocorre a partir da oxidação de NO_2 , dando origem ao HNO_3 , o qual é eficazmente removido da atmosfera por processos de deposição seca e úmida. Durante o dia, em presença de luz solar, a reação de oxidação de NO_2 é promovida por radicais hidroxila (OH), resultando diretamente na formação de HNO_3 (Reação 19). Já durante a noite, a formação de ácido nítrico ocorre via hidrólise de N_2O_5 , proveniente da reação entre NO_2 e o radical nitrato (NO_3) (Reações 20-21); este radical nitrato é instável em presença de luz solar, existindo somente durante a noite; sua formação ocorre via reação entre ozônio e NO_2 (Reação 22) (52).



Uma vez formado na atmosfera, o HNO_3 pode ser diretamente removido por processos de deposição seca e úmida ou, sofrer novas reações químicas a partir da interação, tanto com a amônia em fase homogênea como em fase heterogênea, após adsorção em partículas preexistentes.

Além do HNO_3 , nitratos orgânicos, os quais incluem os peróxi-nitratos (RO_2NO_2) e os alquil-nitratos mono e multifuncionais ($RONO_2$), também podem ser formados como produto das reações de NO_x com produtos de oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs). Durante o dia, a produção química destes nitratos orgânicos inicia-se com o ataque de um radical hidroxila sobre um hidrocarboneto saturado, seguido pela abstração de um hidrogênio e, pela adição quase imediata de uma molécula de O_2 , para gerar uma radical RO_2 (Reações 23-24) (53).



Em seguida, o radical $RO_2\cdot$ reage com NO por duas vias de formação de produto (Reações 25a e 25b).

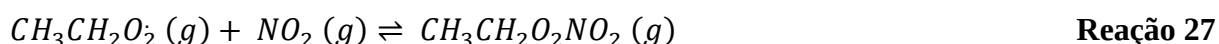


A Reação 25a é a via dominante, pela qual os ciclos catalíticos de NO_x e HO_x se propagam, com produtos que são NO_2 e um radical alcóxi. A via minoritária, 25b, é de terminação de cadeia, e forma um nitrato orgânico monofuncional estável (53).

Radicais $RO_2\cdot$ também reagem com NO_2 (Reação 26) para formar peróxi-nitratos (RO_2NO_2) em uma escala de tempo comparável à formação de $RONO_2$. Os peróxi-nitratos são termicamente lábeis e podem rapidamente se dissociar à temperatura ambiente. Geralmente, a formação de RO_2NO_2 não afeta a formação de $RONO_2$, exceto pela alteração da disponibilidade de NO_x (54,55).

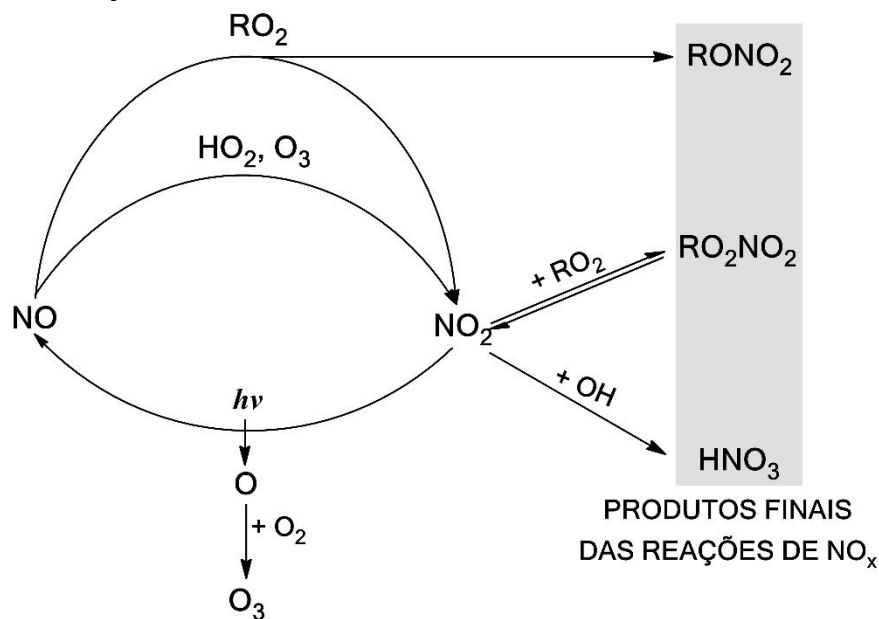


Uma vez formados na atmosfera, estes nitratos orgânicos podem ser transportados por massas de ar, sofrer outras reações químicas, passar por processos de deposição ou ser incorporados ao aerossol atmosférico. O tempo de residência relativamente longo de formas insolúveis, tais como de alguns peróxi-nitratos, permite que eles sejam transportados ao redor do globo, afetando a disponibilidade de NO_x e a abundância de ozônio na troposfera remota (56). O exemplo mais conhecido é do composto conhecido como PAN ($CH_3CH_2O_2NO_2$, nitrato de peroxiacetila). Sob diferentes condições ambientais, o equilíbrio representado pela Reação 27 pode ser deslocado para favorecer a regeneração do NO_2 em um local muito distante da fonte de emissão inicial de NO_x .



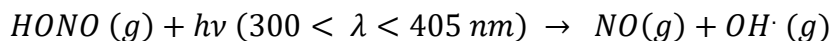
A Figura 2 apresenta uma síntese das principais reações sofridas por NO_x , descritas nesta seção.

Figura 2. Reações de interconversão dos óxidos de nitrogênio NO e NO₂ e os produtos finais resultantes dos processos de remoção do NO_x atmosférico.



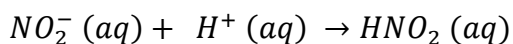
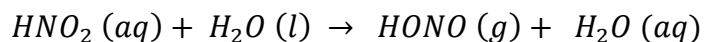
Fonte: PERRING, A. E. (2013).

