

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

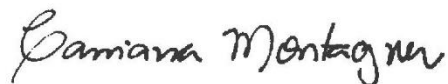
COORDINADORA: JANAINA BRAGA DO CARMO

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 ($n = 3$), 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, $21^\circ 48' 35.1''\text{S}$ $48^\circ 26' 38.7''\text{W}$).	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).

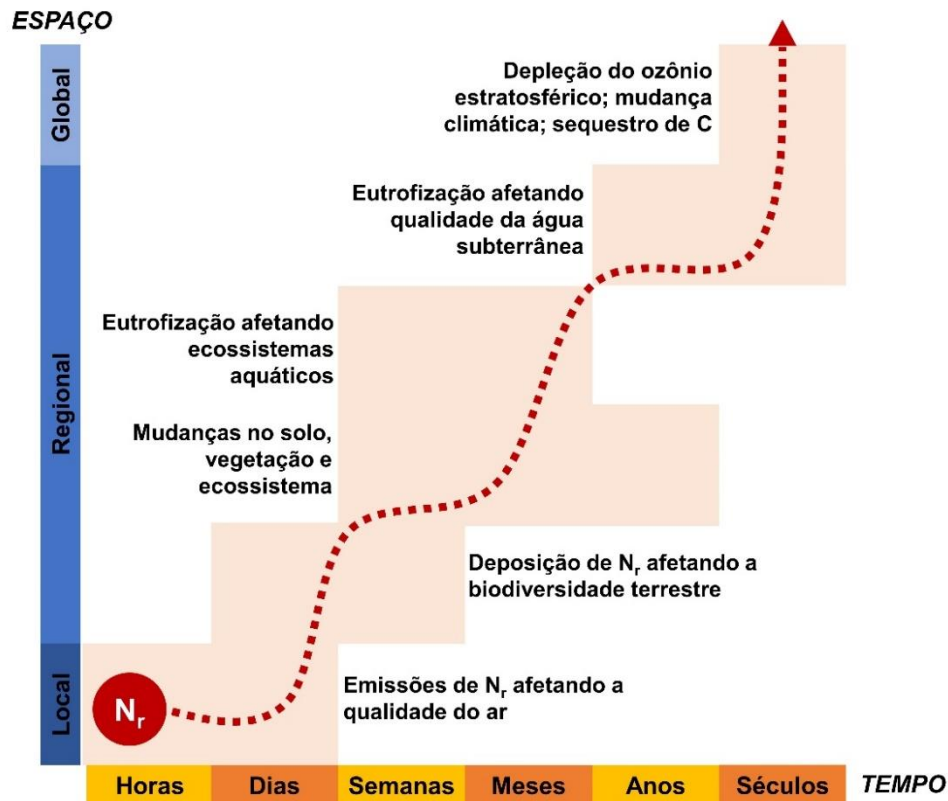
Além da entrada intencional de N_r no meio ambiente por meio de sua produção industrial (Processo Haber-Bosch), atividades humanas que dependem de processos de combustão acabam contribuindo de forma não intencional para a entrada de grandes quantidades de N_r na atmosfera. Os processos de combustão geram 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.

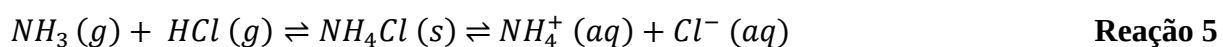
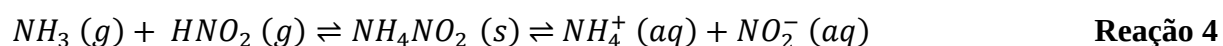
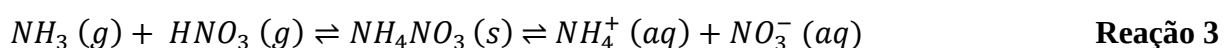
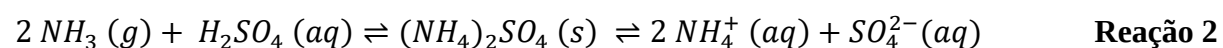
É importante destacar que o gás N_2O , apesar de ser considerado um gás de N_r , não passa por processos de transformação na troposfera, devido sua baixa reatividade química. Em contraste com os demais gases de nitrogênio reativo, que possuem tempo de residência de algumas horas na atmosfera, o N_2O 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.

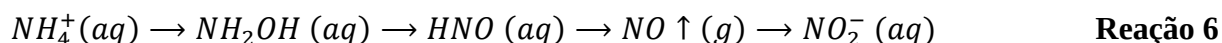
1.2.3 Espécies oxidadas de N_r (NO e HONO)

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.



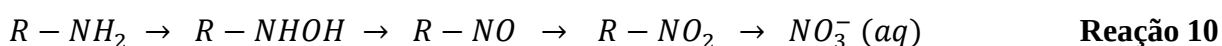
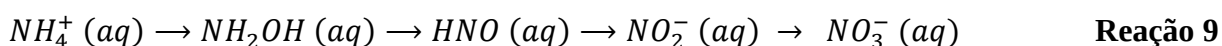
Então, na segunda parte do processo, as *nitrobacterias* oxidam o nitrito a nitrato, utilizando oxigênio como aceptor de elétrons (Reação 7).



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

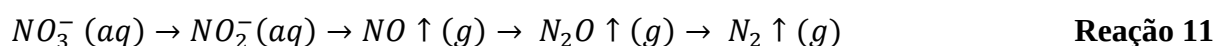


As *nitrosobactérias* e *nitrobactérias* são autotróficas; entretanto, organismos heterotróficos nitrificantes presentes no solo também contribuem para a produção de nitrato. Esses organismos nitrificantes podem produzir nitrato tanto por uma via inorgânica (Reação 9), como por uma via orgânica (Reação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

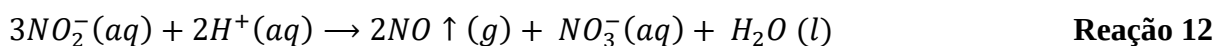


Muitos dos organismos nitrificadores heterotróficos parecem desnitrificar sob condições aeróbias e, portanto, podem ser especialmente importantes como produtores de NO e N₂O em solos florestais.

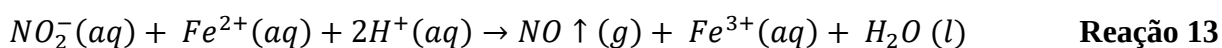
Já na desnitrificação, processo de redução do N nas formas de nitrato e nitrito à N₂ (N com N_{ox} 0), ambos NO e N₂O também são formados, uma vez que são espécies intermediárias no processo de redução (Reação 11). A desnitrificação pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias, no entanto, a desnitrificação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



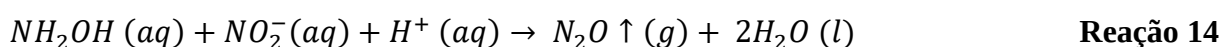
A quimiodesnitrificação, que consiste na decomposição química do nitrito, também pode ser uma via importante para formação de NO em solos ácidos. De modo geral, o nitrito está presente somente em baixas quantidades no solo e é principalmente advindo de processos microbianos. No entanto, altas concentrações 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.



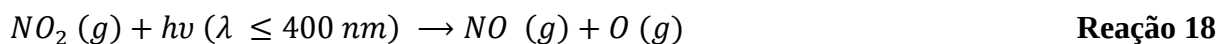
Outra via de redução química do nitrito é através da hidroxilamina. No entanto, esse processo produz N_2O , ao invés de NO (Reação 14).



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).

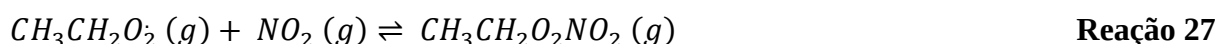


A Reação 25a é a via dominante, pela qual os ciclos catalíticos de NO_x e HO_x se propagam, com produtos que são NO_2 e um radical alcóxi. A via minoritária, 25b, é de terminação de cadeia, e forma um nitrato orgânico monofuncional estável (53).

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).

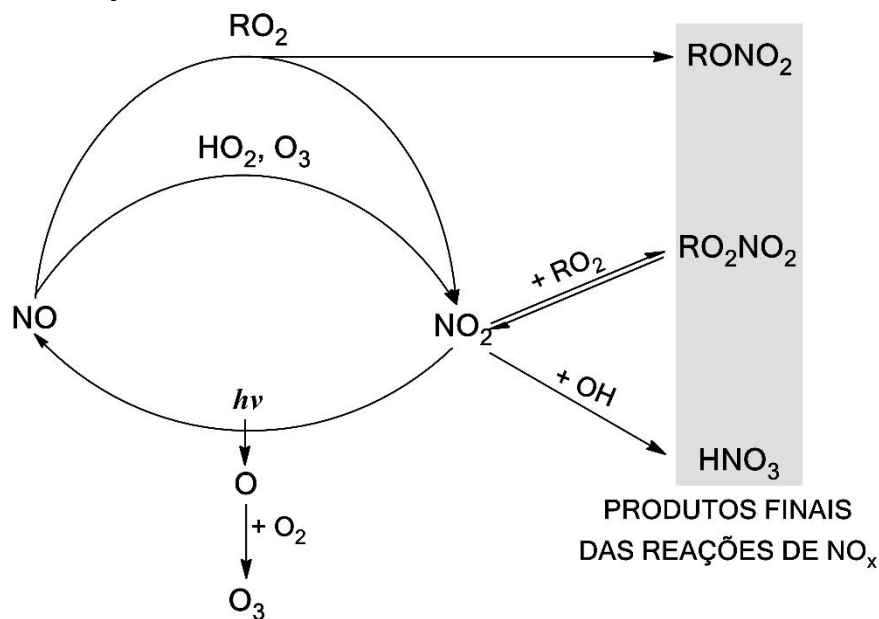


Uma vez formados na atmosfera, estes nitratos orgânicos podem ser transportados por massas de ar, sofrer outras reações químicas, passar por processos de deposição ou ser incorporados ao aerossol atmosférico. O tempo de residência relativamente longo de formas insolúveis, tais como de alguns peróxi-nitratos, 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 .



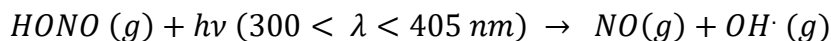
A Figura 2 apresenta uma síntese das principais reações sofridas por NO_x , descritas nesta seção.

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.



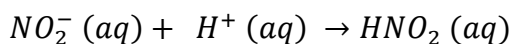
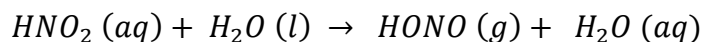
Fonte: PERRING, A. E. (2013).

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).



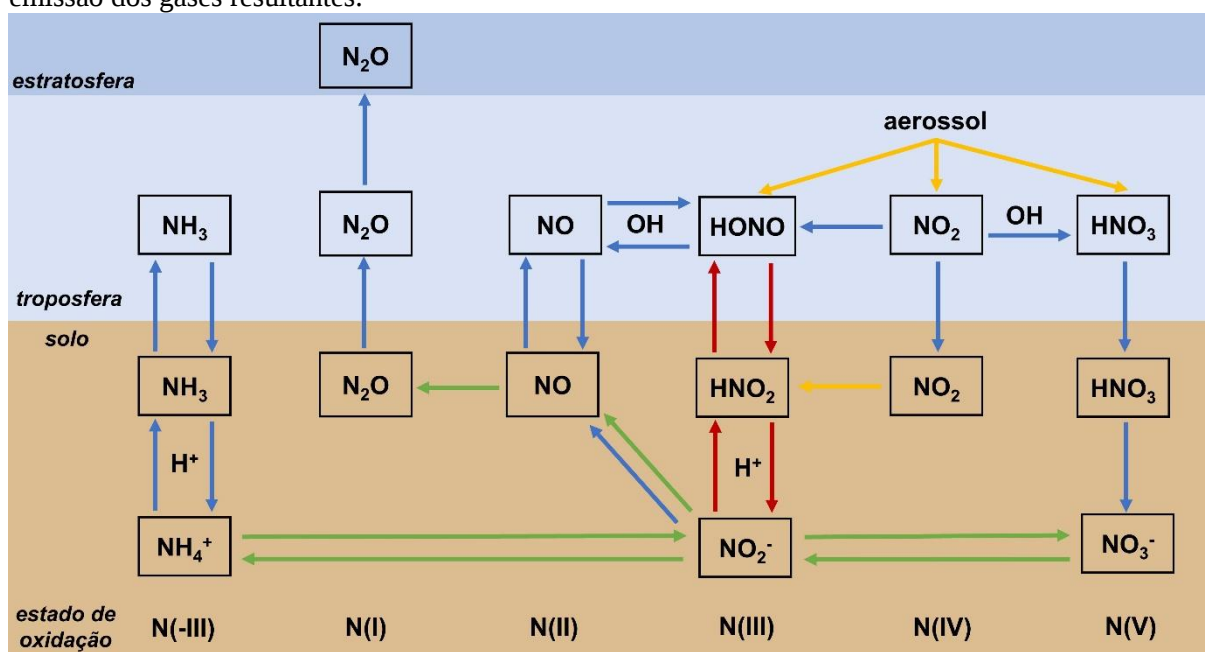
Reação 28

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.

2. OBJETIVO GERAL

Fundamentado no que foi apresentado acima, o objetivo geral deste trabalho é desenvolver, calibrar e aplicar novas metodologias analíticas para medidas das emissões de gases de nitrogênio reativo, NH_3 e NO , provenientes da aplicação do fertilizante nitrogenado em cultura de cana-de-açúcar na região de Araraquara.

Para atingir tal objetivo, o presente trabalho foi dividido em três etapas principais, que serão apresentadas na forma de capítulos, que foram designados:

- I – Métodos analíticos para determinação da concentração de gases de N_r na atmosfera: amostradores passivos;
- II – Fluxos de emissão de N_r proveniente do solo;
- III – Fluxos de emissão e deposição de N_r em diferentes tipos de solo.

O objetivo do primeiro capítulo foi desenvolver e otimizar amostradores passivos para determinação da concentração dos gases NH_3 e NO_2 na atmosfera. No segundo capítulo, buscou-se desenvolver, calibrar e aplicar um método analítico empregando os amostradores passivos previamente otimizados, acoplados a uma câmara semi-aberta para determinação dos fluxos de emissão de NH_3 e NO provenientes do fertilizante aplicado em cana-de-açúcar na região de Araraquara. A terceira parte do trabalho, desenvolvida em parceria com o Instituto Max-Planck (Mainz, Alemanha), objetivou investigar os fluxos de emissão de NO e de deposição de NO_2 em duas amostras de solo de uma mesma região com dois usos (coberturas) diferentes: i. plantação de cana-de-açúcar e ii. mata preservada.

3. CAPÍTULO I – MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GASES DE N_r NA ATMOSFERA: AMOSTRADORES PASSIVOS

3.1 Introdução

O reconhecimento do papel das diferentes fontes de gases de N_r para o ambiente é de fundamental importância para que se possa estabelecer estratégias de mitigação destas emissões e/ou de adaptação aos efeitos danosos resultantes. Para tal, torna-se necessário realizar a análise e o monitoramento da qualidade do ar junto às prováveis fontes de emissão.

O principal objetivo da análise e monitoramento da qualidade do ar é obter informações analíticas confiáveis sobre mecanismos e processos envolvendo poluentes presentes neste compartimento ambiental. A partir da análise, obtém-se a identificação das fontes de emissão de poluentes e avaliação do alcance de sua influência. A partir do monitoramento, obtém-se a avaliação do impacto ambiental, que norteará o estabelecimento de novas políticas e regulamentações para minimização/anulação de possíveis efeitos deletérios (76).

O cumprimento do objetivo anteriormente mencionado não é trivial, já que diversos problemas e desafios precisam ser superados. A primeira dificuldade vem do fato de que os analitos de interesse estão muitas vezes presentes em concentrações traço ou ultratraço, em amostras caracterizadas por uma matriz de composição complexa. Somadas à isso, as significativas flutuações temporais e espaciais das concentrações dos gases e partículas presentes na atmosfera e a possibilidade de interferência por outros compostos, caracterizados por propriedades físico-químicas e níveis de concentração semelhantes ou até superiores às dos analitos-alvo, também devem ser levadas em consideração. Ademais, quando os analitos-alvo possuem elevada reatividade no ambiente, como é o caso neste trabalho, torna-se ainda necessário determinar as reações e produtos preferenciais para que se possa realizar uma avaliação apropriada. Por fim, vale destacar que, em alguns casos, sequer existem padrões ou materiais de referência disponíveis para muitos destes poluentes atmosféricos (76,77).

A amostragem é certamente a etapa mais crítica dentro do esquema total de análise do ar (78). Para este estágio da análise, existem basicamente duas alternativas de amostragem possíveis: a amostragem ativa e a amostragem passiva (79). Na amostragem ativa, uma bomba e um medidor de fluxo são necessários para forçar o fluxo da amostra através do dispositivo de detecção e medir o volume ou taxa de fluxo da amostra durante a amostragem. Essa abordagem é trabalhosa, dependente de fonte de energia para operar, de instalação complexa e de custo

elevado, além de apresentar limitações relacionadas aos resultados obtidos. Uma das mais importantes limitações é que a utilização de bombas na etapa de amostragem pode perturbar a condição “original” da região de estudo e assim, levar a resultados não-confiáveis. Adicionalmente, o bombeamento também pode causar a perda de compostos voláteis e gerar resultados subestimados.

Diferentemente, o princípio de operação da amostragem passiva está fundamentado no livre fluxo das moléculas do analito a partir da matriz da amostra para uma fase receptora. A diferença nos potenciais químicos do analito entre esses dois meios resultam na pré-concentração e separação do analito na fase receptora. Neste caso, o efeito de matriz torna-se negligenciável. Os amostradores passivos também são caracterizados pela simplicidade de operação e baixo custo (80).