Assim como o NO, O ácido nitroso (HONO) também desempenha um papel fundamental na fotoquímica troposférica, principalmente devido ao seu papel como fonte de radicais hidroxila (OH), que se dá principalmente via sua rápida fotólise (Reação 28) (57).



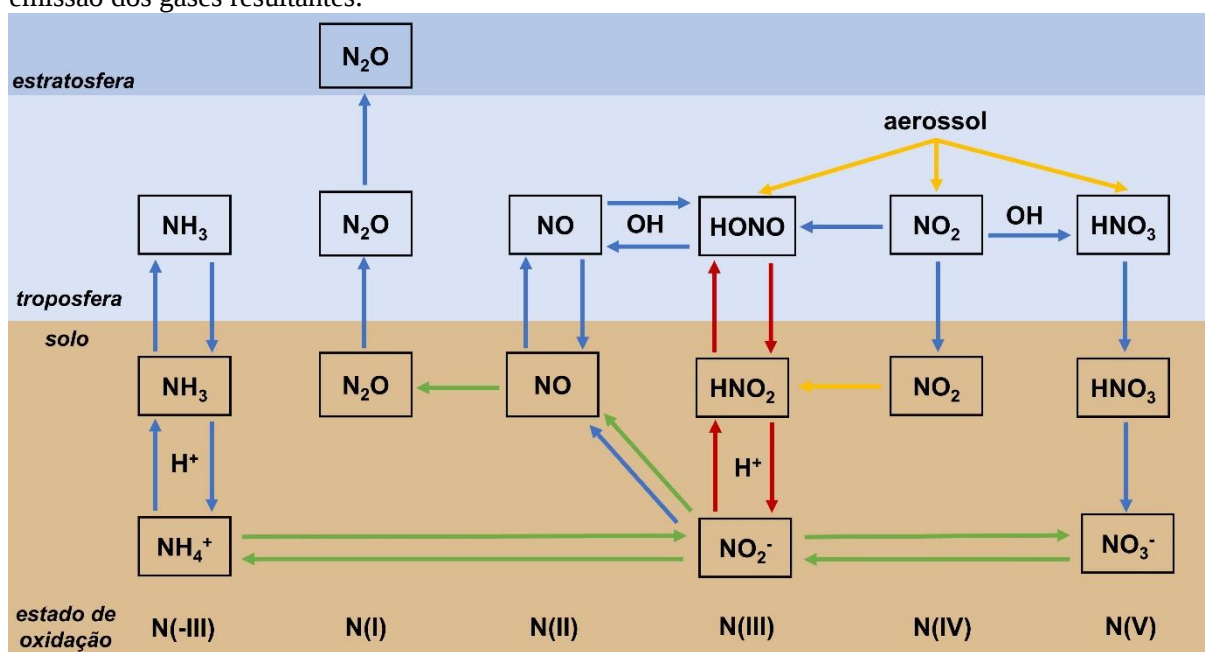
Reação 28

Estudos recentes de campo e modelagem postularam a ocorrência de uma fonte diurna desconhecida de HONO, no entanto, muitas incertezas a respeito da identificação e dos mecanismos de formação dessa fonte desconhecida ainda perduram. Até agora, cinco caminhos de formação HONO são conhecidos: emissão direta, reações homogêneas em fase gasosa, reações heterogêneas, fotólise de superfície e processos biológicos (58,59). Su *et al.* (59) propuseram que essa fonte desconhecida de HONO estaria na verdade relacionada aos processos biológicos do solo. Conforme já citado, durante a desnitrificação, o nitrato é reduzido a NO gasoso, que pode ser liberado da superfície do solo. Porém, como o nitrito é altamente solúvel em água, ele pode também ser protonado por H⁺, resultando em HONO adsorvido (Reação 29). Então, HONO pode sofrer a adsorção competitiva com o vapor d'água, resultando na liberação de HONO gasoso do solo (Reação 30) (57). A liberação de HONO a partir do nitrito do solo pode ser especialmente grande em solos fertilizados com baixo pH (23).

**Reação 29****Reação 30**

A Figura 3 resume as principais transformações sofridas pelas espécies de nitrogênio reativo citadas nesta seção. Nela, as setas vermelhas representam os processos multi-fase que relacionam o nitrito do solo à emissão de HONO (reação ácido-base e particionamento de fase), as setas verdes representam os processos biológicos mediados por microrganismos, as setas amarelas representam reações químicas heterogêneas da conversão de NO_2 à HNO_3 e HONO e as setas azuis representam outros processos físico-químicos (volatilização, deposição) relacionados ao ciclo do N (59).

Figura 3. Principais reações de interconversão das espécies de nitrogênio reativo no solo e posterior emissão dos gases resultantes.



Fonte: Adaptado de SU, H. (2011).

1.3 O contexto brasileiro e as lacunas do conhecimento em relação às emissões de N_r da agricultura

A agricultura é um setor fundamental para a economia do Brasil. Nos últimos 40 anos, o Brasil saiu da condição de importador de alimentos para se tornar um grande provedor para o mundo e protagonista global neste setor. A combinação entre disponibilidade de recursos naturais, políticas públicas de incentivo e avanços técnico-científicos impulsionaram o crescimento do setor agrícola, que passou a ser o principal responsável pelo superávit da

balança comercial brasileira. Entre 1990 e 2017, o saldo da balança agrícola do país aumentou quase dez vezes, alcançando, no ano de 2017, US\$ 81,7 bilhões, valor que tem contribuído para o equilíbrio das contas externas do país (60).

A organização e o intenso processo de modernização das cadeias produtivas do agronegócio fizeram com que os elos anteriores e posteriores às atividades agrícolas, como os de produção de insumos, processamento e distribuição, apresentassem importância cada vez maior no Produto Interno Bruto (PIB). Em 2016, o agronegócio como um todo gerou 22% do PIB e 46% do valor das exportações (60,61).