Desde a primeira aplicação de amostragem passiva verdadeiramente quantitativa, realizada por Palmes e Gunnison em 1973, vários artigos científicos revisados por pares foram publicados sobre este tópico. Inicialmente projetados para a amostragem de poluentes gasosos presentes no ar, os amostradores passivos são atualmente empregados para amostragem de uma série de analitos presentes também em matrizes aquosas e, mais recentemente, em matrizes sólidas, como solos e sedimentos (81). A Tabela 1 apresenta alguns dos trabalhos publicados nos últimos anos empregando a amostragem passiva para diversos analitos presentes em diferentes tipos de matrizes ambientais.

Tabela 1. Exemplos de trabalhos científicos publicados nos últimos anos empregando a técnica de amostragem passiva.

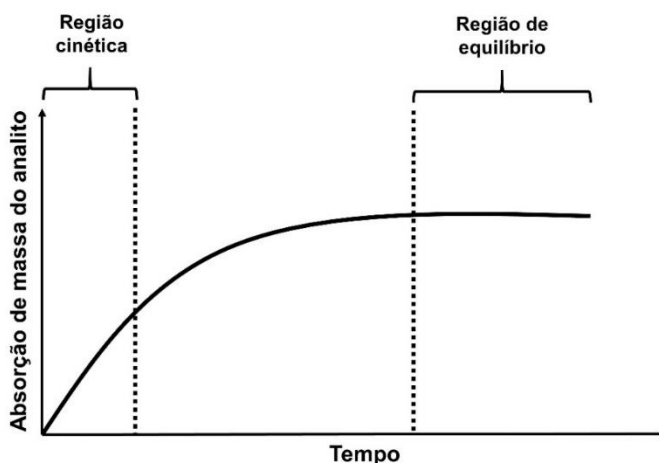
Analito	Matriz	Local de Amostragem	Ano	Referência
NO ₂ e formaldeído	Ar	Ambiente interno de casas	2006	(82)
COV	Ar	Ambiente interno de empresas	2012	(83)
O ₃ , NO ₂ e SO ₂	Ar	Florestas	2003	(84)
NH ₃	Ar	Cultura de trigo	2014	(85)
NH ₃ , NO ₂ e HNO ₃	Ar	Sítios agrícolas e urbanos	2012	(86)
NH ₃	Ar	Indústria de laticínios	2016	(87)
O ₃	Ar	Sítios rurais e urbanos	2010	(88)
Hormônios esteroides	Água	Estação de tratamento de água	2016	(89)
Bifenilas policloradas	Água	Estação de tratamento de água	2016	(90)
Bifenilas policloradas	Sedimento	Baía do Rio São Francisco	2016	(91)

Como ferramenta analítica, a amostragem passiva possibilita alcançar a maior parte dos requisitos básicos relacionados ao preparo da amostra, dentre os quais destaca-se: i) pré-concentração dos analitos, o que promove aumento da sensibilidade das medidas; ii) mudança química na forma do analito, de modo a viabilizar a medida analítica e iii) redução do consumo de solventes (química verde). Devido às características de seu modo de operação, o emprego da amostragem passiva fornece uma série de vantagens práticas, tais como, simplicidade, baixo custo, necessidade de pouco treinamento para manuseio dos dispositivos, dispensam o uso de fontes de energia para sua operação e são portáteis (e, por isso, podem ser utilizados em áreas remotas de difícil acesso) (92).

Embora diferentes modelos de amostradores passivos estejam atualmente disponíveis no mercado, quase todos eles consistem basicamente em um tubo cilíndrico (com função de suporte) contendo dois componentes fundamentais: uma barreira e um sorvente. A barreira pode ser de dois tipos: uma camada estática do meio circundante (amostradores do tipo difusão) ou uma membrana polimérica (amostradores do tipo permeação). Embora ambas sejam empregadas para a amostragem do ar, barreiras do tipo difusão são as mais frequentemente utilizadas. O sorvente, por outro lado, pode ser de diferentes materiais, e deve ser cuidadosamente escolhido dependendo da natureza do analito e da matriz (76).

No interior do dispositivo de amostragem passiva, o transporte convectivo do analito é evitado e o transporte líquido através de sua extensão ocorre majoritariamente devido à difusão molecular, de acordo com as leis de Fick. Quando o amostrador é exposto à matriz da amostra, a coleta do analito pelo material sorvente através da barreira se inicia. Desse modo, a absorção do analito em função do tempo pode ser representada pelo modelo indicado na Figura 4 (81).

Figura 4. Perfil de absorção de massa de analito em função do tempo em dispositivos de amostragem passiva.



Fonte: Adaptado de SEETHAPATHY, S. (2008).

De acordo com o modelo, a absorção do analito pela superfície sorvente ocorre até que os potenciais químicos do analito sobre o material de sorção e na matriz da amostra tornem-se iguais. Dependendo do tipo de barreira, do material sorvente, da geometria do amostrador e do tempo de amostragem, o amostrador passivo pode funcionar em dois regimes de acumulação do analito: cinético ou de equilíbrio.

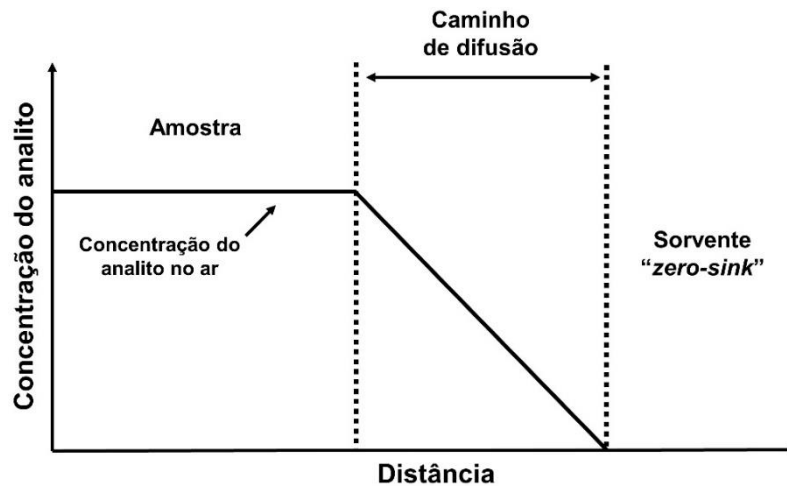
Em dispositivos de amostragem passiva que operam na região do regime de acumulação cinético, a taxa de transferência de massa do analito da matriz para a fase receptora é linearmente proporcional à diferença nos potenciais químicos do analito na fase receptora e na matriz da amostra. Neste tipo de amostragem passiva, assume-se que a taxa de transferência de massa ou taxa de amostragem permanece constante por todo o período de amostragem. Esses amostradores são caracterizados por uma alta capacidade de coleta, de modo a garantir que o analito possa ser constantemente acumulado durante a amostragem. Quando a amostragem ocorre a partir do ar, o sorvente frequentemente escolhido para este tipo de amostrador é aquele que atua como um coletor eficiente ou “*zero sink*” (ou seja, a concentração do analito na superfície do sorvente é praticamente zero). Nessas condições, a quantidade do analito coletado pelo amostrador é proporcional à sua concentração no ar e ao tempo de exposição do amostrador, o que possibilita a determinação da concentração média ponderada no tempo (77).

Por sua vez, dispositivos de amostragem passiva que operam no regime de acumulação na região de equilíbrio, devem ser utilizados por um tempo suficiente para garantir que o equilíbrio termodinâmico entre o ambiente e a fase receptora seja alcançado. O requisito básico da amostragem passiva utilizando essa abordagem é que concentrações estáveis sejam obtidas após um tempo de resposta conhecido. Estes amostradores são caracterizados por uma obtenção rápida de equilíbrio entre os contaminantes no meio amostrado e os contaminantes dentro do amostrador passivo. Uma consequência de se atingir o equilíbrio rapidamente é que os contaminantes também são capazes de se difundir de volta para o ambiente circundante, caso as concentrações ambientais dos contaminantes diminuam. Os resultados obtidos por amostragem passiva no regime de equilíbrio são inadequados para a determinação das concentrações médias ponderadas no tempo de poluentes no ambiente. Assim, a amostragem passiva de equilíbrio não fornece informações quantitativas sobre as concentrações dos poluentes no meio ambiente, mas indica o nível de contaminação no compartimento ambiental monitorado (77).

O perfil de concentração ideal para descrever a absorção de um determinado analito presente no ar por um dispositivo de amostragem passiva funcionando sob regime de acumulação na região cinética, está apresentado na Figura 5. Em amostradores passivos do tipo

difusão, o comprimento do caminho de difusão (representado na Figura 5) é definido pela distância entre o ponto de entrada do analito no dispositivo e a superfície do material sorvente e consiste em uma camada do próprio ar circundante. Já no caso de amostradores passivos do tipo permeação, o comprimento do caminho de difusão é definido pela espessura da membrana polimérica (81).

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.



Fonte: Adaptado de SEETHAPATHY, S. (2008).

Em termos matemáticos, o fluxo molecular unidimensional resultante da difusão de um gás A dentro de um cilindro contendo um gás estagnado, B, é governado pela primeira Lei de Fick (Equação 1) (93).

$$F_A = -D_{A,B}(dC_A/dz)$$

Equação 1

Onde, F_A é o fluxo do gás A ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), $D_{A,B}$ é o coeficiente de difusão do gás A no gás B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C_A é a concentração do gás A no gás B (mol cm^{-3}) e z é o comprimento do caminho de difusão ou comprimento do tubo (cm).

A quantidade do gás transferido (Q_A , mol) em um determinado tempo (t , em s) por um cilindro de raio r pode ser descrito pela Equação 2:

$$Q_A = F_A (\pi r^2) t$$

Equação 2

Integrando-se a Equação 1 e substituindo em Equação 2, obtém-se a equação que descreve a coleta do gás A (mol) presente no ambiente para o interior de um tubo cilíndrico de amostragem, de comprimento z (Equação 3):

$$Q_A = [-D_{A,B} (C_{0,A} - C_A) \pi r^2 t] / z \quad \text{Equação 3}$$

Onde, $(C_{0,A} - C_A)$ é o gradiente de concentração do gás A no interior do tubo de comprimento z , sendo C_A a concentração do gás A no ambiente e $C_{0,A}$ a concentração do gás A na extremidade oposta, na proximidade da superfície sorvente. Considerando-se o uso de um material sorvente eficiente na coleta do gás A, o termo $C_{0,A}$ pode ser considerado zero e, desta forma, a Equação 3 é simplificada (Equação 4):

$$Q_A = D_{A,B} C_A \pi r^2 t / z \quad \text{Equação 4}$$

A partir da Equação 4 é possível determinar a concentração média do gás A presente no ambiente durante determinado tempo (que é o tempo de amostragem), desde que se conheçam o coeficiente de difusão do gás, as dimensões do amostrador passivo e a quantidade em mol do gás A coletado pelo amostrador (94).

Apesar da técnica de amostragem passiva já ser amplamente utilizada e reconhecida como uma ferramenta valiosa no monitoramento ambiental, a confiabilidade dessa técnica em condições ambientais variáveis é sempre assunto de controvérsia. O tratamento teórico para descrever a coleta de um analito e a determinação de sua concentração utilizando as leis de difusão de Fick baseia-se na suposição de que as condições de estado estacionário se aplicam a amostradores passivos. Na prática, isso não é verdade, uma vez que a absorção real dos analitos pode variar dependendo de fatores como concentração e temperatura, a qual define as duas constantes: coeficiente de difusão, no caso de amostradores difusivos, e permeabilidade, no caso de amostradores por permeação. Além disso, o próprio perfil de concentração pode variar substancialmente devido a uma série de fatores, tais como saturação ou comprometimento do material sorvente durante a amostragem. Consequentemente, o desempenho do amostrador passivo deve ser cuidadosamente avaliado no que diz respeito à capacidade de amostragem e taxa de captação, estabilidade de armazenamento, efeitos de temperatura, precisão, vida útil e efeito da umidade para amostragem do ar. A dependência potencial dos resultados a um número tão grande de fatores é a razão para que o *US National Institute Of Safety and Health* (NIOSH)

aceite resultados com uma precisão de $\pm 25\%$ para aplicações de amostragem passiva em ar (81,95).

3.2 Objetivo

Nesta primeira etapa do trabalho, o objetivo foi desenvolver e otimizar amostradores passivos para determinação das concentrações dos gases NH_3 e NO_2 no ambiente. As condições de preparo do material sorvente, bem como as condições experimentais envolvidas nas reações colorimétricas foram investigadas. Estudos de desempenho (repetibilidade, estabilidade, armazenamento) dos amostradores passivos também foram realizados. Esses amostradores passivos foram posteriormente empregados na segunda etapa do trabalho, no desenvolvimento de método para determinação dos fluxos de emissão destes gases a partir do solo (Capítulo II).

3.3 Parte experimental

3.3.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes trietanolamina, ácido oxálico diidratado (CAS n. 6153-56-60), ácido sulfanílico (CAS n. 121-57-3) e salicilato de sódio (CAS n. 54-21-7) foram adquiridos da Synth. Acetona (CAS n. 67-64-1) e ácido acético glacial (CAS n. 64-19-7) foram adquiridos da Qhemis. Etilenoglicol (CAS n. 107-21-1) foi adquirido da Tedia. Os reagentes nitroprussiato de sódio di-hidratado (CAS n. 13755-38-9), sulfito de sódio anidro (CAS n. 7757-83-7) e hipoclorito de sódio solução 10-12% (CAS n. 7681-52-9) foram adquiridos da Neon Comercial. Dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina (CAS n. 1465-25-4) foi adquirido da Merck. Os sais nitrito de sódio (CAS n. 7632-00-0), cloreto de amônio (CAS n. 12125-02-9) e o solvente metanol (CAS n. 67-56-1) foram adquiridos da J. T. Baker. Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de padrão analítico e todas as soluções aquosas descritas a seguir empregaram água Milli-Q (Millipore), resistividade 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$. A solução adicionada aos filtros de celulose (material sorvente) utilizados para coleta do gás NO_2 consistiu em uma solução 11% (v/v) de trietanolamina (TEA), 3,5% (v/v) de etilenoglicol e 25% (v/v) de acetona. Para a coleta do gás NH_3 , a solução adicionada aos filtros de celulose consistiu em uma solução de ácido oxálico 5% (m/v) e 2% (v/v) de glicerol. A solução utilizada na extração dos filtros de celulose utilizados para coleta do gás NO_2 consistiu em uma solução de metanol a 5% (v/v). Os filtros utilizados para coleta da NH_3 foram extraídos com água ultrapurificada.

A solução estoque de dicloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina 0,1% (m/v) foi preparada pela dissolução de 0,05 g do reagente em 50 mL de água. Esta solução é estável por diversos meses desde que mantida em frasco âmbar em refrigerador. A solução de Griess-Saltzman foi preparada a partir da dissolução de 0,5 g de ácido sulfanílico em aproximadamente 80 mL de água contendo 14 mL de ácido acético glacial sob brando aquecimento por alguns minutos. Após a dissolução completa do sólido, a solução foi deixada esfriar. À esta solução, foram adicionados 2 mL de solução 0,1% (m/v) de N-(1-naftil)-etilenodiamina e o volume foi completado para 100 mL com água. Esta solução é estável por diversos meses, desde que mantida em frasco âmbar em refrigerador.

Solução de nitroprussiato de sódio $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pela dissolução da massa correspondente em 100 mL de água. Solução de salicilato de sódio $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pela dissolução da massa correspondente em 100 mL de solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Estas soluções são estáveis por algumas semanas desde que mantidas sob refrigeração. Solução de hipoclorito de sódio na concentração $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pela diluição da solução comercial 10-12% em água. Esta solução deve ser preparada imediatamente antes do uso. Soluções estoque de nitrito de sódio e cloreto de amônio na concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas imediatamente antes do uso, a partir da dissolução da massa correspondente em água ultrapurificada.

3.3.2 *Preparo do material sorvente*

Os filtros de celulose utilizados como superfície sorvente no amostrador passivo para NH_3 foram preparados a partir do seguinte procedimento: i. inicialmente, os filtros de celulose foram mantidos submersos em água ultrapurificada durante dois dias, com processos de enxague e troca da água do banho 4 vezes ao dia; ii. após este período, os filtros lavados foram submersos em solução de ácido oxálico 5% (m/v) e 2% (v/v) de glicerol por 4 horas, seguido de enxague com água ultrapurificada.; iii. por fim, os filtros foram submersos novamente na solução coletora por 12 horas, e secos em dessecador por, no mínimo, 24 horas. Depois de prontos, os filtros modificados foram armazenados embrulhados em papel de filtro também impregnado com ácido oxálico, dentro sacos plásticos com vedação e mantidos sob refrigeração até o momento do uso. Os sucessivos processos de enxague com água ultrapurificada são necessários para garantir a remoção de qualquer íon amônio presente nos filtros antes de sua utilização, uma vez que a amônia é ubíqua no ambiente podendo facilmente contaminar os filtros. Além disto, como as concentrações ambientais típicas de NH_3 são bastante baixas (da

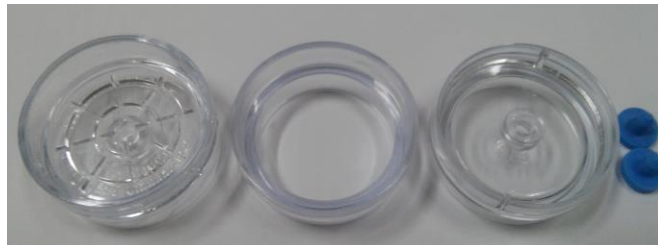
ordem de poucos ppb), pequenas contaminações prévias do analito no material sorvente poderiam levar à erros significativos na resposta obtida.