Soja, cana-de-açúcar e milho são as lavouras de maior impacto na economia do Brasil. Em 2019, o valor da produção agrícola do país atingiu R\$ 361,0 bilhões, novo recorde na série histórica iniciada em 1974; a soja, que ocupa com folga o topo do ranking, é responsável pelo aporte de R\$ 125,6 bilhões – ou seja, mais de um terço da produção vegetal total do país. Em segundo lugar, a cana-de-açúcar contribuiu com R\$ 54,7 bilhões, seguida pelo milho em grão, com R\$ 47,6 bi, e o café arábica, com R\$ 13,5 bi (62).

Dentro do contexto regional (estado de São Paulo), a cana-de-açúcar é a cultura que mais se destaca. A cana-de-açúcar é produzida em quase todo o país, perfazendo um total de quase 8,5 milhões de hectares de área plantada (safra 2019/20). No entanto, mais da metade desta produção está concentrada somente no estado de São Paulo, que permanece como o principal produtor em âmbito nacional, respondendo por 53,7% da produção brasileira de cana-de-açúcar (safra 2019/20) (63). Considerando o contexto local, o município de Araraquara aparece em décimo lugar entre os 100 municípios que mais produziram cana-de-açúcar em todo o país, com um total de 4480 mil toneladas produzidas em uma área de aproximadamente 56 mil hectares (safra 2016/2017) (64).

A adubação nitrogenada na cana-de-açúcar é uma prática fundamental para garantir a produtividade da cultura, já que o nutriente apresenta função estrutural e participa e processos fisiológicos que garantem o crescimento e desenvolvimento da planta. No Brasil, a cana-de-açúcar é cultivada com doses relativamente baixas de N ($90\text{-}120\text{ kg ha}^{-1}$) em comparação a outros países produtores de cana-de-açúcar, nos quais as quantidades de N aplicadas na cultura podem ser até 100% superiores ($150\text{-}250\text{ kg ha}^{-1}$) às doses empregadas no Brasil, com a obtenção de produtividades similares (65). Ainda assim, é importante considerar que a eficiência de aproveitamento do N proveniente do fertilizante pela planta é baixa, com perdas (via lixiviação e formação de compostos voláteis de N) que podem chegar a 50% do nitrogênio aplicado (66). Dessa forma, o N do fertilizante adicionado ao solo que não é absorvido pelos vegetais é disponibilizado para o ambiente, onde, devido à sua reatividade química e biológica,

pode sofrer ação de processos microbiológicos (nitrificação, desnitrificação), químicos (hidrólise, trocas, fixação) e físicos (lixiviação, volatilização) (67).

A volatilização de parte do fertilizante nitrogenado aplicado no cultivo da cana-de-açúcar, que ocorre a partir de sua transformação em espécies voláteis de nitrogênio, ocorre em maior quantidade quando este é aplicado sobre a superfície do solo (68–70). Como consequência, uma problemática relevante que surge envolvendo a produção de cana-de-açúcar no Brasil refere-se ao aumento das emissões de compostos de N_r para a atmosfera.

Conforme citado no tópico anterior, diversos são os gases de N_r emitidos para a atmosfera a partir do solo (N_2O , NH_3 , $HONO$ e NO). Recentemente, um foco muito mais intenso tem sido dado ao estudo das emissões de N_2O do solo, devido ao fato de que o N_2O é um gás de efeito estufa, enquanto que os demais gases de N_r contribuem apenas indiretamente para o aquecimento global (23). Pesquisadores ao redor de todo o mundo e aqui do Brasil têm buscado estimar as taxas de emissão de N_2O proveniente do fertilizante nitrogenado aplicado em cana-de-açúcar, bem como compreender as condições climáticas (temperatura, precipitações) e de manejo da cultura (forma de aplicação do fertilizante sobre o solo, número de aplicações, quantidade) que mais influenciam nessas emissões. Adicionalmente, possíveis estratégias de mitigação das emissões de N_2O (uso de inibidores de nitrificação, fertilizantes de liberação controlada) também têm sido investigadas (71–75). Tais trabalhos são de fundamental importância para auxiliar no entendimento da contribuição dos fertilizantes nitrogenados empregados em culturas de cana-de-açúcar para as emissões de gases do efeito estufa, os quais são responsáveis pelo aumento do aquecimento global, desencadeando uma série de problemas climáticos de alcance global.

Em contrapartida, os demais gases de N_r emitidos a partir do fertilizante aplicado em solo não têm recebido a mesma atenção. Ainda são muitas as incertezas que perduram em relação aos fluxos de emissão e deposição destes gases e as condições climáticas e de manejo que mais contribuem para as emissões também precisam ser melhor compreendidas. Dessa forma, como poucas medidas estão sendo atualmente realizadas em campo e poucos dados estão atualmente disponíveis, as estimativas sobre a contribuição dessa fonte específica para a emissão destes gases de N_r , bem como para os efeitos deletérios resultantes deles, ainda são insuficientes.

7. CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que o uso de amostradores passivos associados à câmara semi-aberta constituem uma abordagem viável para a realização de medidas dos fluxos de emissão de gases de nitrogênio reativo (NH_3 e NO/NO_2) a partir do solo de modo bem sucedido. A otimização das condições experimentais envolvidas no preparo dos amostradores passivos e das reações colorimétricas envolvidas na determinação de NH_3 e NO_2 , juntamente com o estabelecimento da fração de massa de gás coletada destes gases pelos amostradores na etapa de calibração da câmara semi-aberta fornecem as informações necessárias para obtenção de medidas precisas dos fluxos de emissão destes gases a partir do solo. A aplicação da metodologia proposta em campo evidenciou seu potencial para estudos de investigação dessas emissões, caracterizada principalmente pela simplicidade de instalação e manipulação, além de resistência e estabilidade frente às variações das condições ambientais (chuvas e ventos); o baixo-custo de construção dos amostradores passivos e da câmara, e a não necessidade de energia elétrica, também representam um fator vantajoso, pois viabilizam a realização de medidas destas emissões com recursos limitados. Campanhas de coleta realizadas em solo com diferentes fontes de N e em plantação de cana-de-açúcar permitiram investigar como as práticas de manejo (fonte do fertilizante nitrogenado, método de aplicação), propriedades de solo e condições ambientais (frequência e quantidade de chuvas) se relacionam com as emissões. Tais resultados fornecem informações fundamentais para se conhecer as condições de cultivo que mais impactam o ambiente e influenciam na eficiência do uso de N. A proposta apresentada aqui faz uso da suposição de certa homogeneidade espacial e parte de dados obtidos em campanha referente à apenas um ciclo de cultivo. Campanhas frequentes (em diversos ciclos de plantio) e com maior número de câmaras instaladas (para investigação das variações espaciais) para realização de medidas dos fluxos destes gases (em conjunto com medidas dos fluxos de N_2O e da coleta de aerossol atmosférico) devem ser estimulados para melhor compreensão dos fatores ambientais e de manejo preponderantes nessas emissões. A partir desses dados, será possível estabelecer de modo mais preciso o impacto da fertilização nitrogenada aplicada à cultura da cana-de-açúcar para a atmosfera local/regional e compreender as vias de reação preferenciais entre as diferentes espécies nitrogenadas. Com essas informações também será possível estabelecer estratégias de mitigação eficientes e de melhoria da eficiência do uso do nitrogênio na cultura da cana-de-açúcar. Na Figura 74 está apresentado um esquema representando as principais influências observadas neste trabalho ao ciclo biogeoquímico do N à nível local/regional.

REFERÊNCIAS

- 1 Galloway, J.N.; Cowling, E.B. Reactive nitrogen and the world: 200 Years of change. **Ambio**, v. 31, n. 2, p. 64–71, 2002.
- 2 Jin, X.; Yang, G.; et al. Effects of nitrogen stress on the photosynthetic CO₂ assimilation, chlorophyll fluorescence, and sugar-nitrogen ratio in corn. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–9, 2015.
- 3 Erisman, J.W.; Sutton, M.A.; et al. How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience**, v. 1, n. 10, p. 636–639, 2008.
- 4 Galloway, J.N.; Aber, J.D.; et al. The Nitrogen Cascade. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 341, 2003.
- 5 Frost, D.C.; McDowell, C.A. The dissociation energy of the nitrogen molecule. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 236, n. 1205, p. 278–284, 1956.
- 6 Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 7 Raymond, J.; Siefert, J.L.; et al. The Natural History of Nitrogen Fixation. **Molecular Biology and Evolution**, v. 21, n. 3, p. 541–554, 2004.
- 8 Galloway, J.N.; Dentener, F.J.; et al. **Nitrogen cycles: Past, present, and future**. 2004.
- 9 Erisman, J.W.; Galloway, J.N.; et al. Consequences of human modification of the global nitrogen cycle. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, 2013.
- 10 Standage, T. **Uma história conestível da humanidade**. Rio de Janeiro: Zahar, Jorge, 2010.
- 11 Garcia, G.; Cardoso, A.A. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1468–1476, 2013.
- 12 Gu, B.; Chang, J.; et al. The role of industrial nitrogen in the global nitrogen biogeochemical cycle. **Scientific Reports**, v. 3, n. May 2014, 2013.
- 13 Vicente, E.J.; Dean, D.R. Keeping the nitrogen-fixation dream alive. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 114, n. 12, p. 3009–3011, 2017.
- 14 UNITED NATIONS. População mundial deve ter mais 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2019/06/1676601>>. Acesso em: 23 jun. 21.

- 15 Erisman, J.W.; Galloway, J.N.; et al. **Nitrogen: too much of a vital resource**. Zeist: 2015.
- 16 Galloway, J.N.; Townsend, A.R.; et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. **Science**, v. 320, n. 5878, p. 889–892, 2008.
- 17 Rocha, J.C., Rosa, A.H., et al. Química da atmosfera. In: **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2009, p. 93–135.
- 18 UNITED NATIONS. População mundial continua a aumentar, mas crescimento é desigual. Disponível em: < <https://news.un.org/pt/story/2019/07/1679631>>. Acesso em: 23 jun. 21.
- 19 Rockström, J.; W. Steffen; et al. A safe operation space for humanity. **Nature**, v. 461, n. September, p. 472–475, 2009.
- 20 Suddick, E.C.; Whitney, P.; et al. The role of nitrogen in climate change and the impacts of nitrogen-climate interactions in the United States: Foreword to thematic issue. **Biogeochemistry**, v. 114, n. 1–3, p. 1–10, 2013.
- 21 Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden. P.J., Xiaosu, D. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. New York: 2001.
- 22 Erisman, J.W. The Nanjing Declaration on Management of Reactive Nitrogen. **BioScience**, v. 54, n. 4, p. 286, 2004.
- 23 Pilegaard, K. Processes regulating nitric oxide emissions from soils. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, 2013.
- 24 Galloway, J.N.; Leach, A.M.; et al. A chronology of human understanding of the nitrogen cycle. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, 2013.
- 25 Fowler, D.; Coyle, M.; et al. The global nitrogen cycle in the Twentyfirst century. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, 2013.
- 26 Tian, H.; Xu, R.; et al. A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks. **Nature**, v. 586, n. 7828, p. 248–256, 2020.
- 27 Signor, D.; Cerri, C.E.P. Emissões de óxido nitroso em solos agrícolas: Uma revisão. **Pesquisa Agropecuaria Tropical**, v. 43, n. 3, p. 322–338, 2013.
- 28 Reay, D.S.; Davidson, E.A.; et al. Global agriculture and nitrous oxide emissions. **Nature Climate Change**, v. 2, n. 6, p. 410–416, 2012.
- 29 Lesschen, J.P.; Velthof, G.L.; et al. Differentiation of nitrous oxide emission factors for agricultural soils. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 11, p. 3215–3222, 2011.
- 30 Zhang, X.; Gu, B.; et al. Societal benefits of halving agricultural ammonia emissions in

- China far exceed the abatement costs. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2020.
- 31 Xu, R.; Tian, H.; et al. Global ammonia emissions from synthetic nitrogen fertilizer applications in agricultural systems: Empirical and process-based estimates and uncertainty. **Global Change Biology**, v. 25, n. 1, p. 314–326, 2019.
- 32 COMMITTEE ON THE ENVIRONMENT AND NATURAL RESOURCES. Atmospheric Ammonia: Sources and Fate - A Review of Ongoing Federal Research and Future Needs. Disponível em: < <https://csl.noaa.gov/aqrs/reports/ammonia.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 21.
- 33 FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT - Live animals. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QA>>. Acesso em: 23 jun. 21.
- 34 FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Statistical Pocketbook 2018. Disponível em: < <http://www.fao.org/3/ca1796en/CA1796EN.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 21.
- 35 U. S. Environmental Protection Agency. National air pollutant emission trends update, 1970-1997. Disponível em: < <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91011SPU.PDF?Dockkey=91011SPU.PDF>> Acesso em: 23 jun. 21.
- 36 Guthrie, S.; Dunkerley, F.; et al. Impact of ammonia emissions from agriculture on biodiversity: An evidence synthesis. **Impact of ammonia emissions from agriculture on biodiversity: An evidence synthesis**, 2018.
- 37 Velthof, G.L.; Bruggen, C. van; et al. A model for inventory of ammonia emissions from agriculture in the Netherlands. **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 248–255, 2012.
- 38 Krupa, S. V. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: A review. **Environmental Pollution**, v. 124, n. 2, p. 179–221, 2003.
- 39 Kulmala, M.; Vehkamäki, H.; et al. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. **Journal of Aerosol Science**, v. 35, n. 2, p. 143–176, 2004.
- 40 Lelieveld, J.; Evans, J.S.; et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature**, v. 525, n. 7569, p. 367–371, 2015.
- 41 Allen, A.G.; Cardoso, A.A.; et al. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 87–97, 2010.
- 42 Marques Freitas, A. De; Solci, M.C. Caracterização do mp10 e mp2,5,e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de londrina. **Química Nova**,

v. 32, n. 7, p. 1750–1754, 2009.

43 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Padrões de Qualidade do Ar. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroles-de-qualidade-do-ar/>>. Acesso em: 23 jun. 21.

44 Giannadaki, D.; Giannakis, E.; et al. Estimating health and economic benefits of reductions in air pollution from agriculture. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 1304–1316, 2018.

45 Pozzer, A.; Tsimpidi, A.P.; et al. Impact of agricultural emission reductions on fine particulate matter and public health. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, p. 1–19, 2017.

46 Julin, J.; Murphy, B.N.; et al. Impacts of Future European Emission Reductions on Aerosol Particle Number Concentrations Accounting for Effects of Ammonia, Amines, and Organic Species. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 692–700, 2018.

47 Lu, M.; Lin, B. Le; et al. PM_{2.5}-related health impacts of utilizing ammonia-hydrogen energy in Kanto Region, Japan. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 12, n. 2, 2018.

48 Crutzen, P.J. The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere. **Annual review of earth and planetary sciences**, Vol. 7, p. 443–472, 1979.

49 Ludwig, J.; Meixner, F.X.; et al. Soil-air exchange of nitric oxide: An overview of processes, environmental factors, and modeling studies. **Biogeochemistry**, v. 52, n. 3, p. 225–257, 2001.

50 Behrendt, T.; Veres, P.R.; et al. Characterisation of NO production and consumption: New insights by an improved laboratory dynamic chamber technique. **Biogeosciences**, v. 11, n. 19, p. 5463–5492, 2014.

51 Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. **Science**, v. 276, n. 5315, p. 1045–1052, 1997.

52 Browne, E.C.; Cohen, R.C. Effects of biogenic nitrate chemistry on the NO_x lifetime in remote continental regions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 24, p. 11917–11932, 2012.

53 Perring, A.E.; Pusede, S.E.; et al. An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 5848–5870, 2013.

54 Roberts, J.M. The Atmospheric Chemistry of Organic Nitrates. **Atmospheric**

Environment, v. 24, n. 2, p. 243–287, 1990.

55 Busilacchio, M.; Carlo, P. Di; et al. Production of peroxy nitrates in boreal biomass burning plumes over Canada during the BORTAS campaign. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 5, p. 3485–3497, 2016.

56 Day, D.A.; Wooldridge, P.J.; et al. A thermal dissociation laser-induced fluorescence instrument for in situ detection NO₂, peroxy nitrates, alkyl nitrates, and HNO₃. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 107, n. 5–6, 2002.

57 Spataro, F.; Ianniello, A. Sources of atmospheric nitrous acid: State of the science, current research needs, and future prospects. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 64, n. 11, p. 1232–1250, 2014.

58 Oswald, R.; Behrendt, T.; et al. HONO emissions from soil bacteria as a major source of atmospheric reactive nitrogen. **Science**, v. 341, n. 6151, p. 1233–1235, 2013.

59 Su, H.; Cheng, Y.; et al. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals. **Science**, v. 333, n. 6049, p. 1616–1618, 2011.

60 EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Visão 2030: O futuro da agricultura brasileira. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/visao/trajetoria-da-agricultura-brasileira>>. Acesso em: 23 jun. 21.

61 CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. PIB do Agronegócio. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>>. Acesso em: 23 jun. 21.

62 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção agrícola municipal. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/29006-valor-da-producao-agricola-atinge-r-361-bilhoes-em-2019-e-bate-novo-recorde>>. Acesso em: 23 jun. 21.

63 INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Cana-de-açúcar: Produção e Processamento. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/TerTexto.php?codTexto=14767>>. Acesso em: 23 jun. 21.

64 NOVACANA. Ranking traz as 100 cidades brasileiras que mais produziram cana-de-açúcar em 2017. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/cana/safra/ranking-100-cidades-brasileiras-mais-produziram-cana-de-acucar-2017-161018>>. Acesso em: 23 jun. 21.