Já o filtros de celulose utilizados como superfície sorvente no amostrador passivo para NO_2 não necessitaram de pré-tratamento, recebendo diretamente 80 μL de solução de 11% (v/v) de trietanolamina, 3,5% (v/v) de etilenoglicol e 25% (v/v) de acetona, imediatamente antes do uso, na etapa de montagem dos amostradores passivos.

3.3.3 Construção dos amostradores passivos para NO_2 e NH_3

O corpo cilíndrico dos amostradores passivos para NO_2 e NH_3 consistiu em monitores de poliestireno comerciais adquiridos da Millipore (*filter holder*, Millipore cat. nº. M000037A0). As peças que compõem os monitores (bases, junções, tampas e plugues) foram lavadas com água ultrapurificada e, em seguida, secas à temperatura ambiente antes do uso. Na Figura 6 estão apresentadas as peças que compõem o monitor comercial.

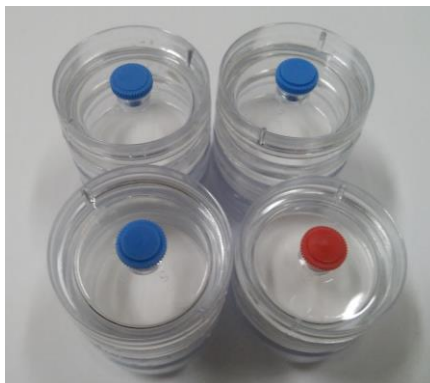
Figura 6. Peças que compõem o monitor comercial utilizado para construção dos amostradores passivos para NO_2 e NH_3 . Da esquerda para a direita: base, junção, tampa e plugues.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Nos experimentos que serão descritos nesta tese, foram empregados “conjuntos de amostradores” nas etapas de amostragem em campo; os conjuntos consistem em 3 amostradores passivos, para fornecer os dados de amostragem em triplicata, acrescido de um quarto amostrador que serve como branco de campo. Este branco de campo é um amostrador passivo preparado da mesma maneira e submetido às mesmas condições de manuseio, transporte e exposição que os demais, entretanto, ele permanece fechado durante o período de amostragem, servindo como controle.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Como superfície sorvente foram utilizados papéis de filtro de celulose circulares (Whatman N°. 41) impregnados com solução reagente específica para coleta de cada gás, com raio igual ao raio interno do amostrador, colocados sobre a base do monitor. Uma membrana de Teflon® (PTFE 0,45 μm de tamanho de poro, 175 μm de espessura e 37 mm de diâmetro, adquirido da Millipore, cat. n°. FHLPO3700) foi colocada sobre a junção acima da base para atuar como barreira a processos de turbulência do ar.

Para as amostragens realizadas em ambientes abertos (*outdoor*), os conjuntos de amostradores foram acondicionados dentro de uma garrafa PET recortada, que serviu como acessório para proteção contra chuva. Os amostradores passivos prontos eram então transportados e instalados no local de interesse (Figura 8). Após o período de amostragem, os amostradores foram devidamente selados e transportados até o laboratório, onde foram mantidos sob refrigeração (à -2°C) até o momento da análise.

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.



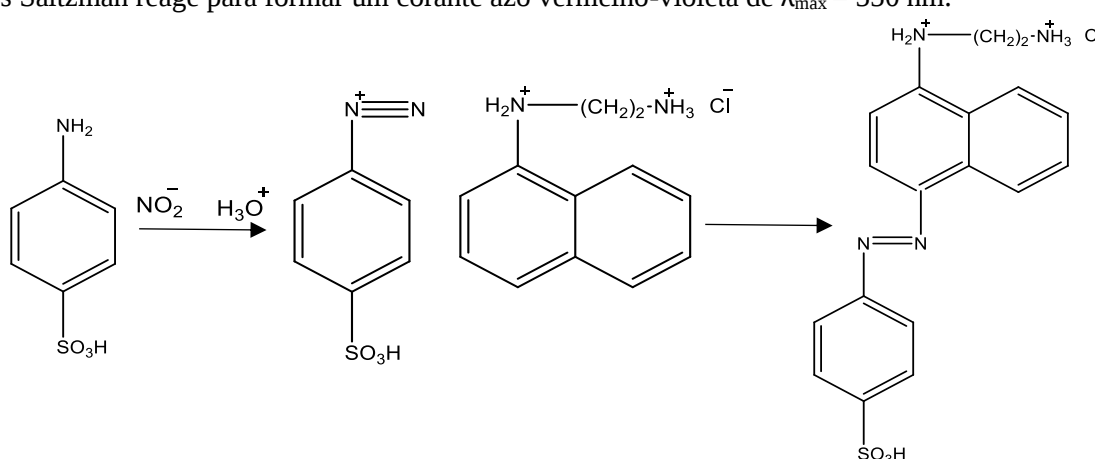
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

3.3.4 Extração e análise do material coletado nos filtros

Ao fim do período de amostragem estabelecido, os amostradores passivos foram devidamente selados, acondicionados em sacos plásticos com vedação e transportados até o laboratório, onde permaneceram sob refrigeração até o momento da análise. A extração do material contido nos filtros foi realizada com auxílio de uma seringa plástica que possui encaixe adequado ao plugue do monitor comercial. Foi utilizado um volume total de 5 mL de solução extratora de etanol 5% (v/v) para a realização de 3 enxagues sucessivos dos filtros, no caso do amostrador para NO_2 e, 5 mL de água ultrapura, no caso do amostrador para NH_3 . As soluções resultantes contendo o material coletado foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL, aos quais foram adicionados: i. para análise do NO_2 : 5 mL do reagente de Griess-Saltzman e ii. para análise da NH_3 : 2 mL de solução de salicilato de sódio $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mL de solução de nitroprussiato de sódio $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mL de solução de hipoclorito de sódio $0,035 \text{ mol L}^{-1}$, nesta ordem (Reação de Berthelot modificada).

O íon nitrito, resultante da reação entre o gás NO_2 e a trietanolamina (solução coletora), reage em meio ácido com o grupo amina do ácido sulfanílico para formar o cátion diazônio, que se acopla à uma molécula de N-(1-naftil)-etilenodiamina para formar o corante azo correspondente, que é monitorado em $\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$, após 20 minutos de reação à temperatura ambiente (Figura 9) (96–98).

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 $\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$.

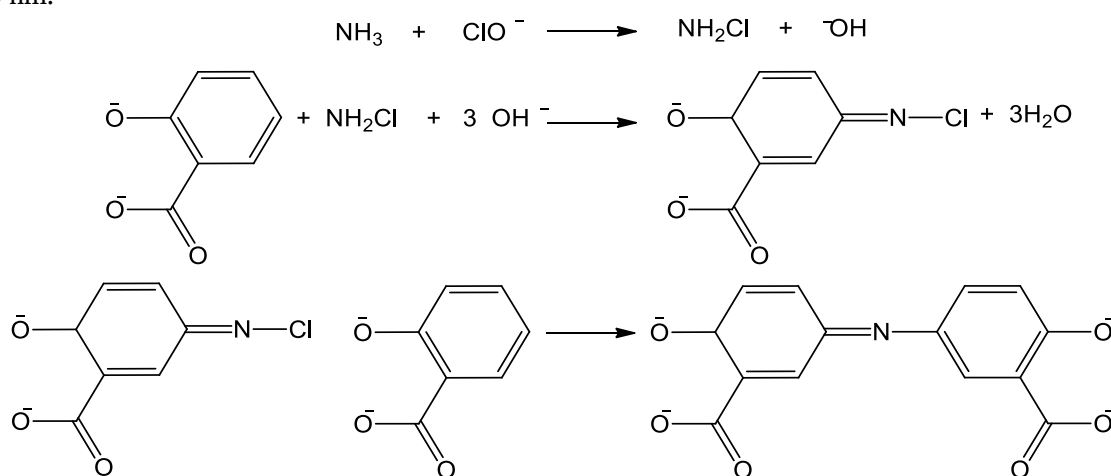


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

O íon amônio, resultante da reação entre o gás NH_3 e ácido oxálico (solução coletora), reage em presença do íon hipoclorito em meio alcalino para formar uma monocloramina, que é convertida à 5-aminosalicilato, em presença de íons salicilato. Este composto intermediário

reage com uma nova molécula de salicilato para produzir um composto indofenol altamente conjugado de coloração verde-azulada, que é monitorado em $\lambda_{\text{máx}} = 660 \text{ nm}$, após 50 minutos de reação à temperatura ambiente (Figura 10) (99–101). Essa reação, conhecida como reação de Berthelot modificada, emprega ainda o nitroprussiato de sódio como catalisador. Todas as medidas espectrofotométricas foram realizadas em Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 com auxílio de cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm.

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 $\lambda_{\text{máx}} = 660 \text{ nm}$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

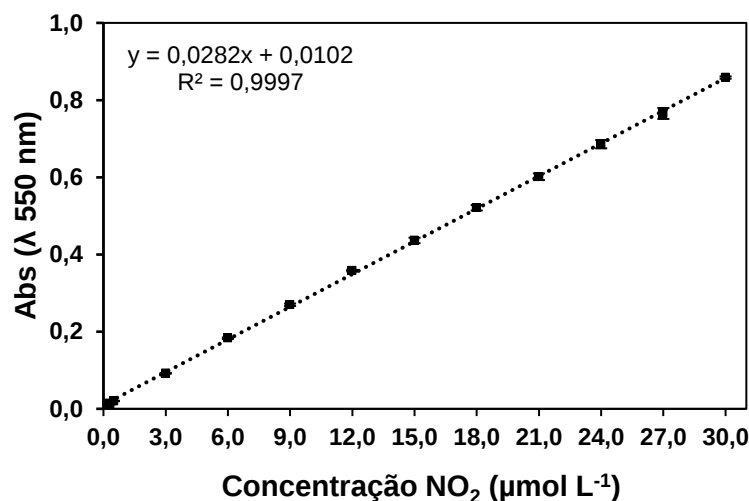
3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Desenvolvimento e otimização do amostrador passivo para NO_2

3.4.1.1 Construção da curva analítica para determinação de NO_2

A curva analítica para o NO_2 foi construída no intervalo de concentração de 0,3 a 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 11). A padronização foi realizada utilizando solução de NaNO_2 em diferentes concentrações. A padronização a partir da solução de nitrito é baseada na observação empírica de que 0,72 mol de NaNO_2 produz a mesma cor que 1 mol de NO_2 na Reação de Griess-Saltzman (96). Às soluções padrão também foram adicionados 80 μL de solução coletora de trietanolamina 11% (v/v), uma vez que esta solução estará presente no material extraído dos filtros das amostras, de modo a obter as mesmas condições de reação das análises.

Figura 11. Curva analítica para o NO₂ no intervalo de 0,3 a 30,0 µmol L⁻¹. As barras de erro indicam o desvio-padrão entre as replicatas ($n = 3$).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

As absorbâncias apresentadas pelas soluções padrão apresentaram comportamento linear com as concentrações de NO₂ e a equação da regressão linear obtida para a curva analítica foi $Abs = 0,0102 + 0,0282 [NO_2]$, para $n = 3$ e $r^2 = 0,9997$. O limite de detecção (LD) foi calculado como sendo $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, a partir da Equação 5:

$$LD = \bar{X} + ts$$

Equação 5

Onde: $\bar{X}$ é a média dos valores dos brancos das amostras ($n = 7$), t é abscissa da distribuição de Student (com intervalo de confiança de 95%) e s é o desvio padrão dos valores dos brancos da amostra.

O limite de quantificação (LQ) foi calculado como sendo $3,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, a partir da Equação 6 e corresponde ao primeiro ponto da curva analítica. Os cálculos de LD e LQ seguem as orientações presentes na normativa DOQ-CGCRE-008 de 2016, do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), que trata sobre validação de métodos analíticos (102).

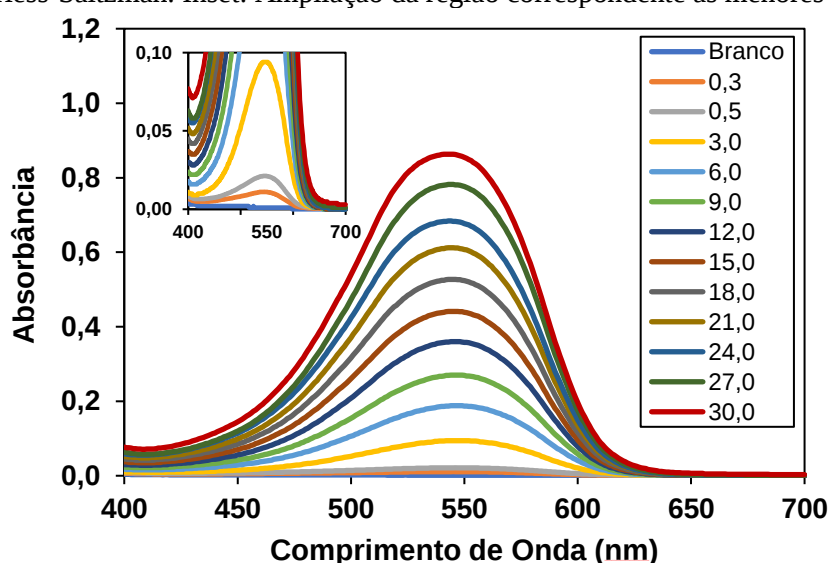
$$LQ = \bar{X} + 10s$$

Equação 6

Um amplo intervalo de concentração foi adotado para a construção da curva analítica de modo a possibilitar a interpolação direta dos sinais obtidos de amostras contendo diferentes concentrações de NO₂ no ambiente. Estudos anteriores realizados pelo Grupo de Pesquisa de

Química Analítica Ambiental mostraram que as concentrações de NO_2 no ambiente podem variar significativamente ao longo do ano, apresentando valores de 8 a 50 ppb. Assim, a ampla faixa de concentração da curva analítica possibilita a análise direta de diferentes amostras provenientes do campo sem a necessidade de diluição das mesmas, o que diminui o número de etapas na análise e possíveis fontes de erros. A Figura 12 apresenta os espectros UV-Vis das soluções padrão de uma das replicatas utilizadas para construção da curva analítica.

Figura 12. Espectros das soluções de NaNO_2 utilizadas para construção da curva analítica para calibração do NO_2 no intervalo de concentração de $0,3\text{-}30\ \mu\text{mol L}^{-1}$, após 20 minutos da adição do Reagente de Griess-Saltzman. Inset: Ampliação da região correspondente às menores concentrações.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Na Tabela 2 estão apresentados os dados das absorbâncias das soluções utilizadas para a construção da curva analítica, suas médias, desvios-padrão (DP) e desvios-padrão relativo (DPR). O sinal do branco foi subtraído do sinal apresentado pelas soluções padrão. Os valores de DPR foram inferiores a 8% para todos os pontos, demonstrando boa precisão entre as medidas.

Tendo a curva analítica para o NO_2 estabelecida, deu-se início aos testes com o amostrador passivo para determinação da concentração de NO_2 presente em ambientes externos.

Tabela 2. Dados de absorvância, médias e desvios-padrão das soluções utilizadas para construção da curva analítica para calibração do NO₂.

Concentração (μmol L ⁻¹)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Média	DP	DPR (%)
0,3	0,012	0,012	0,014	0,013	0,001	7,7
0,5	0,021	0,020	0,020	0,020	0,001	5,0
3,0	0,093	0,091	0,092	0,092	0,001	1,1
6,0	0,183	0,181	0,185	0,183	0,002	1,1
9,0	0,271	0,272	0,266	0,270	0,003	1,1
12,0	0,360	0,358	0,356	0,358	0,002	0,6
15,0	0,429	0,443	0,437	0,436	0,007	1,6
18,0	0,513	0,526	0,524	0,521	0,007	1,3
21,0	0,603	0,592	0,609	0,601	0,009	1,5
24,0	0,680	0,679	0,698	0,686	0,011	1,6
27,0	0,750	0,768	0,778	0,765	0,014	1,8
30,0	0,859	0,855	0,861	0,858	0,003	0,3

3.4.1.2 Teste preliminar do funcionamento dos amostradores passivos para NO₂

Foram construídos 3 conjuntos de amostradores passivos para NO₂ (denominados A, B e C), os quais foram instalados na portaria do estacionamento do Instituto de Química (amostragem *outdoor*) no dia 15 de setembro de 2016. O período de amostragem foi de 24 horas, iniciado às 18h do dia 15 e encerrado às 18h do dia 16 de setembro de 2016. Após o período de amostragem, o material coletado pelos filtros em cada amostrador foi extraído, a reação colorimétrica foi executada e, após 20 minutos, as absorvâncias das soluções foram lidas em 550 nm. Os valores de absorvância apresentados pelos brancos de campo foram subtraídos dos valores apresentados em cada replicata. A Tabela 3 apresenta as absorvâncias médias, DP, DPR, quantidade em mol de NO₂ coletada pelo filtro e concentração de NO₂ atmosférico obtido em cada conjunto.

Tabela 3. Resultado das análises de 3 conjuntos de amostradores passivos para NO₂ instalados *outdoor* pelo período de amostragem de 24 horas.

Conjunto	Abs. média	DP	DPR (%)	Q (mol)	NO ₂ (ppb)	NO ₂ (μg m ⁻³)
A	0,183	0,009	4,9	6,1 x 10 ⁻⁸	16,6	31,2
B	0,191	0,005	2,6	6,4 x 10 ⁻⁸	17,4	32,7
C	0,186	0,017	9,1	6,2 x 10 ⁻⁸	16,9	31,8

As concentrações finais expressas em ppb de NO₂ foram obtidas de acordo com o seguinte procedimento: i. o valor médio das absorvâncias apresentado por cada conjunto foi interpolado na equação da reta referente à curva analítica do NO₂ e a concentração molar foi obtida; ii. sabendo-se que a concentração encontrada refere-se a 10 mL de solução, o número de mols de NO₂ (Q) coletado pelos filtros foi determinado; iii. o valor de Q foi aplicado na

equação deduzida da primeira Lei de Fick da difusão (Equação 4) para determinação da concentração do NO₂ (mol cm⁻³):

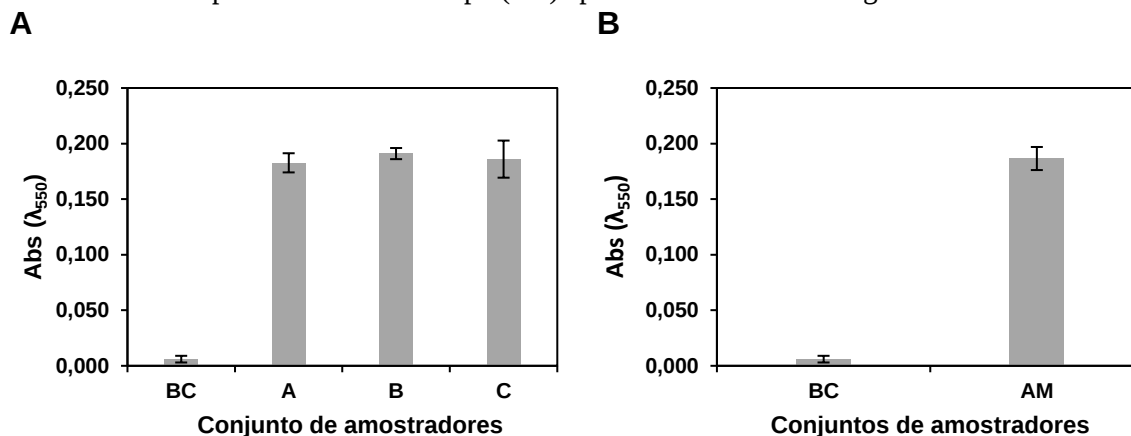
$$Q_{NO_2} = D_{NO_2} C_{NO_2} \pi r^2 t / z \quad \text{Equação 4}$$

Onde: D é o coeficiente de difusão do NO₂ em ar atmosférico à 25°C (0,1594 cm² s⁻¹), πr^2 (cm²) é a área circular do amostrador, t é o tempo de amostragem (s) e z é o comprimento do cilindro do amostrador, ou caminho de difusão (cm); iv. a partir da conversão de unidade de concentração de mol cm⁻³ para mol L⁻¹ e, considerando que o volume molar de um gás a 25°C e a 1 atm é igual a 24,45 L, é possível encontrar o volume de gás NO₂ presente em 1 litro da mistura gasosa, o qual pode ser expresso em termos de ppb.

Além do ppb, outra unidade bastante utilizada para expressar a concentração de poluentes gasosos presentes no ar atmosférico por agências de monitoramento ambiental é o µg m⁻³, e por isso também foi utilizado neste trabalho para facilitar a comparação com resultados obtidos por demais fontes.

A partir da Tabela 3 podemos verificar que os sinais obtidos pelas replicatas em um mesmo conjunto apresentam boa concordância, com desvios-padrão relativos inferiores a 10%. Além disso, é possível verificar boa concordância também entre os diferentes conjuntos, uma vez que, se considerados juntos (n = 9), apresentam um sinal médio de 0,187 ± 0,010 com desvio padrão relativo de 5,3%. A Figura 13A apresenta o sinal médio considerando os 3 conjuntos separadamente e a Figura 13B apresenta o sinal médio das absorbâncias dos 3 conjuntos considerados como 9 replicatas, ambos em comparação com o sinal apresentado pelos brancos de campo. O baixo sinal apresentado pelos brancos de campo evidencia a ausência de contaminação dos filtros de celulose nas etapas de preparo, manuseio, transporte, extração e medida.

Figura 13. A. Valores médios de absorvância apresentados pelos 3 conjuntos (A, B e C) separadamente ($n=3$) e **B.** Valores médios de absorvância 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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Em termos de concentração de NO_2 , a média calculada a partir dos 3 conjuntos foi de $17,0 \pm 0,4$ ppb ($31,9 \pm 0,8 \mu\text{g m}^{-3}$), com desvio padrão relativo de 2,4%. O valor de concentração de NO_2 na atmosfera obtido a partir dos amostradores passivos mostra-se condizente com resultados de estudos anteriores do Grupo de Pesquisa de Química Analítica Ambiental e com as concentrações médias mensais divulgadas pela Companhia Estadual do Estado de São Paulo (CETESB), relativas ao mesmo período do ano de 2016 para o município de Araraquara ($15\text{--}30 \mu\text{g m}^{-3}$) (103,104).

3.4.1.3 Estudo da repetibilidade (precisão) da resposta dos amostradores passivos para NO_2

Cinco conjuntos de amostradores passivos para NO_2 foram construídos e instalados no estacionamento do Instituto de Química no dia 29 de setembro de 2016 às 14h. Após o período de amostragem de 24 horas, o material coletado pelos filtros dos amostradores foi extraído, a leitura das absorvâncias das soluções foi realizada e a as concentrações de NO_2 no ar atmosférico foi determinada (Tabela 4). O objetivo deste estudo foi verificar a repetibilidade da resposta obtida por diferentes conjuntos de amostradores que foram construídos, transportados, instalados em um mesmo local e analisados da mesma maneira, de modo a garantir a confiabilidade dos estudos posteriores em termos de comparação entre resultados provenientes de diferentes amostradores.

Tabela 4. Concentrações obtidas a partir de diferentes conjuntos de amostradores passivos para NO₂ no estudo da repetibilidade.

Conjunto	Conc. média NO ₂ (µg m ⁻³)	Conc. média NO ₂ (ppb)	DP	DPR (%)
A	45,9	24,4	2,4	9,8
B	47,8	25,4	2,1	8,3
C	49,6	26,4	0,3	1,1
D	49,3	26,2	0,6	2,3
E	47,6	25,3	0,4	1,6

Foi verificada adequada repetibilidade na resposta tanto intra como inter-conjuntos de amostradores. Em um mesmo conjunto, os valores de concentração calculados a partir dos dados das replicatas tiveram DPR inferiores a 10% e, na comparação entre as concentrações médias determinadas por todos os conjuntos ($n = 5$), o valor obtido foi de $25,5 \pm 0,8$ ppb ($48,0 \pm 1,5$ µg m⁻³), com desvio-padrão relativo de 3,1%.

Os baixos valores de DPR demonstram boa precisão das medidas com os diferentes amostradores passivos para NO₂, o que evidencia a adequada repetibilidade para efeito de posteriores comparações de resultados.

3.4.1.4 Estudo do tempo de armazenamento do amostrador passivo para NO₂ após etapa de amostragem

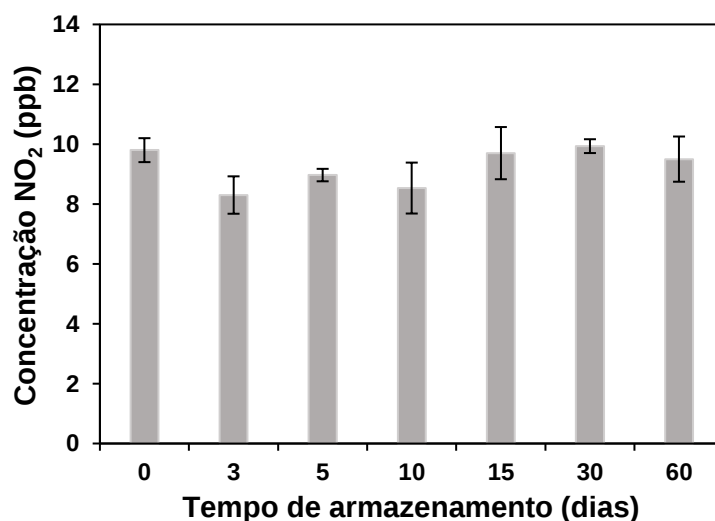
Sete conjuntos de amostradores passivos para NO₂ foram construídos e submetidos a um tempo de amostragem de 24 horas no estacionamento do Instituto de Química, iniciado às 14h30 do dia 13/10/16 e finalizado às 14h30 do dia 14/10/16. Após esse período, todos os conjuntos foram devidamente selados em sacos plásticos contendo fecho de vedação (tipo zip) e trazidos para o laboratório. Um dos conjuntos foi analisado imediatamente após a chegada ao laboratório enquanto que os demais, foram armazenados sob refrigeração à -2°C e analisados em datas planejadas. O objetivo deste estudo foi verificar a estabilidade do sinal medido após diferentes tempos de armazenamento dos amostradores passivos de NO₂ que já passaram pela etapa de amostragem, de modo a se conhecer o tempo pelo qual estes amostradores podem ficar armazenados antes de serem analisados. Esta informação foi importante para a etapa posterior do trabalho, na qual os amostradores passivos foram instalados em plantação de cana-de-açúcar e um grande número de amostras era esperado. Assim, em caso de impossibilidade de análise imediata, seria possível manter as amostras armazenadas sem que houvesse perda do material coletado. A Tabela 5 apresenta as datas das análises e o respectivo tempo de armazenamento pré-análise.

Tabela 5. Datas das análises e respectivo tempo pelo qual o amostrador ficou armazenado após etapa de amostragem.

Data da análise	Tempo para realização da análise (dias)
14/10/2016	-
17/10/2016	3
19/10/2016	5
24/10/2016	10
31/10/2016	17
16/11/2016	33
14/12/2016	60

Após as análises verificou-se que os valores de concentração de NO₂ obtidos nos diferentes tempos de armazenamento variaram de modo aleatório, não apresentando perfil progressivo de queda da concentração medida ao longo do processo de armazenamento (Figura 14). A concentração média de NO₂ obtida com os diferentes conjuntos foi igual a $9,2 \pm 0,6$ ppb ($17,4 \pm 1,2 \mu\text{g m}^{-3}$) e DPR de 7,0%. Com base nestes resultados, concluiu-se que os amostradores passivos para NO₂ podem, caso necessário, ser armazenados pelo período de até 2 meses, sem que haja comprometimento do material coletado.

Figura 14. Variação da concentração de NO₂ (ppb) obtida por diferentes conjuntos de amostradores passivos analisados após diferentes tempos de armazenamento.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Cabe ressaltar também que as concentrações determinadas a partir dos dados em um mesmo conjunto apresentaram novamente DPR inferiores a 10%, o que reforça a boa precisão obtida com este método.

3.4.1.5 Composição da solução coletora

A solução coletora de NO₂ adicionada sobre os filtros de celulose trata-se de solução aquosa contendo trietanolamina e etilenoglicol. A trietanolamina é o reagente que promove a captura do NO₂ e, embora o mecanismo desta reação ainda não esteja bem estabelecido, a estequiometria proposta para NO₂ em solução aquosa fornece uma relação molar de 2 NO₂ : 1 trietanolamina, conforme apresentado nas Reações 31-33 (97).



O etilenoglicol, por sua vez, é empregado como agente umectante, uma vez que, em geral, umectantes facilitam reações gás/sólido pelo aumento na quantidade de moléculas de água sobre os substratos sólidos. As moléculas de água podem mediar a reação favorecendo a entrada de moléculas gasosas na superfície sólida (105).

A solução coletora de trietanolamina/etilenoglicol foi utilizada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa que abordaram a construção de amostradores ativos para o gás NO₂, utilizando como leito sorvente colunas de sílica gel quimicamente ligadas a grupos octadecil (C-18). A literatura sugere que a interação entre solução coletora e substrato não é simples, resultando em uma forte dependência entre a capacidade de coleta e a composição da solução coletora adicionada por massa de substrato (106,107).

Uma vez que no presente trabalho não foi empregado o mesmo substrato dos trabalhos anteriores do grupo envolvendo a determinação de NO₂, um estudo foi conduzido com o objetivo de avaliar a fração de massa de gás coletada do filtro de celulose que recebeu diferentes composições da solução coletora, buscando assim, adotar a composição que promova a maior capacidade de coleta dos filtros, e por consequência, o maior sinal analítico.

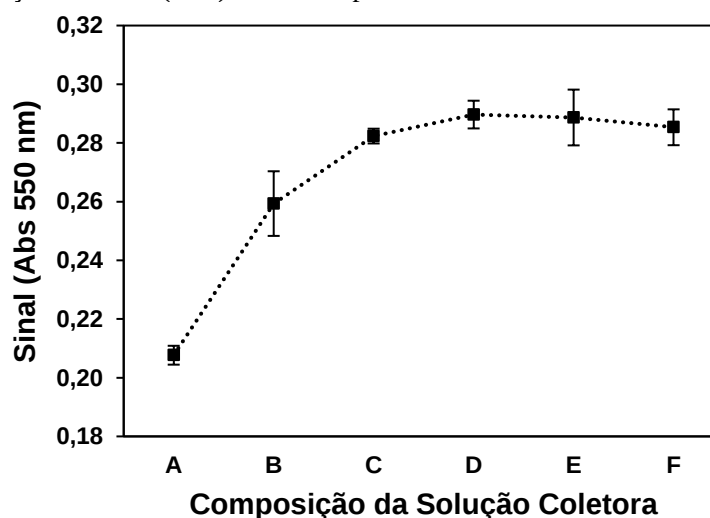
Para tal, 6 conjuntos de amostradores passivos foram construídos, adicionando-se sobre os filtros de celulose 80 µL da solução coletora em diferentes composições (denominadas A-F). Os amostradores foram instalados *outdoor* no estacionamento do Instituto de Química em 15 de agosto de 2017. Após 24 horas de amostragem, o material coletado pelos filtros foi extraído, procedeu-se a reação colorimétrica e, após 20 minutos, as absorbâncias das soluções foram lidas. Os resultados do experimento estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Composição da solução coletora adicionada sobre o filtro de celulose, absorbâncias médias e desvios-padrão obtidos em cada condição (n=3).

Identificação	Composição da solução (% v/v)		Absorbância média	DP	DPR (%)
	Trietanolamina	Etilenoglicol			
A	5,0	3,6	0,208	0,003	1,5
B	5,0	7,2	0,259	0,011	4,2
C	11,0	3,6	0,282	0,003	0,9
D	11,0	7,2	0,290	0,005	1,6
E	22,0	3,6	0,289	0,010	3,3
F	22,0	7,2	0,285	0,006	2,0

É possível verificar a partir dos dados apresentados na Tabela 6 a existência de influência da composição da solução coletora na fração de massa de gás coletada do filtro, sendo que, entre o menor e o maior sinal observado (composição A e D) há um incremento de 39,4% do sinal analítico. Além disso, verificou-se que o comportamento relacionado ao aumento de sinal não é linear com o aumento das concentrações dos reagentes na solução coletora: o sinal cresce com o aumento das concentrações dos reagentes, atingindo um máximo com 11% (v/v) de trietanolamina e 7,2% (v/v) de etilenoglicol, onde passa então a decrescer a partir do aumento nestas concentrações (Figura 15). Uma possível explicação para essa tendência é a de que a fração de massa de gás coletada do NO_2 dependa tanto da interação do analito com o suporte sólido, como com a solução de trietanolamina, e assim, um excesso de trietanolamina sobre o filtro poderia levar à formação de um filme espesso sobre o suporte sólido, diminuindo a interação necessária para a coleta eficiente do NO_2 .

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Em termos de precisão, em todas as composições testadas, as absorvâncias apresentaram DPR bastante baixos (inferiores a 5%), o que não influenciou na escolha da composição. Com base nesse resultado, adotou-se a composição de 11% de trietanolamina e 7,2% de etilenoglicol.

3.4.1.6 Volume da solução coletora

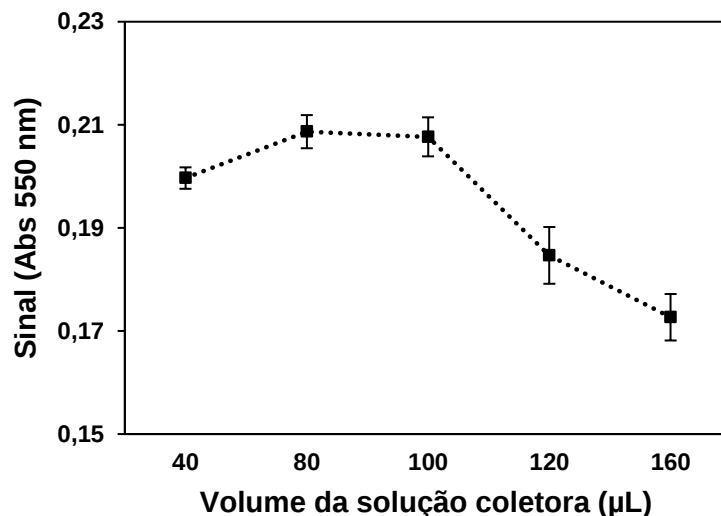
Após verificar a considerável influência da composição da solução coletora na fração de massa de gás coletada do analito, decidiu-se investigar se o volume de solução coletora adicionado sobre o filtro também poderia representar uma variável significativa para a amostragem do NO₂. Para tal, cinco conjuntos de amostradores foram construídos, sendo que diferentes volumes da solução coletora foram adicionados em cada conjunto. Nova amostragem *outdoor* pelo período de 24 horas foi feita (no dia 17 de agosto de 2017 no estacionamento do Instituto de Química) e o resultado obtido após as análises está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Absorvâncias médias e desvios-padrão obtidos a partir da adição de diferentes volumes de solução coletora sobre o material sorvente (n=3).