65 Brancalião, Sandro Roberto; Moreira, Fernando Rodrigues; et al. Nitrogênio na produção de cana-de-açúcar: aspectos agronômicos e de manejo na cana-soca e planta. Disponível em: <<https://www.copercana.com.br/noticias/nitrogenio-na-producao-de-cana-de-acucar-aspectos-agronomicos-e-de-manejo-na-cana-soca-e-planta->>. Acesso em: 23 jun. 21.

- 66 Rossetto, R.; Dias, F.L.F. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar: indagações e reflexões. **Encarte de Informações Agronômicas**, v. 110, p. 6–11, 2005.
- 67 González-Villalba, H.A.; Leite, J.M.; et al. Fertilizantes nitrogenados: novas tecnologias. **Informações Agronômicas**, v. 148, p. 12–20, 2014.
- 68 Trivelin, P.C.O.; Oliveira, M.W. de; et al. Perdas do nitrogênio da uréia no sistema solo-planta Material e Métodos Os estudos foram desenvolvidos no campo experimental. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 1, p. 193–201, 2002.
- 69 Zhang, Y.; Luan, S.; et al. Estimating the volatilization of ammonia from synthetic nitrogenous fertilizers used in China. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 480–493, 2011.
- 70 Soares, J.R.; Cantarella, H.; et al. Enhanced-Efficiency Fertilizers in Nitrous Oxide Emissions from Urea Applied to Sugarcane. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, n. 2, p. 423–430, 2015.
- 71 Allen, D.E.; Kingston, G.; et al. Effect of nitrogen fertilizer management and waterlogging on nitrous oxide emission from subtropical sugarcane soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 136, n. 3–4, p. 209–217, 2010.
- 72 Carmo, J.B. do; Filoso, S.; et al. Infield greenhouse gas emissions from sugarcane soils in Brazil: Effects from synthetic and organic fertilizer application and crop trash accumulation. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 3, p. 267–280, 2013.
- 73 Siqueira Neto, M.; Galdos, M. V.; et al. Direct N₂O emission factors for synthetic N-fertilizer and organic residues applied on sugarcane for bioethanol production in Central-Southern Brazil. **GCB Bioenergy**, v. 8, n. 2, p. 269–280, 2016.
- 74 Couto, F.M.; Sthel, M.S.; et al. Quantum cascade laser photoacoustic detection of nitrous oxide released from soils for biofuel production. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 117, n. 3, p. 897–903, 2014.
- 75 Wang, W.J.; Reeves, S.H.; et al. Effects of urea formulations, application rates and crop residue retention on N₂O emissions from sugarcane fields in Australia. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 216, p. 137–146, 2016.
- 76 Marć, M.; Tobiszewski, M.; et al. Current air quality analytics and monitoring: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, n. 1, p. 116–126, 2015.
- 77 Zabiegała, B.; Kot-Wasik, A.; et al. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1, p. 273–296, 2010.
- 78 Niessner, R. Sampling Techniques For Air Pollutants. **Techniques and Instrumentation**

in **Analytical Chemistry**, v. 13, n. C, p. 3–22, 1993.

79 Melymuk, L.; Bohlin, P.; et al. Current challenges in air sampling of semivolatile organic contaminants: Sampling artifacts and their influence on data comparability. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 24, p. 14077–14091, 2014.

80 Ouyang, G.; Pawliszyn, J. Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 1168, n. 1–2, p. 226–235, 2007.

81 Seethapathy, S.; Górecki, T.; et al. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, n. 1–2, p. 234–253, 2008.

82 Gilbert, N.L.; Gauvin, D.; et al. Housing characteristics and indoor concentrations of nitrogen dioxide and formaldehyde in Quebec City, Canada. **Environmental Research**, v. 102, n. 1, p. 1–8, 2006.

83 Colman Lerner, J.E.; Sanchez, E.Y.; et al. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 440–447, 2012.

84 Cox, R.M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: A review and some case studies. **Environmental Pollution**, v. 126, n. 3, p. 301–311, 2003.

85 Ni, K.; Pacholski, A.; et al. Ammonia volatilization after application of urea to winter wheat over 3 years affected by novel urease and nitrification inhibitors. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 197, p. 184–194, 2014.

86 Zbieranowski, A.L.; Aherne, J. Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid across a rural-urban-agricultural transect in southern Ontario, Canada. **Atmospheric Environment**, v. 62, p. 481–491, 2012.

87 Wang, X.; Ndegwa, P.M.; et al. Reliable low-cost devices for monitoring ammonia concentrations and emissions in naturally ventilated dairy barns. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 571–579, 2016.

88 Garcia, G.; Allen, A.G.; et al. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 6, p. 1325–1329, 2010.

89 Škodová, A.; Prokeš, R.; et al. In situ calibration of three passive samplers for the monitoring of steroid hormones in wastewater. **Talanta**, v. 161, p. 405–412, 2016.

90 Estoppey, N.; Schopfer, A.; et al. An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 794–803, 2016.

- 91 Choi, Y.; Wu, Y.; et al. Non-equilibrium passive sampling of hydrophobic organic contaminants in sediment pore-water: PCB exchange kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 579–586, 2016.
- 92 U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods. Disponível em: < <https://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P100MK4Z.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 21.
- 93 Melchert, W.R.; Cardoso, A.A. Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 365–367, 2006.
- 94 Souza, P.A.; Francisco, K.C.; et al. Desenvolvimento de amostrador passivo sensível para monitoramento de poluição atmosférica por dióxido de nitrogênio. v. 40, n. 10, p. 1233–1237, 2017.
- 95 Kennedy, E.R.; Fischbach, T.J.; et al. Summary of the NIOSH guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. **Analyst**, v. 121, n. 9, p. 1163–1169, 1996.
- 96 Lodge, J.P. Determination of nitrogen dioxide content of the atmosphere (Griess-Saltzman Reaction). In: **Methods of air sampling and analysis**. 1989, p. 389–394.
- 97 Gold, A. Stoichiometry of Nitrogen Dioxide Determination in Triethanolamine Trapping Solution. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 9, p. 1448–1450, 1977.
- 98 Tsikas, D. Analysis of nitrite and nitrate in biological fluids by assays based on the Griess reaction: Appraisal of the Griess reaction in the l-arginine/nitric oxide area of research. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 851, n. 1–2, p. 51–70, 2007.
- 99 Cogan, D.; Cleary, J.; et al. The development of an autonomous sensing platform for the monitoring of ammonia in water using a simplified Berthelot method. **Analytical Methods**, v. 6, n. 19, p. 7606–7614, 2014.
- 100 Verdouw, H.; Echteld, C.J.A. Van; et al. Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate. **Water Research**, v. 12, n. 6, p. 399–402, 1978.
- 101 Searle, P.L. The berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen: A review. **Analyst**, v. 109, n. 5, p. 549–568, 1984.
- 102 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Orientação sobre validação de métodos analíticos. 2016.
- 103 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Qualidade do Ar. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar/>>. Acesso em: 23 jun. 21.