Volume de solução (µL)	Absorvância média	DP	DPR (%)
40	0,200	0,002	1,0
80	0,209	0,003	1,5
100	0,208	0,004	1,8
120	0,185	0,006	3,0
160	0,173	0,005	2,6

A partir dos dados, verificou-se que o volume de solução coletora adicionado sobre o filtro tem menor influência na fração de massa de gás coletada do que a composição da solução. Entretanto, há uma influência discreta, já que entre o menor e o maior sinal obtido nos diferentes volumes aplicados sobre o filtro (160 e 80 µL) há um incremento de sinal de 20,8%. A tendência de aumento do sinal com o aumento do volume adicionado não foi linear, atingindo o valor máximo de absorvância com um volume de 80 µL (Figura 16) e decaindo a partir da adição de volumes maiores. Isso evidencia mais uma vez que excesso de solução coletora pode dificultar a interação entre o analito e suporte sólido, prejudicando a fração de massa de gás coletada. A precisão apresentada em todos os volumes testados foi satisfatória, não interferindo na escolha do volume. Dessa forma, o volume de solução coletora foi definido em 80 µL.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

3.4.1.7 Erro sistemático pelo uso de trietanolamina na composição da solução coletora de NO_2

A trietanolamina (TEA) é um reagente comumente utilizado para a coleta de NO_2 em amostradores passivos. No processo de amostragem, a molécula de NO_2 que chega à superfície coletora é convertida a íons NO_2^- após a reação com TEA. Diversos trabalhos propuseram diferentes estequiometrias para a formação do íon nitrito nesta solução absorvente, tendo como base os resultados de análises de atmosferas preparadas contendo concentrações conhecidas de NO_2 . Em 1977, Gold realizou uma série de experimentos que possibilitaram a proposição de um mecanismo para a formação do NO_2^- na presença de TEA. O autor demonstrou que a via de reação proposta requer um fator estequiométrico de 0,5 ($2 \text{ NO}_2 : 1 \text{ NO}_2^-$) (97). Mais tarde, entretanto, experimentos indicaram que o fator estequiométrico de 0,5 só se confirmava quando as concentrações de NO_2 eram maiores que 10 ppm. O fator de conversão estequiométrico tem sido experimentalmente determinado com valores ao redor de 0,6-0,7 em concentrações mais baixas de NO_2 . O desvio do fator estequiométrico ideal é atribuído à possíveis reações de competição, mas ainda não há evidência para reforçar esta hipótese.

No presente trabalho, o fator de correção de 0,72, determinado experimentalmente por Shaw e recomendado por Lodge, foi utilizado nos cálculos de concentração de NO_2 (96,108). A não utilização de um fator estequiométrico adequado dependendo da faixa de concentração de NO_2 coletado com TEA pode levar a desvios significativos. Por exemplo, o uso do fator de correção estequiométrico de 0,5 em nosso caso, onde concentrações de NO_2 da ordem de poucos

ppb são obtidos, superestimaria os valores de concentração de NO_2 obtidos em 30% (erro sistemático positivo).

Ainda em relação ao uso de trietanolamina como sorvente para NO_2 , Heal *et al.*(109) apontam haver evidências que em condições de baixa umidade relativa, a TEA pode não estar completamente hidratada e, assim, nem todo NO_2 que chega ao filtro é convertido à nitrito. Consequentemente, as concentrações de NO_2 calculadas (mesmo utilizando o coeficiente de conversão estequiométrico recomendado) serão subestimadas (erro sistemático negativo). Esse problema é evitado em nosso amostrador pela adição de um agente umectante (7,2% (v/v) de etilenoglicol) na composição da solução coletora de trietanolamina adicionada sobre o filtro. Ao adotar essa medida, pôde-se verificar que o filtro de celulose não chega a ficar completamente seco durante o período de amostragem, evitando assim a diminuição de fração de massa de gás coletada de NO_2 pela TEA. Souza *et al.*(94) utilizaram solução de TEA contendo etilenoglicol como solução coletora do gás NO_2 em um amostrador passivo. Medidas simultâneas realizadas em um mesmo local mostraram que os valores de concentração de NO_2 medidos pelo amostrador passivo apresentaram boa correlação com as concentrações obtidas com amostragens ativas (analisadores ativos gerenciados pela CETESB). Nenhuma tendência consistente em subestimar ou superestimar os valores de concentração de NO_2 medidos pelo amostrador passivo em relação às concentrações de NO_2 obtidas com as amostragens ativas foram observadas neste trabalho.

Com base no exposto, ao utilizar o fator estequiométrico adequado para os cálculos de concentração e valendo-se do uso de um agente umectante em conjunto com TEA sobre o material sorvente, os possíveis desvios discutidos acima são minimizados/anulados.

3.4.1.8 Erro sistemático devido à ocorrência de reações dentro do tubo do amostrador passivo

A ocorrência de reações químicas dentro do próprio tubo amostrador pode levar a um erro sistemático positivo nos resultados de concentração no caso do amostrador passivo para NO_2 . Isso se dá porque o material polimérico que constitui o corpo do amostrador (poliestireno) é efetivo no bloqueio da maior parte da radiação UV que pode fotolisar o NO_2 durante o dia. A via fotolítica que causa a destruição do NO_2 é, portanto, bloqueada, enquanto que a reação entre as moléculas de NO e O_3 que se difundem para dentro do tubo continua a ocorrer, levando à formação de um NO_2 “adicional” (110).

A extensão dessa interferência é governada pelas concentrações relativas locais de NO , O_3 e NO_2 , e mais crucialmente, pela proporção entre NO e NO_2 . Em ambientes urbanos, nos

quais a contribuição do NO para o NO_x total é maior, o NO medido como NO₂ devido à reação química pode levar à erros significativos. Em áreas rurais (e semi-rurais), entretanto, onde as concentrações de NO são proporcionalmente menores em NO_x e consideravelmente menores que às de O₃, o erro devido à essa possível reação se torna insignificante (111). Tentativas de correção das medidas de concentração de NO₂ devidos à possíveis reações químicas dentro do tubo amostrador são difíceis, já que o erro sistemático positivo de NO₂ devido à reação química é ditada pelas variações temporais nas concentrações ambientes de NO₂, NO e O₃ durante a amostragem (112).

Visando avaliar a magnitude da formação do NO₂ “adicional”, Heal *et al.*(109) desenvolveram um modelo químico de transporte difusivo para simular as reações dentro do tubo amostrador. As concentrações de NO₂ previstas a partir do modelo estiveram de acordo com as concentrações de NO₂ medidas em dois locais diferentes, apoiando a hipótese de que a redução na taxa de fotólise de NO₂ é responsável pela maior parte do excesso de NO₂ medido pelo amostrador passivo.

Um fator importante que pode contribuir para minimizar/neutralizar o efeito da ocorrência de reações dentro do tubo amostrador é a diminuição do tempo de residência. Os tempos de residência das moléculas de NO e O₃ durante a difusão ao longo do amostrador ditam a extensão da formação de NO₂ dentro do tubo. Para amostradores passivos com caminhos de difusão relativamente longos (ao redor de 7,0 cm), os tempos de residência de NO e O₃ são da ordem de 2,8 minutos, o que faz com que a reação de formação do NO₂ por essa via (que leva apenas algumas dezenas de segundos) tenha tempo suficiente para se processar. No entanto, tempos de residência muito menores podem ser alcançados pela diminuição do comprimento do tudo (caminho de difusão) e, assim, a formação deste NO₂ “adicional” pode ser desprezada.

Os tempos de residência dos gases NO, NO₂, NH₃ e O₃ dentro do amostrador passivo empregado neste trabalho, foram calculados de acordo com a Equação 7:

$$t_R = z^2/2D$$

Equação 7

Onde: t_R é o tempo de residência (s) de uma molécula na zona de difusão, z é o comprimento do caminho de difusão (cm) e D é o coeficiente de difusão (cm² s⁻¹) (113). Considerando os valores de D dos gases corrigidos para 25°C e, levando-se em consideração o comprimento do tubo amostrador que empregamos neste trabalho ($z = 1,4$ cm), obtemos os tempos de residência apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Coeficientes de difusão dos gases O₃, NO, NO₂ e NH₃ à 25°C e respectivo tempo de residência dentro do amostrador passivo.

Gás	D à 25°C (cm ² s ⁻¹)	Tempo de residência (s)
O ₃	0,1692	5,8
NO	0,2112	4,6
NO ₂	0,1594	6,2
NH ₃	0,2318	4,3

Conforme pode ser verificado pelos tempos de residência dos gases NO e O₃, não há tempo suficiente para que a ocorrência da reação de formação de NO₂ dentro do amostrador passivo que utilizamos neste trabalho se processe.

Cabe ressaltar ainda que, considerando o tempo de residência do NO₂, a hipótese de ocorrência de fotólise também pode ser eliminada, já que esta reação leva alguns minutos para se processar durante o dia, e, ainda mais tempo dentro de tubos que bloqueiam parcialmente a luz UV (114). Logo, um possível erro sistemático negativo devido à destruição de NO₂ dentro do tubo amostrador também pode ser considerada insignificante neste caso.

3.4.1.9 Tempo para processamento da reação colorimétrica e interferência da luz

A reação colorimétrica que permite a determinação do NO₂ utilizada neste trabalho é a Reação de Griess-Saltzman. Nessa reação, uma solução contendo o analito é misturada com o reagente de Griess-Saltzman (solução contendo ácido sulfanílico, ácido acético glacial e N-(1-naftil)-etilenodiamina), levando à formação de um azo corante de coloração rosa, de absorvância máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 550 nm. Esse método tem como vantagens seu baixo-custo e simplicidade e tem sido utilizado para a determinação das concentrações de NO₂ em diferentes ambientes. Entretanto, na literatura é possível encontrar divergências no que concerne ao tempo mínimo necessário para total processamento da reação colorimétrica (115–117). Por esta razão, decidiu-se proceder esse estudo com o objetivo de definir o menor tempo possível de reação.

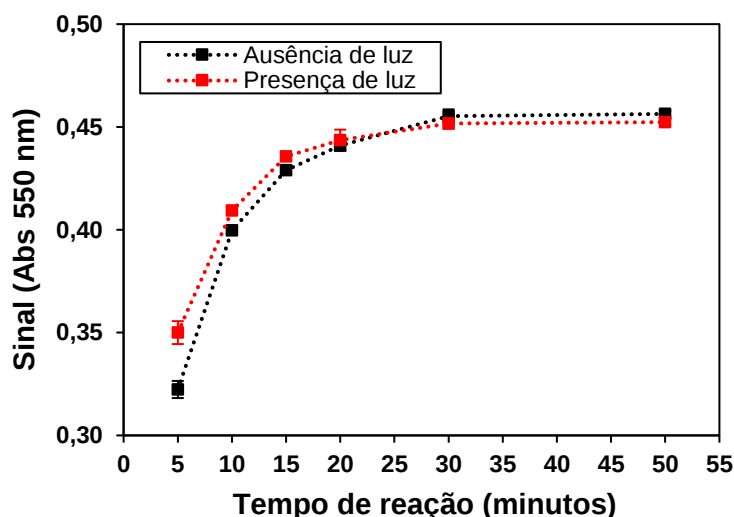
Para tal, solução padrão de NaNO₂ foi preparada de modo a obter-se a absorvância relativa a 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NO₂, procedeu-se a Reação de Griess-Saltzman e a leitura das absorvâncias em 550 nm foi feita em diferentes tempos após a adição dos reagentes. Esse mesmo procedimento também foi realizado mantendo-se os balões volumétricos protegidos da luz de modo a verificar se a presença de luz poderia causar alguma interferência na estabilidade do produto formado e, portanto, na absorvância medida. Na Tabela 9 estão apresentados os diferentes tempos de reação estudados e as absorvâncias obtidas em cada um deles, na presença e ausência de luz.

Tabela 9. Absorbâncias médias apresentadas por soluções de mesma concentração do analito após diferentes tempos de reação, na presença e ausência de luz (n=3).

Tempo de reação (min)	Absorbância (550 nm)					
	Ausência de luz	DP	DPR (%)	Presença de luz	DP	DPR (%)
5	0,322	0,004	1,2	0,350	0,006	1,7
10	0,400	0,002	0,5	0,409	0,002	0,5
15	0,429	0,002	0,5	0,436	0,002	0,5
20	0,441	0,003	0,7	0,444	0,005	1,1
30	0,455	0,003	0,7	0,452	0,003	0,7
50	0,456	0,002	0,4	0,452	0,002	0,4

A partir do gráfico (Figura 17) é possível verificar que a presença de luz durante o processamento da reação colorimétrica acarreta no incremento da absorbância medida nos primeiros minutos, a partir do início da reação. Entretanto, esse efeito vai diminuindo com o decorrer do tempo, sendo que após os primeiros 15 minutos, o sinal apresentado nas duas condições torna-se equiparável e atinge estabilidade completa após 30 minutos de reação. Por esta razão, concluiu-se que para execução desta reação não é necessário empregar nenhum tipo de proteção adicional para evitar interferência da luz durante a execução da reação colorimétrica.

Figura 17. Variação do sinal após diferentes tempos do início da reação colorimétrica na ausência e presença de luz (n=3).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

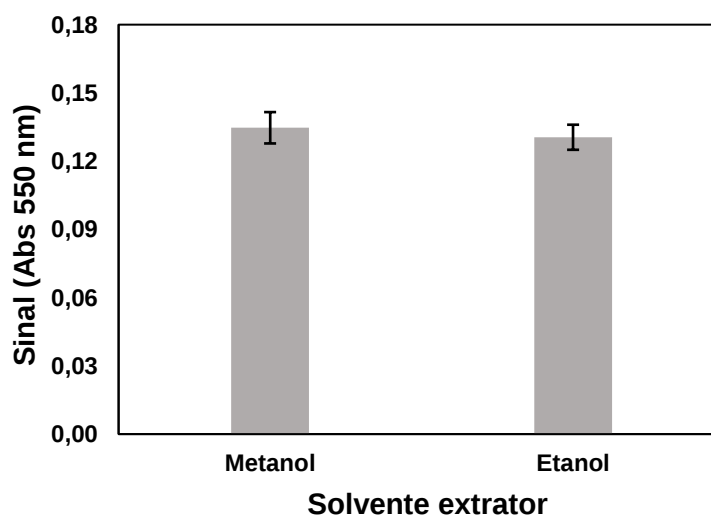
Levando-se em consideração ainda que a absorbância medida aos 20 e 30 minutos de reação apresentam uma diferença de menos de 2% em intensidade, adotou-se o tempo de reação de 20 minutos como condição otimizada nos estudos que se sucederam, tendo em vista que o ganho de sinal não justifica a escolha de um tempo maior.

3.4.1.10 Solvente extrator

Outra variável experimental avaliada foi o tipo de solvente extrator. A literatura sugere que a extração do material contido no substrato sólido impregnado com solução coletora composta por trietanolamina para determinação do NO_2 seja feita utilizando-se solução aquosa contendo 5% (v/v) de metanol para auxiliar na solubilização do composto formado na Reação 21. Considerando a elevada toxicidade que esse solvente apresenta, um estudo comparativo foi conduzido de modo a avaliar se seria possível substituí-lo por etanol. Para tal, 4 conjuntos de amostradores passivos foram construídos e submetidos a um tempo de amostragem de 24 horas *outdoor*. Após o tempo de amostragem, as extrações do material coletado por dois conjuntos foram realizadas com solução de metanol 5% (v/v), enquanto que para os outros dois, as extrações foram realizadas com solução de etanol 5% (v/v). Em seguida, foi procedida a reação colorimétrica e a leitura das absorbâncias em 550 nm.

Como resultado, o sinal médio apresentado por 6 amostras extraídas com solução contendo metanol foi de $0,135 \pm 0,007$, enquanto que para as 6 amostras extraídas com solução contendo etanol foi de $0,131 \pm 0,006$ (Figura 18), com desvios-padrão relativos de 5,2 e 4,6% respectivamente. A diferença verificada, de menos de 3%, foi considerada muito pequena e demonstra que o material coletado pelo filtro também pode ser eficientemente solubilizado com solução de etanol. Esse resultado justificou a substituição do solvente extrator para etanol, tendo em vista os benefícios advindos de não se utilizar um solvente que apresenta elevado risco à saúde, como o metanol.

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).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

3.4.2 Desenvolvimento e otimização do amostrador passivo para NH_3

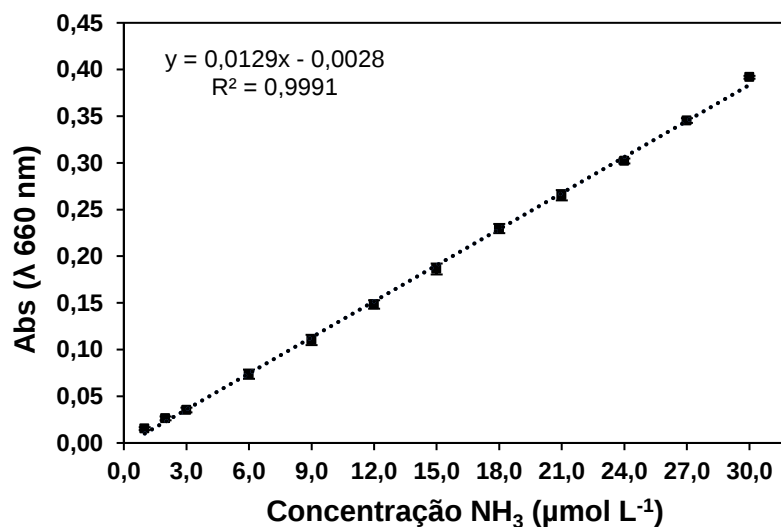
3.4.2.1 Construção da curva analítica para determinação de NH_3

Para o desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da concentração da amônia, foi escolhida a reação de Berthelot modificada. Na reação de Berthelot modificada ocorre a formação de um composto indofenol de coloração verde-azulado, que é monitorado espectrofotometricamente em $\lambda_{\text{máx}} = 660 \text{ nm}$. Este composto é formado na reação entre amônia e um composto fenólico (salicilato de sódio) na presença de catalisador (nitroprussiato de sódio) e um agente oxidante (hipoclorito de sódio), em meio alcalino (Figura 10). Os indofenóis produzidos pela reação de Berthelot apresentam estabilidade de 6 horas ou mais se as soluções forem mantidas em local protegido de CO_2 e luz direta. A formação do indofenol leva aproximadamente 50 minutos à temperatura ambiente (99,118,119).

Uma curva analítica para amônia foi construída no intervalo de 1,0 a 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 19) partindo de soluções padrão de cloreto de amônio (5 mL) em diferentes concentrações, após 50 minutos de reação à temperatura ambiente, com solução de salicilato de sódio 0,4 mol L^{-1} preparada em NaOH 0,5 mol L^{-1} (2 mL), nitroprussiato de sódio $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1 mL) e hipoclorito de sódio 0,035 mol L^{-1} (2 mL).

As absorbâncias obtidas a partir das soluções padrão apresentaram comportamento linear com as concentrações de NH_3 e a equação da regressão linear obtida para a curva analítica foi $\text{Abs} = -0,0028 + 0,0129 [\text{NH}_3]$ para $n = 3$, com $r^2 = 0,9991$. O LD foi calculado como sendo $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, a partir da Equação 5 e o LQ foi calculado como sendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a partir da Equação 6, e corresponde ao primeiro ponto da curva analítica (102).

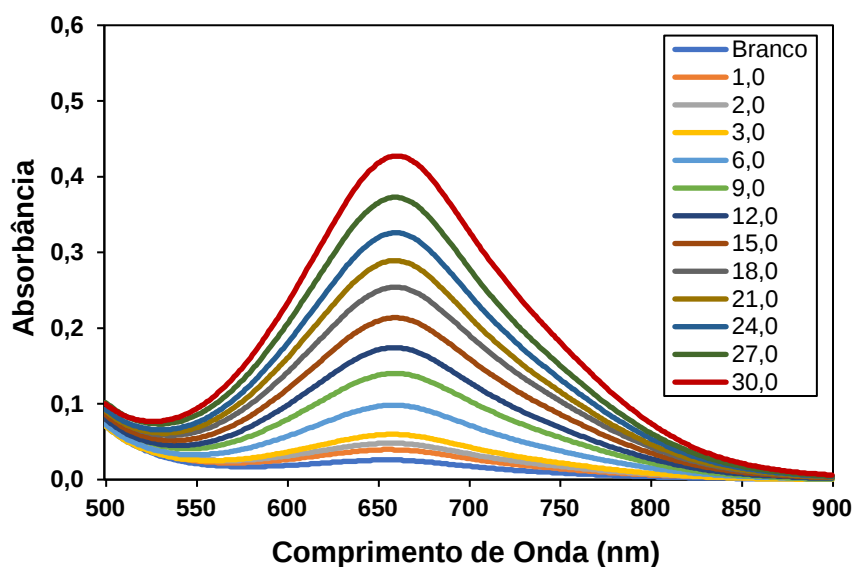
Figura 19. Curva analítica para calibração da NH_3 . As barras de erro indicam o desvio padrão entre as replicatas ($n = 3$).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Da mesma maneira como realizado para o NO_2 , um amplo intervalo de concentração foi adotado para a construção da curva analítica da amônia de modo a possibilitar a interpolação direta dos sinais obtidos de amostras contendo diferentes concentrações de NH_3 no ambiente. Apesar de estudos anteriores terem verificado que as concentrações de amônia no ambiente são, em geral baixas (inferiores a 5 ppb), considerou-se que os amostradores passivos desenvolvidos neste trabalho seriam aplicado diretamente na plantação muito próximos ao solo onde o fertilizante é aplicado. Assim, níveis mais altos de amônia são esperados, devido à proximidade da fonte de emissão. A Figura 20 apresenta os espectros UV-Vis das soluções padrão de uma das replicatas utilizadas para construção da curva analítica para calibração da NH_3 .

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 .



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Na Tabela 10 estão apresentados os dados das absorvâncias das soluções utilizadas para a construção da curva analítica, suas médias, DP e DPR. O sinal do branco foi subtraído do sinal apresentado pelas soluções padrão. Os valores de DPR para todos os pontos foram inferiores a 10%, demonstrando boa precisão entre as medidas.

Tabela 10. Dados de absorvância, médias e desvios-padrão das soluções utilizadas para construção da curva analítica para calibração da NH_3 .

Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Média	DP	DPR (%)
1,0	0,015	0,014	0,017	0,015	0,002	9,8
2,0	0,028	0,027	0,024	0,026	0,002	7,7
3,0	0,033	0,035	0,038	0,035	0,003	8,6
6,0	0,068	0,076	0,077	0,074	0,005	6,8
9,0	0,110	0,105	0,116	0,110	0,006	5,5
12,0	0,144	0,148	0,153	0,148	0,005	3,4
15,0	0,184	0,182	0,193	0,186	0,006	3,2
18,0	0,224	0,232	0,233	0,230	0,005	2,2
21,0	0,259	0,269	0,268	0,265	0,006	2,3
24,0	0,299	0,304	0,303	0,302	0,003	1,0
27,0	0,343	0,348	0,345	0,345	0,003	0,9
30,0	0,392	0,393	0,390	0,392	0,002	0,5

3.4.2.2 Teste preliminar do funcionamento dos amostradores passivos para NH₃

Similarmente ao que foi feito para os amostradores passivos para NO₂, 3 conjuntos de amostradores passivos para NH₃ (3 replicatas e 1 branco de campo em cada conjunto) foram construídos e instalados no estacionamento do Instituto de Química (*outdoor*) no dia 20 de fevereiro de 2017. O período de amostragem foi de 24 horas, iniciado às 15h do dia 20 e encerrado às 15h do dia 21 de fevereiro de 2017. Após o período de amostragem, o material coletado pelos filtros foi extraído, a reação colorimétrica foi procedida e após 50 minutos, as absorbâncias das soluções foram lidas em 660 nm. Os valores de absorbância apresentados pelos brancos de campo foram subtraídos dos valores apresentados em cada replicata. A Tabela 11 apresenta as absorbâncias, médias, DP, DPR e as concentrações obtidas em cada conjunto analisado.

Tabela 11. Resultado das análises dos 3 conjuntos de amostradores passivos para NH₃ instalados *outdoor* pelo período de amostragem de 24 horas.

Conjunto	Abs. média	DP	DPR (%)	Q (mol)	NH ₃ (ppb)	NH ₃ (µg m ⁻³)
A	0,022	0,001	4,9	$1,9 \times 10^{-8}$	3,2	2,2
B	0,036	0,024	66,4	$3,0 \times 10^{-8}$	4,8	3,3
C	0,019	0,006	32,0	$1,7 \times 10^{-8}$	2,7	1,9

Verificou-se certa discrepância entre os valores das absorbâncias, o que acarretou em valores de DPR elevados para o conjunto B e C (superiores a 25%). Diante disso, decidiu-se aplicar o Teste de Grubbs, que é o teste estatístico utilizado para se tomar decisões sobre valores *outliers*. Em outras palavras, o teste indica se algum valor pode ser descartado do conjunto de dados ou não. Após o cálculo de t para o maior e para o menor valor do conjunto de dados, obteve-se t igual a 2,769 referente a replicata 1 do conjunto B. O valor de t de Student tabelado para 8 graus de liberdade e 95% de confiança tem valor de 1,860. Como t calculado foi maior que t tabelado, isso indica que esse valor pode ser descartado. Este foi o único *outlier* presente no conjunto de dados.

Assim, considerando-se todos os valores de absorbância obtidos (exceto o *outlier*) obteve-se o valor médio de absorbância de $0,021 \pm 0,004$, com DPR de 19,0% ($n = 8$). O procedimento aplicado para determinação final da concentração de NH₃ em ppb seguiu os mesmos passos descritos para NO₂ (item 3.4.1.2), considerando-se neste caso, o valor do coeficiente de difusão da NH₃ em ar atmosférico à 25°C ($0,228 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Dessa maneira, a concentração de NH₃ obtida a partir do amostrador passivo foi de $3,0 \pm 0,6 \text{ ppb}$ ($2,1 \pm 0,4 \text{ µg}$

m^{-3}). Este valor de concentração é condizente com o valor relatado em estudos anteriores para o mês de fevereiro (3,1 ppb).

Apesar de o valor de DPR ser superior a 10% para este estudo, considerando-se que trata-se de um teste preliminar e que o risco de contaminação com amônia durante o processo de construção, manipulação, transporte e análise é elevado, este resultado foi considerado promissor e foi dada sequência aos estudos com esta metodologia.

3.4.2.3 Estudo da repetibilidade (precisão) da resposta dos amostradores passivos para NH_3

Cinco conjuntos de amostradores passivos para NH_3 foram construídos e instalados no estacionamento do Instituto de Química no dia 15 de março de 2017 às 10h. Após o tempo de amostragem de 48 horas, foram realizadas as extrações nos filtros dos amostradores, o processamento da reação colorimétrica, a leitura das absorbâncias das soluções e a determinação das concentrações de NH_3 no ar atmosférico (Tabela 12). Objetivou-se neste estudo verificar a repetibilidade da resposta obtida por diferentes conjuntos de amostradores que foram construídos, transportados, instalados em um mesmo local e analisados da mesma maneira, de modo a garantir a confiabilidade dos estudos posteriores em termos de comparação entre resultados provenientes de diferentes amostradores.

Tabela 12. Concentrações obtidas a partir de diferentes conjuntos de amostradores passivos para NH_3 no estudo da repetibilidade.

Conjunto	Conc. média NH_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Conc. média NH_3 (ppb)	DP	DPR (%)
A	1,5	2,2	0,3	13,6
B	1,8	2,6	0,3	11,5
C	1,4	2,1	0,3	14,3
D	1,8	2,7	0,3	11,1
E	1,5	2,2	0,3	13,6

Foi verificada uma boa repetibilidade na resposta tanto intra como inter-conjuntos de amostradores. Em um mesmo conjunto, os valores de concentração calculados a partir dos dados das replicatas tiveram valores de DPR inferiores a 15% e, na comparação entre as concentrações médias determinadas por todos os conjuntos ($n = 5$), o valor obtido foi de $2,4 \pm 0,3$ ppb ($1,6 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$), com DPR de 12,5%.

Conforme pode ser observado, não foram obtidos valores de DPR tão baixos como aqueles obtidos com os amostradores passivos para NO_2 . Uma possível explicação para essa diferença está no fato de que como os níveis de amônia na troposfera são, em geral, muito inferiores aos níveis de dióxido de nitrogênio, pequenas variações nas concentrações medidas

já são suficientes para acarretar erros maiores. Além disto, outro fato que pode contribuir para a menor repetibilidade é a ubiquidade da amônia no ambiente, o que torna o processo de preparo dos filtros e montagem dos amostradores facilmente passível de contaminações.

Considerando-se então a dificuldade existente no preparo dos filtros e em todo o processo de manipulação dos amostradores passivos para NH_3 , e que os níveis medidos no ambiente são bastante baixos (poucos ppb), os valores de DPR obtidos neste estudo demonstram uma precisão adequada para efeito de posteriores comparações de resultados.

3.4.2.4 Estudo do tempo de armazenamento do amostrador passivo para NH_3 após a realização da etapa de amostragem

Com o objetivo de se verificar a estabilidade do sinal medido após diferentes tempos de armazenamento dos amostradores passivos para NH_3 que já passaram pela etapa de amostragem, oito conjuntos de amostradores passivos foram construídos e submetidos a um tempo de amostragem de 95 horas no estacionamento do Instituto de Química. A amostragem foi iniciada às 15h30 no dia 21 de setembro de 2017 e finalizada às 14h30 no dia 25 de setembro de 2017. Esse tempo de amostragem foi utilizado para possibilitar que uma maior quantidade de material fosse coletada pelos filtros e, assim, um maior sinal analítico fosse utilizado como parâmetro neste estudo.

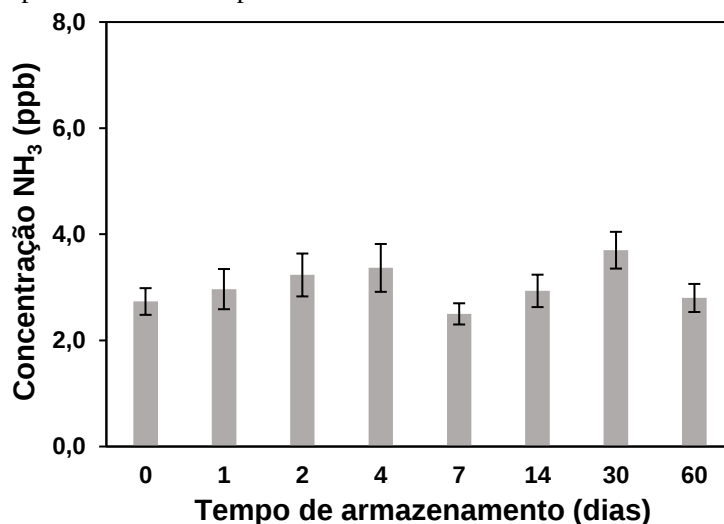
Após o tempo de amostragem, todos os conjuntos foram devidamente selados em sacos plásticos com vedação (tipo *zip*) e trazidos para o laboratório. Um dos conjuntos foi analisado imediatamente após a chegada ao laboratório enquanto que os demais, foram armazenados sob refrigeração à -2°C e analisados em datas planejadas. A Tabela 13 apresenta as datas das análises e o respectivo tempo de armazenamento pré-análise.

Tabela 13. Datas das análises e respectivo tempo pelo qual o amostrador ficou armazenado após etapa de amostragem.

Data da análise	Tempo para realização da análise (dias)
25/09/2017	-
26/09/2017	1
27/09/2017	2
29/09/2017	4
02/10/2017	7
09/10/2017	14
25/10/2017	30
24/11/2017	60

Após o período de estudo e realização de todas as análises verificou-se que os valores de concentração de NH_3 obtidos nos diferentes tempos de armazenamento também variaram de modo aleatório, não apresentando perfil progressivo de queda da concentração medida ao longo do processo de armazenamento (Figura 21), de modo similar ao que foi observado para os amostradores passivos para NO_2 . A concentração média de NH_3 determinada com os diferentes conjuntos ($n = 8$) foi igual a $3,0 \pm 0,4$ ppb ($2,1 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$), com DPR de 13,0%. Essa variação é comparável àquela observada no estudo da repetibilidade, o que indica que o armazenamento (no período estudado) não interfere no desempenho dos amostradores passivos para NH_3 .

Figura 21. Variação da concentração de NH_3 (ppb) obtida por diferentes conjuntos de amostradores passivos analisados após diferentes tempos de armazenamento.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A precisão intra-conjuntos obtida neste estudo apresentou valor similar à precisão obtida no estudo da repetibilidade, sendo que para todos eles, valores de DPR inferiores a 15% foram obtidos (Tabela 14). Cabe destacar aqui, que o fator mais crítico para o desempenho do amostrador passivo para NH_3 é, sem dúvida, a facilidade de contaminação, sendo as etapas de preparo dos filtros e montagem dos amostradores, as fases determinantes para obtenção de resultados confiáveis e precisos.

Tabela 14. Concentrações obtidas a partir de diferentes conjuntos de amostradores passivos para NH_3 no estudo do tempo de armazenamento.

Tempo (dias)	Conc. média NH_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Conc. média NH_3 (ppb)	DP	DPR (%)
-	1,9	2,7	0,3	9,2
1	2,1	3,0	0,4	12,8
2	2,2	3,2	0,4	12,5
4	2,3	3,4	0,5	13,4
7	1,7	2,5	0,2	8,0
15	2,0	2,9	0,3	10,4
30	2,6	3,7	0,3	9,4
60	1,9	2,8	0,3	9,4

3.4.2.5 Concentrações dos reagentes participantes da Reação de Berthelot (salicilato de sódio, nitroprussiato de sódio e hipoclorito de sódio)

A Reação de Berthelot, também conhecida como reação do indofenol, é o nome dado à reação entre íons amônio e fenol que, sob condições oxidantes, resulta na formação de um composto indofenol de coloração verde-azulada. Os reagentes utilizados na reação de Berthelot ou em alguma versão modificada são: um composto fenólico, um catalisador e um agente oxidante. A reação deve ocorrer em pH elevado (ao redor de 12), podendo ser desenvolvida à temperatura ambiente (99).

Neste trabalho, o composto fenólico utilizado foi o salicilato de sódio, devido sua menor toxicidade em relação ao fenol (101). Como catalisador foi utilizado nitroprussiato de sódio, que é o catalisador mais amplamente relatado para esta reação e, embora a etapa na qual ele atua não seja esclarecida, sua presença acelera a formação do composto colorido, além de melhorar e repetibilidade do sinal espectrofotométrico. Por fim, o agente oxidante escolhido foi o hipoclorito de sódio, o qual dá início à primeira etapa da reação com a amônia, levando à formação da monocloroimina (Figura 10) (99,100).

A concentração dos reagentes participantes da reação foi escolhida a partir de pesquisa na literatura, entretanto, de modo a verificar se as concentrações utilizadas permitiam obter a máxima sensibilidade, este estudo foi conduzido.