- 104 Machado, C.M.D.; Cardoso, A.A.; et al. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel ethanol production. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 381–385, 2008.
- 105 Pla-Tolós, J.; Moliner-Martínez, Y.; et al. New optical paper sensor for in situ measurement of hydrogen sulphide in waters and atmospheres. **Talanta**, v. 156–157, p. 79–86, 2016.
- 106 Ugucione, C.; Neto, J.A.G.; et al. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna C-18. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 353–357, 2002.
- 107 Rodrigues, B.A.; Pitombo, L.R.M.; et al. Study on the Use of Oxidant Scrubbers for Elimination of Interferences Due to Nitrogen Dioxide in Analysis of Atmospheric Dimethylsulfide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 71–77, 2000.
- 108 Shaw, J.T. The measurement of nitrogen dioxide in the air. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 1, n. 2, p. 81–85, 1967.
- 109 Heal, M.R.; Cape, J.N. A numerical evaluation of chemical interferences in the measurement of ambient nitrogen dioxide by passive diffusion samplers. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 13, p. 1911–1923, 1997.
- 110 Tang, Y.S.; Cape, J.N.; et al. Development and Types of Passive Samplers for Monitoring Atmospheric NO₂ and NH₃ Concentrations. **The Scientific World**, v. 1, p. 513–529, 2001.
- 111 Heal, M.R.; Laxen, D.P.H.; et al. Biases in the measurement of ambient nitrogen dioxide (NO₂) by palm passive diffusion tube: A review of current understanding. **Atmosphere**, v. 10, n. 7, p. 357, 2019.
- 112 Heal, M.R.; Kirby, C.; et al. Systematic biases in measurement of urban nitrogen. n. 2, p. 39–54, 2000.
- 113 Górecki, T.; Namieśnik, J. Passive sampling. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 276–291, 2002.
- 114 Heal, M.R.; O'Donoghue, M.A.; et al. Overestimation of urban nitrogen dioxide by passive diffusion tubes : a comparative exposure and model study. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 513–524, 1999.
- 115 Fàbrega, C.; Fernández, L.; et al. Highly Specific and Wide Range NO₂ Sensor with Color Readout. **Sensors**, v. 2, p. 1612–1618, 2017.
- 116 Ugucione, C.; Machado, C.M.D.; et al. Avaliação de NO₂ na atmosfera de ambientes externos e internos na cidade de Araraquara, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1829–

1833, 2009.

117 Filho, J.P.; Petruc, J.F. da S.; et al. Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images. **Talanta**, v. 140, p. 73–80, 2015.

118 Huy, D.H.; Hien, T.T.; et al. A new continuous measurement method for gaseous ammonia by counter-current flow tube sampling and indophenol reaction. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 223–240, 2016.

119 Rocha, J.C.; Graner, C.A.F.; et al. Determinação espectrofotométrica de amônio em extratos de carne, com salicilato e hipoclorito, sem prévia neutralização dos digeridos sulfúricos. **Química Nova**, v. 12, n. 4, p. 309–312, 1989.

120 Pape, L.; Ammann, C.; et al. An automated dynamic chamber system for surface exchange measurement of non-reactive and reactive trace gases of grassland ecosystems. **Biogeosciences**, v. 6, n. 3, p. 405–429, 2009.

121 Aneja, V.P.; Blunden, J.; et al. Dynamic atmospheric chamber systems: Applications to trace gas emissions from soil and plant uptake. **International Journal of Global Environmental Issues**, v. 6, n. 2–3, p. 253–269, 2006.

122 Pihlatie, M.K.; Christiansen, J.R.; et al. Comparison of static chambers to measure CH₄ emissions from soils. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 171–172, p. 124–136, 2013.

123 Pavelka, M.; Acosta, M.; et al. Standardisation of chamber technique for CO₂, N₂O and CH₄ fluxes measurements from terrestrial ecosystems. **International Agrophysics**, v. 32, n. 4, p. 569–587, 2018.

124 Breuninger, C.; Oswald, R.; et al. The dynamic chamber method: Trace gas exchange fluxes (NO, NO₂, O₃) between plants and the atmosphere in the laboratory and in the field. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 5, n. 5, p. 955–989, 2012.

125 Bouwman, A.F.; Boumans, L.J.M.; et al. Estimation of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 16, n. 2, 2002.

126 Nommik, H. Further observations on ammonia loss from urea applied to forest soil with special reference to the effect of pellet size. **Plant and Soil**, v. 45, n. 1, p. 279–282, 1976.

127 Araújo, E. da S.; Marsola, T.; et al. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 7, p. 769–776, 2009.

128 Jantalia, C.P.; Halvorson, A.D.; et al. Nitrogen source effects on ammonia volatilization as measured with semi-static chambers. **Agronomy Journal**, v. 104, n. 6, p. 1595–1603, 2012.