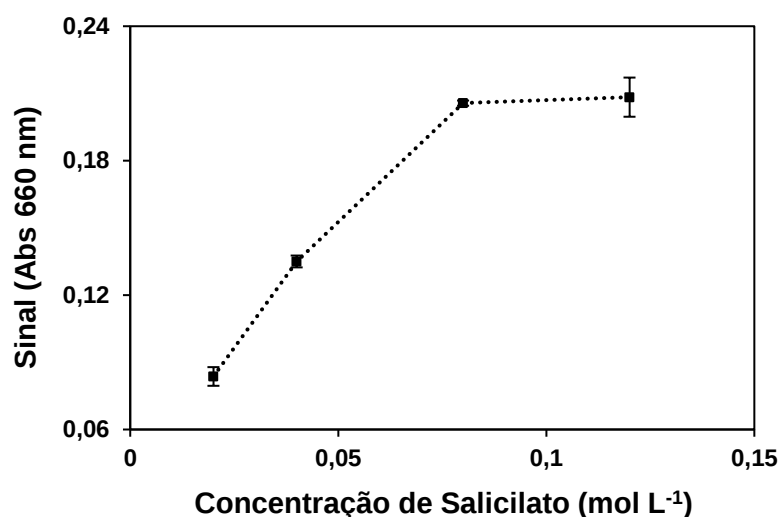
A primeira concentração avaliada foi a do reagente salicilato de sódio. Para tal, a Reação de Berthelot foi feita mantendo-se fixa as concentrações dos demais reagentes participantes e variando-se apenas a concentração de salicilato de sódio. A concentração do analito para todas as replicatas foi mantida em $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. Após 50 minutos de reação, a leitura das absorbâncias foi feita e os resultados obtidos nas diferentes concentrações de salicilato de sódio estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Concentrações de salicilato de sódio presentes no meio reacional, absorbâncias médias e desvios-padrão obtidos em cada condição ($n = 3$) na presença de $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_4Cl .

Concentração de salicilato (mol L^{-1})	Absorbância média	DP	DPR (%)
0,02	0,084	0,004	4,8
0,04	0,135	0,003	2,2
0,08	0,206	0,001	0,5
0,12	0,208	0,009	4,3

É possível verificar a partir dos dados da Tabela 15 a significativa correlação entre a concentração de salicilato presente no meio reacional e o sinal espectrofotométrico medido, sendo que entre o menor e o maior sinal observado (concentrações $0,02$ e $0,12 \text{ mol L}^{-1}$) há um incremento de sinal de 2,5 vezes. Verificou-se também que o comportamento relacionado ao aumento de sinal cresce até a concentração $0,08 \text{ mol L}^{-1}$, ponto a partir do qual o sinal passa a permanecer praticamente estável (Figura 22). Os valores de DPR para todas as concentrações testadas foram bastante baixos (inferiores a 5%), e portanto, não influenciaram na escolha da melhor condição. Dessa forma, a concentração de salicilato de sódio ficou estabelecida em $0,08 \text{ mol L}^{-1}$.

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 ($n = 3$).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

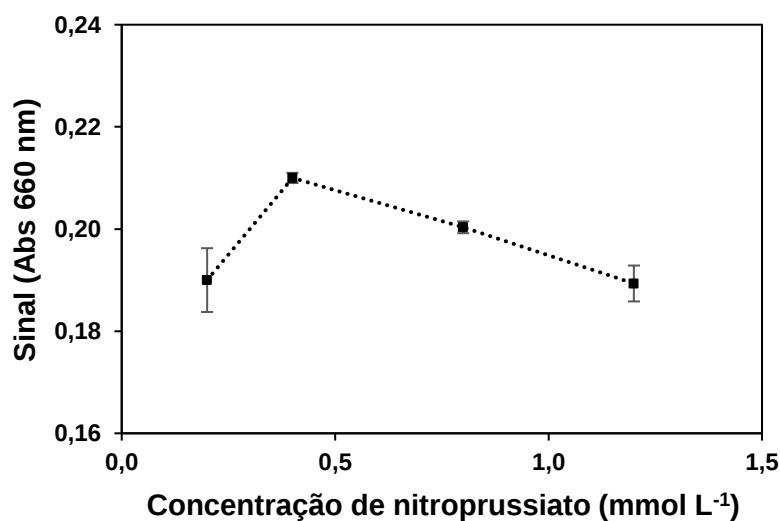
Em sequência, a concentração do catalisador nitroprussiato de sódio foi estudada. Similarmente ao que foi descrito para o salicilato, a concentração dos demais reagentes permaneceu fixa, incluindo a concentração de NH_4Cl em $15,0 \text{ mol L}^{-1}$, e somente a concentração do catalisador foi variada. O resultado deste estudo está apresentado na Tabela 16.

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 $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_4Cl .

Concentração de nitroprussiato (mmol L^{-1})	Absorvância média	DP	DPR (%)
0,2	0,190	0,006	3,2
0,4	0,210	0,001	0,5
0,8	0,200	0,001	0,5
1,2	0,189	0,004	2,1

Como pode ser verificado a partir da Tabela 16, a concentração de nitroprussiato de sódio (no intervalo avaliado) não teve influência tão significativa no sinal medido como à que foi observada para o salicilato. Entre o menor e o maior sinal (concentração 1,2 e 0,4 mmol L^{-1}) foi verificada uma variação de apenas 10% e não foi observada nenhuma tendência aparente de aumento ou diminuição do sinal com o aumento da concentração do catalisador no intervalo estudado (Figura 23). Desta forma, adotou-se a concentração 0,8 mmol L^{-1} de nitroprussiato de sódio por ser a concentração que já vinha sendo utilizada nos estudos com o amostrador passivo para NH_3 .

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 ($n = 3$).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

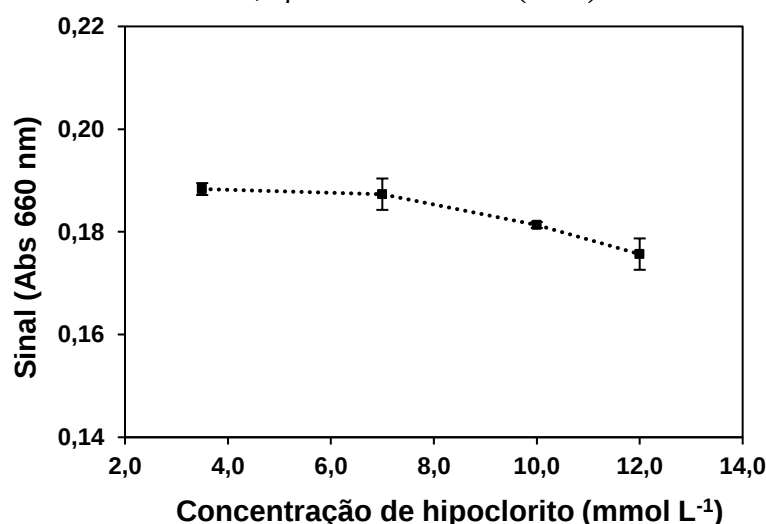
Por fim, a concentração do oxidante hipoclorito de sódio foi avaliada. Quatro concentrações foram variadas no meio reacional contendo a mesma concentração de NH_4Cl . O resultado obtido está apresentado na Tabela 17.

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 $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_4Cl .

Concentração de hipoclorito (mmol L^{-1})	Absorvância média	DP	DPR (%)
3,5	0,188	0,001	0,5
7,0	0,187	0,003	1,6
10,0	0,181	0,001	0,6
12,0	0,176	0,003	1,7

Não foi observada influência significativa no sinal analítico a partir da variação da concentração de hipoclorito no intervalo de $3,5\text{--}12,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 24). A diferença entre as médias das absorvâncias medidas é inferior a 7% e os valores de DPR foram bastante baixos para todas as concentrações testadas. Dessa forma, a concentração de hipoclorito de sódio foi fixada em $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ que é a concentração que já havia sido utilizada nos estudos anteriores.

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 ($n = 3$).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

3.4.2.6 pH de reação

Outra variável importante no processamento da Reação de Berthelot é o pH. O pH elevado é necessário para que todas as espécies do equilíbrio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ estejam na forma de NH_3 e também para garantir a estabilidade da monocloroimina formada na primeira etapa da reação (Figura 10). Assim, a concentração de hidróxido de sódio (utilizado no preparo da solução de salicilato de sódio) foi variada de modo a se obter valores de pH no meio reacional no intervalo de 11–13. A concentração dos demais reagentes foi fixada e a concentração de

NH₄Cl empregada foi de 15,0 mol L⁻¹. A Tabela 18 apresenta os sinais obtidos nas diferentes condições.

Tabela 18. Absorbâncias médias e desvios-padrão obtidos em diferentes valores de pH no meio reacional ($n = 3$) na presença de 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH₄Cl.

pH	Absorbância média	DP	DPR (%)
11	0,108	0,001	0,9
12	0,175	0,001	0,6
13	0,197	0,001	0,5

É possível constatar a partir dos dados da Tabela 18 que o sinal cresce rapidamente com o aumento do pH de 11 para 12, e com menor intensidade de pH 12 para 13. Como a diferença de sinal obtida nos valores de pH mais elevados foi de aproximadamente 11% e, levando-se em consideração que a literatura demonstra que em pH acima de 13 ocorre um aumento da taxa de composição do produto indofenol ocasionando um declínio na intensidade da cor, o pH 12 foi escolhido como condição otimizada.

3.4.2.7 Tempo para processamento da reação colorimétrica e interferência de luz

Por fim, o tempo necessário para processamento da reação de Berthelot foi avaliado. Assim como descrito para a Reação de Griess-Saltzman, a literatura diverge na escolha do tempo de reação, principalmente quando associado à variação de temperatura de reação. Dessa forma, buscando definir o menor tempo possível para o processamento da reação colorimétrica ocorrida à temperatura ambiente, este estudo foi conduzido.

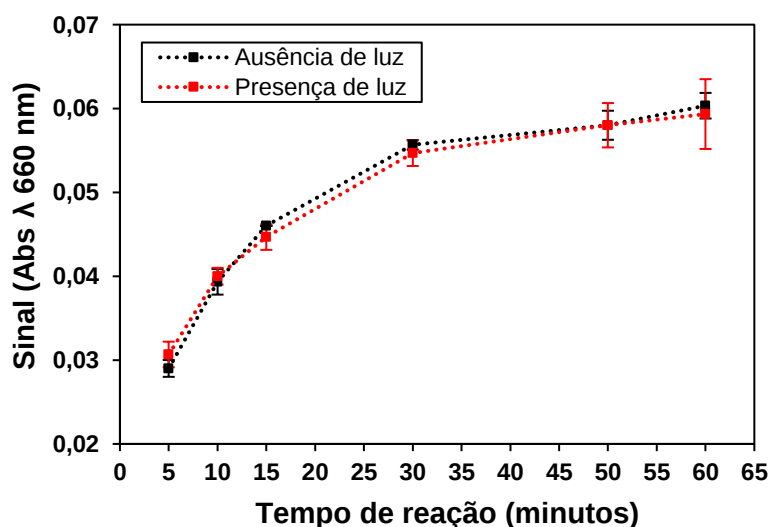
Para tal, procedeu-se a reação de Berthelot contendo 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH₄Cl no meio reacional e fazendo-se a leitura das absorbâncias em 660 nm após diferentes tempos de reação. A possível influência da luz na estabilidade do composto colorido também foi avaliada, repetindo-se o mesmo procedimento descrito, porém mantendo-se os balões volumétricos protegidos da luz. Na Tabela 19 estão apresentados os diferentes tempos de reação estudados e as absorbâncias obtidas em cada um deles, na presença e ausência de luz.

Tabela 19. Absorbâncias médias apresentadas por soluções de mesma concentração do analito após diferentes tempos de reação, na presença e ausência de luz ($n = 3$).

Tempo de reação (min)	Absorbância (660 nm)					
	Ausência de luz	DP	DPR (%)	Presença de luz	DP	DPR (%)
5	0,029	0,001	3,4	0,031	0,002	6,5
10	0,039	0,002	5,1	0,040	0,001	2,5
15	0,046	0,000	-	0,045	0,002	4,4
30	0,056	0,001	1,8	0,055	0,002	3,6
50	0,058	0,002	3,4	0,058	0,003	5,2
60	0,060	0,002	3,3	0,059	0,004	6,8

A partir dos dados da Tabela 19 pôde-se verificar o aumento de sinal ao longo do tempo de reação até aproximadamente 30 minutos, ponto a partir do qual o sinal permanece estável até 60 minutos (Figura 25). Não foi observada diferença no sinal obtido na presença e ausência de luz, o que nos permite concluir que nenhum tipo de proteção especial contra a luz precisa ser utilizado nesta reação. Os valores de DPR foram baixos (inferiores a 7%) em todos os tempos e condições testadas e, por isso, não interferiram na escolha do tempo de reação. Assim, o tempo para processamento da reação de Berthelot modificada realizada à temperatura ambiente ficou definido em 30 minutos.

Figura 25. Variação do sinal após diferentes tempos do início da reação colorimétrica na ausência e presença de luz ($n=3$).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

3.5 Conclusões

A partir dos resultados apresentados neste capítulo conclui-se que a metodologia empregada para o desenvolvimento dos amostradores passivos para determinação dos gases de nitrogênio reativo, NO_2 e NH_3 em ar atmosférico, apresenta precisão adequada para viabilizar sua aplicação. As medidas de concentração destes gases em ar atmosférico utilizando os amostradores passivos apresentaram valores de desvio-padrão relativo inferiores ao nível de precisão aceitável para amostragens passivas ($\pm 25\%$). Em relação à modificação dos filtros de celulose para a coleta de amônia, ressalta-se a importância do cuidado necessário nas etapas de impregnação da solução coletora e montagem dos amostradores, de modo a evitar a contaminação com o analito nesses estágios. Os amostradores passivos para NO_2 e NH_3 resistiram ao armazenamento sob refrigeração à -2°C pelo período de 60 dias após etapa de amostragem, sem perda/degradação do material coletado. Os valores de concentração obtidos com os amostradores passivos foram coerentes com níveis usualmente encontrados no ambiente para esses gases. Por fim, as condições experimentais envolvidas nas reações colorimétricas foram otimizadas visando alcançar melhor sensibilidade, com menor tempo e menor custo.

Diante disso, foi dado início aos estudos de adaptação e aplicação dos amostradores passivos propostos para medidas dos fluxos de emissão de NO e NH_3 provenientes do fertilizante nitrogenado aplicado em cultura de cana-de-açúcar.

4. CAPÍTULO II – FLUXOS DE EMISSÃO DE N_r PROVENIENTE DO SOLO

4.1 Introdução

A troca dos gases de N_r entre a atmosfera e a superfície terrestre tem sido um tema de grande relevância na pesquisa agrícola e de solos há muito tempo. Exemplos de destaque incluem a fixação de nitrogênio por plantas e microrganismos, perda por desnitrificação do nitrogênio do solo na forma de nitrogênio molecular (N₂) e óxido nitroso (N₂O) e a emissão de amônia gasosa (NH₃) de solos fertilizados (49).

Até o momento, diferentes técnicas têm sido empregadas para medir o fluxo de emissão (massa do gás de interesse emitida por área de solo em um determinado tempo de amostragem) de gases traço provenientes do solo, todas apresentando vantagens e limitações específicas. Idealmente, a técnica escolhida para medidas do fluxo de gases a partir do solo deve ser robusta e portátil; deve permitir medidas em múltiplos pontos (em diferentes parcelas ou sub-plots), de modo a capturar possíveis variações sazonais, espaciais (em áreas grandes) e de manejo (em diferentes parcelas). A perturbação das condições ambientais (por exemplo, radiação solar, umidade, concentração de gases traço) em decorrência da instalação do aparato de medida deve ser minimizada, de modo a preservar ao máximo as condições “naturais” dos processos químicos e biológicos do solo (120).

Métodos micrometeorológicos (por exemplo, *eddy covariance*) são considerados ideais no que se refere ao requisito de perturbação mínima. Esses métodos utilizam os dados de medidas da concentração dos gases traço no ar combinados aos dados de medidas meteorológicas (velocidade do vento, temperatura, radiação solar) para determinar os fluxos em escala de campo. Entretanto, esses métodos são limitados a áreas grandes (com extensões de no mínimo 100 m) e só podem ser utilizados para uma pequena variedade de gases traço, para os quais sensores extremamente sensíveis e de rápida resposta (tempo de resposta de 1 Hz ou maior) estão disponíveis (120).

Para avaliação dos fluxos de emissão em áreas menores (geralmente utilizadas para realização de experimentos), métodos de câmara representam a principal alternativa às técnicas micrometeorológicas. Uma câmara típica cobre uma área de superfície de solo entre 0,01 a 1 m². Utilizando múltiplas câmaras espacialmente distribuídas, a variabilidade do fluxo (heterogeneidade) em áreas de campo maiores pode ser avaliada. Considerando o grupo de métodos de câmara para determinação do fluxo de emissão de gases a partir do solo, existem

atualmente uma variedade de conceitos e modelos (*designs*) disponíveis, dentre os quais se destacam, as câmaras do tipo estática e do tipo dinâmica (120,121).

Câmaras estáticas, isto é, câmaras fechadas onde não há fluxo forçado de ar, são amplamente utilizadas para medições de fluxo de gases de efeito estufa ou outros gases traço não reativos. O princípio básico desta técnica consiste em limitar uma porção de solo com uma câmara fechada que permita a troca do gás de interesse entre o solo e o *headspace* da câmara. A concentração do gás dentro da câmara é quantificada ao longo do tempo e transformada em uma taxa de fluxo de emissão do solo. Uma importante limitação das câmaras estáticas é que a condição fechada durante o processo de medição altera significativamente as condições ambientais dentro da câmara (por exemplo, leva ao acúmulo de vapor d'água, aumento de temperatura, esgotamento de CO₂ e outros gases), que podem muitas vezes estar distantes das condições ambientais externas à câmara. Assim, câmaras estáticas podem afetar consideravelmente os processos de emissão e absorção dos gases traço de interesse. Adicionalmente, as condições não estacionárias dentro das câmaras estáticas limita/inviabiliza seu uso para o caso de gases reativos, pois a influência de fontes ou sorvedouros não é constante na câmara, o que faz com que seja difícil quantificar os fluxos de emissão para esse tipo de gás (120,122,123).