- 129 Rocha, A.A.; Araújo, E. da S.; et al. Ammonia volatilization from soil-applied organic fertilizers. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 43, p. 1–10, 2019.
- 130 Massman, W.J. A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 6, p. 1111–1127, 1998.
- 131 Cantarella, H.; Trivelin, P.C.O.; et al. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. **Scientia Agricola**, v. 65, n. 4, p. 397–401, 2008.
- 132 Petrucci, J.F.D.S.; Cardoso, A.A. Sensitive luminescent paper-based sensor for the determination of gaseous hydrogen sulfide. **Analytical Methods**, v. 7, n. 6, p. 2687–2692, 2015.
- 133 Rossetto, R. & Santiago, A.D. Correção e adubação. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_6_711200516715.html>. Acesso em: 23 jun. 21.
- 134 Boschiero, B.N.; Mariano, E.; et al. Nitrogen fertilizer effects on sugarcane growth, nutritional status, and productivity in tropical acid soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 117, n. 3, p. 367–382, 2020.
- 135 Bhanuvally, M.; Ramesha, Y.M.; et al. Effect of Slow Releasing Nitrogen Fertilizers on Growth and Yield of Sugarcane. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 6, n. 10, p. 570–577, 2017.
- 136 Fisher, K.A.; Meisinger, J.J.; et al. Urea hydrolysis rate in soil toposequences as influenced by pH, Carbon, Nitrogen, and soluble metals. **Journal of Environmental Quality**, v. 45, n. 1, p. 349–359, 2016.
- 137 Sigurdarson, J.J.; Svane, S.; et al. The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 17, n. 2, p. 241–258, 2018.
- 138 Cabrera, M.L.; Kissel, D.E.; et al. Urea hydrolysis in soil: Effects of urea concentration and soil pH. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 23, n. 12, p. 1121–1124, 1991.
- 139 Drury, C.F.; Yang, X.; et al. Combining urease and nitrification inhibitors with incorporation reduces ammonia and nitrous oxide emissions and increases corn yields. **Journal of Environmental Quality**, v. 46, n. 5, p. 939–949, 2017.
- 140 Costa, M.C.G.; Vitti, G.C.; et al. Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 4, p. 631–637, 2003.

- 141 Tasca, F.A.; Ermani, P.R.; et al. Volatilização De Amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 35, n. 2, p. 493–509, 2011.
- 142 Gurgel, G.C. de S.; Ferrari, A.C.; et al. Volatilização de amônia proveniente de fertilizantes minerais mistos contendo ureia. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1686–1694, 2016.
- 143 Soares, J.R.; Cassman, N.A.; et al. Nitrous oxide emission related to ammonia-oxidizing bacteria and mitigation options from N fertilization in a tropical soil. **Scientific Reports**, v. 6, n. January, p. 1–11, 2016.
- 144 INTERGOVERNMENT PANEL ON CLIMATE CHANGE. N₂O emissions from managed soils, and CO₂ emissions from lime and urea application. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Cap. 11, p. 1.1-1.54, 2006.
- 145 Goldberg, S.D.; Gebauer, G. N₂O and NO fluxes between a Norway spruce forest soil and atmosphere as affected by prolonged summer drought. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, n. 9, p. 1986–1995, 2009.
- 146 COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Field measurements of NO and NO₂ fluxes to and from the ground. p. 172-184, 1983.
- 147 Gut, A.; Scheibe, M.; et al. Exchange fluxes of NO₂ and O₃ at soil and leaf surfaces in an Amazonian rain forest. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 107, n. 20, 2002.
- 148 Delaria, E.R.; Vieira, M.; et al. Measurements of NO and NO₂ exchange between the atmosphere and Quercus agrifolia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 19, p. 14161–14173, 2018.
- 149 Phoenix, G.K.; Hicks, W.K.; et al. Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: The need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. **Global Change Biology**, v. 12, n. 3, p. 470–476, 2006.
- 150 Bobbink, R.; Hicks, K.; et al. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: A synthesis. **Ecological Applications**, v. 20, n. 1, p. 30–59, 2010.
- 151 Bergström, A.K.; Jansson, M. Atmospheric nitrogen deposition has caused nitrogen enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere. **Global Change Biology**, v. 12, n. 4, p. 635–643, 2006.
- 152 Almaraz, M.; Bai, E.; et al. Agriculture is a major source of NO_x pollution in California. **Science Advances**, v. 4, n. 6, p. 1–8, 2018.
- 153 Zhou, J.; Cui, J.; et al. Dry deposition velocity of atmospheric nitrogen in a typical red soil agro-ecosystem in Southeastern China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.

167, n. 1–4, p. 105–113, 2010.

154 Sun, S.; Moravek, A.; et al. Twin-cuvette measurement technique for investigation of dry deposition of O₃ and PAN to plant leaves under controlled humidity conditions. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 9, n. 2, p. 599–617, 2016.

155 Weber, B.; Wu, D.; et al. Biological soil crusts accelerate the nitrogen cycle through large NO and HONO emissions in drylands. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 112, n. 50, p. 15384–15389, 2015.

156 Rummel, U.; Ammann, C.; et al. Eddy covariance measurements of nitric oxide flux within an Amazonian rain forest. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. 20, p. LBA 17-1-LBA 17-9, 2002.

157 Javed, U.; Kubistin, D.; et al. Laser-induced fluorescence-based detection of atmospheric nitrogen dioxide and comparison of different techniques during the PARADE 2011 field campaign. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 12, n. 3, p. 1461–1481, 2019.

158 Reed, C.; Evans, M.J.; et al. Interferences in photolytic NO₂ measurements: Explanation for an apparent missing oxidant? **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 7, p. 4707–4724, 2016.

159 Yamulki, S.; Harrison, R.M.; et al. N₂O, NO and NO₂ fluxes from a grassland: Effect of soil pH. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 29, n. 8, p. 1199–1208, 1997.

160 Papke, H.; Papen, H. Influence of acid rain and liming on fluxes of NO and NO₂ from forest soil. **Plant and Soil**, v. 199, n. 1, p. 131–139, 1998.

161 Kim, D.S.; Aneja, V.P.; et al. Characterization of nitrogen oxide fluxes from soil of a fallow field in the central piedmont of North Carolina. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 6, p. 1129–1137, 1994.