Câmaras dinâmicas (câmaras fechadas onde ocorre fluxo forçado de ar), por sua vez, são mais adequadas para medir as trocas de gases reativos entre superfícies. A renovação contínua do ar na câmara garante que as concentrações de gases traço e outros compostos relacionados permaneçam constantes e relativamente mais próximas das condições ambientais do que as câmaras estáticas. A maioria das câmaras dinâmicas reportadas na literatura apresentam características de *design* e operação geralmente ajustadas para medir os fluxos de emissão para um único gás traço. O princípio básico desta técnica consiste em limitar uma porção de solo pela câmara, pela qual o ar (preferencialmente ambiente) é purgado através dela; duas medidas da concentração do gás de interesse são tomadas, uma na entrada (concentração do gás no ambiente) e outra dentro da câmara. Se o ar é bem homogeneizado dentro da câmara, a última medida pode ser feita na saída da câmara. Uma limitação importante das câmaras dinâmicas, é que o fluxo de ar forçado provoca uma maximização da volatilização, devido ao efeito constante de troca do ar na superfície do solo (124). Uma dificuldade que surge na interpretação dos resultados obtidos com câmaras dinâmicas, é que uma ampla faixa de vazões têm sido empregada nos trabalhos reportados, o que torna difícil a comparação das taxas de emissão medidas (120,125). Por fim, câmaras dinâmicas requerem o uso de bombas e medidores de fluxo para realização da aspiração do ar, além do acoplamento da câmara à

analisadores ativos comerciais específicos para o gás traço de interesse, o que torna esse método caro, dependente de fonte de energia elétrica e de difícil instalação em campo.

Além das câmaras fechadas estáticas e dinâmicas, uma terceira configuração de câmara tem sido reportada para medir as taxas de volatilização da NH_3 proveniente do fertilizante, a partir do solo. Nessa configuração, o corpo da câmara apresenta aberturas que permitem a troca com o ar ambiente (minimizando a alteração das condições ambientais) e não há o fluxo forçado de ar em seu interior (não requerem bombas, medidores de fluxo ou fonte de energia para seu funcionamento). Desse modo, essa configuração recebe a denominação semi-aberta estática. O princípio desse método consiste em utilizar um material sorvente impregnado com uma solução coletora para NH_3 , devidamente acondicionado dentro do corpo da câmara (geralmente cilíndrico) de modo a ocupar a área circular da câmara instalada sobre o solo. Assim, toda a amônia volatilizada a partir do solo é coletada pelo material sorvente e, posteriormente, quantificada em laboratório, permitindo o cálculo do fluxo de emissão. As principais vantagens desse método consistem em sua simplicidade e baixo custo. Por sua vez, a principal limitação relacionada ao uso das câmaras semi-abertas consiste na dificuldade de obtenção de valores de recuperação adequados que possibilitem o cálculo da quantidade de amônia volatilizada de maneira precisa (126–129).

Entender o papel de diferentes fontes e sorvedouros de gases traço como NO e NH_3 , bem como sua distribuição temporal e espacial, é um pré-requisito essencial para compreender e modelar a química atmosférica. Conforme foi apresentado, o grande número de fatores envolvidos no processo de emissão dos gases de nitrogênio reativo fazem com que o estabelecimento dos fluxos de emissão a partir do solo torne-se uma tarefa bastante complexa. Além disto, fica evidente, a partir do que foi apresentado, que os métodos atualmente disponíveis para medir os fluxos de emissão de gases de nitrogênio reativo esbarram em importantes limitações. Tais limitações fazem com que o número de estudos e trabalhos reportados sejam insuficientes (ou de difícil comparação entre si) para permitir uma avaliação mais ampla dos processos de emissão. Dessa forma, nesta etapa do trabalho buscou-se desenvolver um método alternativo de baixo custo para determinação dos fluxos de emissão de gases de N_r a partir do solo utilizando uma câmara semi-aberta estática acoplada à amostradores passivos (previamente otimizados). Tal proposta busca viabilizar o aumento no número de medidas, utilizando um método simples, portátil e preciso.

4.2 Objetivo

O objetivo da segunda etapa do trabalho consistiu em desenvolver, calibrar e aplicar uma nova metodologia analítica, simples e de baixo custo, para medir os fluxos de emissão dos gases NH_3 e NO a partir do solo. Para tal, utilizou-se uma câmara semi-aberta acoplada aos amostradores passivos avaliados e otimizados na primeira parte do trabalho. A partir da aplicação da metodologia desenvolvida em cultura de cana-de-açúcar, será possível estimar a contribuição do fertilizante nitrogenado como fonte de emissão destes gases para a atmosfera local.

4.3 Parte experimental

4.3.1 Construção de uma câmara semi-aberta para medida dos fluxos de emissão de NH_3 e NO a partir do solo

A possibilidade de adaptação dos amostradores passivos desenvolvidos e otimizados na primeira etapa do trabalho (descritos no Capítulo 1, item 3) para realização de medidas do fluxo das emissões de NH_3 e NO provenientes de solo fertilizado foi avaliada. O passo inicial consistiu em acoplar os amostradores passivos à uma estrutura resistente que servisse como câmara, a qual seria, por sua vez, instalada sobre o solo para realização das medidas. Caixas plásticas comerciais (Paramount, modelo Pratic Box, composição em polipropileno) foram escolhidas como material de partida para a construção da câmara (dimensões da caixa: 40,0 cm de largura externa, 35,5 cm de largura interna, 27,5 cm de comprimento externo, 24,5 cm de comprimento interno e 27,0 cm de altura). A área de solo limitada pela caixa é de $0,09 \text{ m}^2$, com volume de *headspace* de 23,5 L. Tampas plásticas de garrafa PET foram afixadas ao fundo da caixa com auxílio de fita dupla face de alta aderência (3M), sobre as quais o acessório construído para acondicionar os amostradores passivos foram colocados (Figura 26). Além de permitir a fácil instalação e troca de conjuntos de amostradores de modo simples e rápido, esse *design* ainda possibilita que até 18 replicatas sejam feitas em um mesmo ponto de amostragem.

Figura 26. Fotografias da etapa de fixação dos porta-amostradores no fundo das caixas plásticas, que serviram como estrutura da câmara.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Visando minimizar a modificação das condições ambientais, e, por consequência, das reações que governam as emissões dos gases de interesse, as caixas utilizadas possuem estrutura feita com material transparente, de modo a permitir a entrada de radiação solar em seu interior durante a amostragem em campo. Além disto, dois furos foram abertos em cada face da câmara (totalizando oito aberturas, de 2,0 cm de diâmetro cada uma), de modo a possibilitar trocas gasosas entre a atmosfera interna limitada pelo volume da câmara com a atmosfera exterior; dessa forma, buscou-se minimizar a modificação da composição da atmosfera interna em decorrência do acúmulo de umidade e pelo aumento da temperatura no interior da câmara. Assim sendo, o modelo de câmara proposto neste trabalho apresenta configuração semi-aberta estática.

As câmaras contendo os amostradores passivos foram então posicionadas voltadas em direção ao solo, sendo que a distância entre o solo e os amostradores nesta configuração foi de 10,0 cm. A fixação da câmara ao solo foi feita com espeques de alumínio (Marca: Guepardo, 18 cm), do tipo que se utiliza para montagem de barracas de *camping*, para evitar que ventos e chuvas sejam capazes de movê-las do seu local de instalação durante a amostragem.

4.3.2 Calibração da câmara semi-aberta

Para o estabelecimento da relação quantitativa entre a quantidade de gás emitido pela porção de solo delimitada pela caixa e a quantidade (em mol) dos analitos coletada pelos amostradores passivos na configuração da câmara semi-aberta, tubos de permeação comerciais (padrões primários) para NO₂ (Metronics ® Dynacal, CAS: 10102-44-0, taxa de permeação: 98 ng min⁻¹ ± 25% à 35°C) e NH₃ (Vici Metronics, número de série: 9803, taxa de permeação: 280

ng min⁻¹ à 25°C) foram utilizados para simular a emissão dos gases de interesse a partir do solo. Como o tubo de permeação representa uma fonte pontual de emissão dos gases de interesse, diferentemente do que ocorre em campo, onde a emissão total é resultante de toda a área de solo delimitada pela câmara, um pequeno ventilador (12 V) foi instalado no fundo da caixa, visando promover uma maior homogeneização do gás de interesse que é permeado para o ambiente interno da câmara.

As medidas e registros da temperatura e umidade relativa do ar durante a calibração foram feitas a partir de um termo-higrômetro (Icel, HT-4010). A temperatura média registrada durante as amostragens referentes à etapa de calibração foi utilizada para correção dos valores de coeficiente de difusão (D) dos gases de interesse, tendo em vista a dependência desta propriedade física com a temperatura. A equação descrita por Massman (Equação 8) foi empregada para a correção do valor de D em função da temperatura (T) (130).

$$D_{(T,p)} = D_{(0,1)}(p_0/p)(T/T_0)^\alpha \quad \text{Equação 8}$$

Onde $T_0 = 273,15 \text{ K}$ (0°C) e α é o valor numérico de ajuste proveniente da regressão linear dos valores de D medidos *versus* os valores de D calculados, cujo valor é limitado entre 1,5 e 2,0. Partindo-se do valor recomendado para o coeficiente de difusão de NH₃ e NO₂ em ar à 0°C e, considerando-se $p = p_0$ e $\alpha = 1,81$ (valores de D_0 e α recomendados pelo autor), obteve-se o valor de D corrigido de acordo com a temperatura média registrada durante a amostragem (130).

Além da correção do valor do coeficiente de difusão, a temperatura média registrada durante a amostragem também foi empregada para correção da taxa de permeação dos dispositivos de permeação comerciais, conforme indicado no certificado de calibração de cada dispositivo (variação da taxa de permeação do gás *versus* temperatura). Essa correção permite obter a quantidade de gás total permeada a partir do tubo de permeação em um determinado tempo, em diferentes temperaturas.

A etapa de calibração foi inicialmente realizada em laboratório, e para tal, a câmara contendo os amostradores passivos foi colocada sobre uma bandeja plástica preenchida com areia grossa até uma altura de 5,0 cm, de modo a simular a instalação da câmara sobre o solo em campo. Para evitar quaisquer interferências devido à possíveis emissões de NH₃ provenientes da areia, este material foi previamente lavado com solução de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹, seguido de enxague com água ultrapurificada e secagem em estufa. Assim, as únicas

fontes dos gases de interesse na etapa de calibração foram provenientes dos tubos de permeação (padrão primário).

4.3.3 Análise do solo

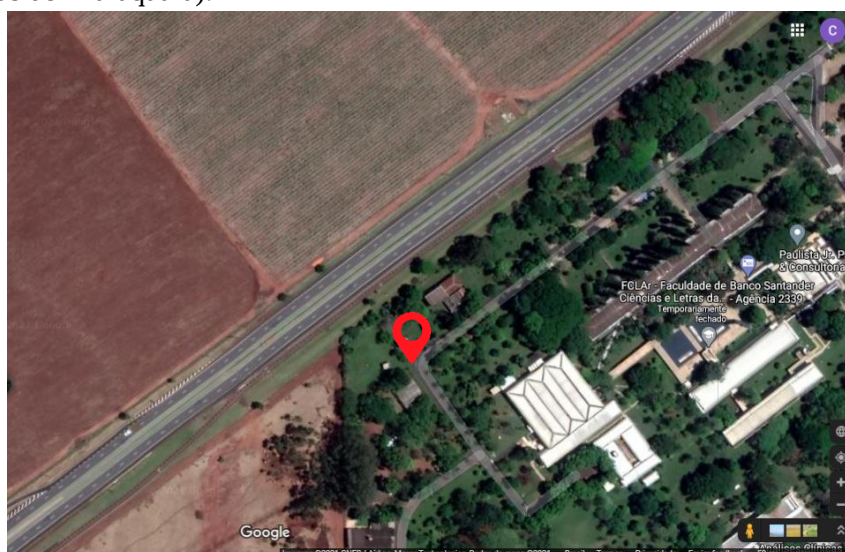
As análises das propriedades físicas e químicas da camada de 0–20 cm de solo das áreas experimentais foram feitas pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC).

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Estudo piloto: avaliação da viabilidade de utilização dos amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta para medidas em campo

Um estudo piloto foi conduzido para avaliar a viabilidade de utilização dos amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta para medidas em campo. Uma área experimental de aproximadamente 11 m² de solo foi delimitada no terreno da Estação Meteorológica da UNESP de Araraquara (21°48'52.9"S 48°12'10.2"W). O local escolhido não possui construções de grande porte e está a uma distância de aproximadamente 100 metros de um canal (Figura 27).

Figura 27. Imagem por satélite da área onde o estudo piloto foi realizado (Estação Meteorológica da UNESP, campus de Araraquara).



Fonte: Google Maps

A área experimental foi dividida em quatro parcelas que receberam os seguintes tratamentos: i. controle, solo seco; ii. controle, solo úmido; iii. fertilizado, solo seco e iv. fertilizado, solo úmido. As parcelas fertilizadas receberam aplicação de sulfato de amônio em cobertura sobre o solo na dosagem de 150 kg ha^{-1} . Às parcelas que serviram como controle, nenhum fertilizante foi adicionado. As parcelas com a designação “solo úmido” receberam aplicação arbitrária de água logo após a fertilização. Neste estudo piloto, a aplicação de água teve como objetivo investigar de modo preliminar a influência da umidade na emissão dos gases alvo. (Figura 28).

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Três conjuntos de amostradores para NH_3 ($n = 9$) e três conjuntos de amostradores para NO_2 ($n = 9$) foram preparados em laboratório e acoplados à câmara imediatamente após a aplicação do fertilizante nitrogenado sobre o solo. Os amostradores passivos foram preparados em laboratório e permaneceram embalados e selados durante o transporte. O período de amostragem na etapa piloto foi de 24 horas. Ao fim da amostragem, os amostradores passivos foram novamente selados e transportados de volta ao laboratório. Após a realização das extrações e das reações colorimétricas, as concentrações dos gases medidas pelos amostradores nos diferentes tratamentos foram determinadas.

Em relação ao gás NO_2 , que seria proveniente da rápida oxidação do NO após emissão do solo, uma discreta diferença entre as concentrações medidas pelas parcelas controle e fertilizadas foi observada (Tabela 20), indicando que nas primeiras 24 horas da aplicação, esta espécie não tem formação/emissão significativa. Esse resultado é condizente com o momento da amostragem (primeiras 24 horas após a aplicação do fertilizante), já que o nitrogênio adicionado ao solo na forma de NH_4^+ (proveniente do fertilizante sulfato de amônio) precisa

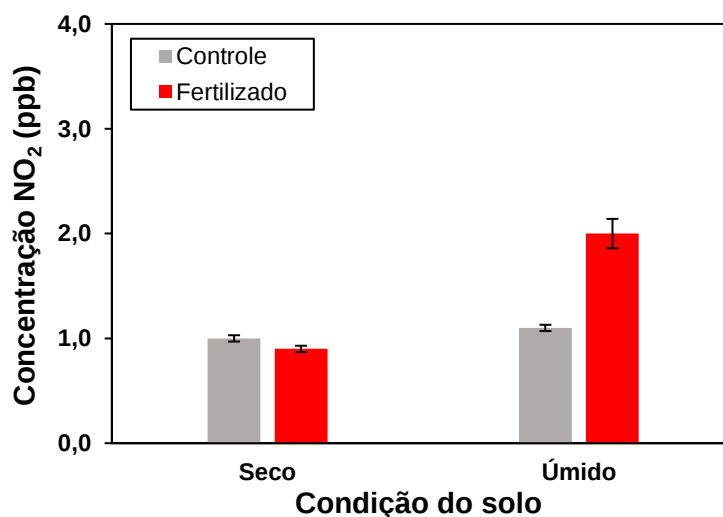
primeiro passar pelos processos de oxidação mediado por bactérias, para então haver a liberação das espécies oxidadas resultantes dos processos de nitrificação e desnitrificação.

Tabela 20. Concentrações de NO_2 determinadas nos diferentes tratamentos do estudo piloto utilizando o amostrador passivo ($n = 9$).

Tratamento	Condição do solo	Concentração média NO_2 (ppb)	DPR (%)	Concentração média NO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Controle	Seco	$1,0 \pm 0,03$	3,3	1,8
Fertilizado	Seco	$0,9 \pm 0,03$	3,1	1,7
Controle	Úmido	$1,1 \pm 0,03$	3,1	2,1
Fertilizado	Úmido	$2,0 \pm 0,14$	6,7	3,8

Os valores de DPR referentes às concentrações determinadas pelas diferentes replicatas foram inferiores a 10% para todos os tratamentos, demonstrando a boa precisão do método (Figura 29) também para as medidas realizadas com a câmara sobre o solo. Cabe destacar que os sinais obtidos neste estudo, estão acima dos sinais mínimos medidos pelos amostrador passivo, o que indica que eles podem ser empregados de modo simples e efetivo para o monitoramento dessas emissões.

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).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Diferentemente dos resultados obtidos para NO_2 , concentrações extremamente elevadas de NH_3 foram obtidas nas parcelas fertilizadas, tendo sido necessário realizar a diluição das amostras para que o sinal medido se adequasse ao intervalo da curva analítica. A amostra correspondente ao tratamento fertilizado em solo seco foi diluída 10 vezes e a amostra

correspondente ao tratamento fertilizado em solo úmido foi diluída 20 vezes. As concentrações obtidas em cada tratamento estão apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21. Concentrações de NH_3 determinadas nos diferentes tratamentos do estudo piloto utilizando o amostrador passivo após 24 horas de amostragem ($n = 9$).

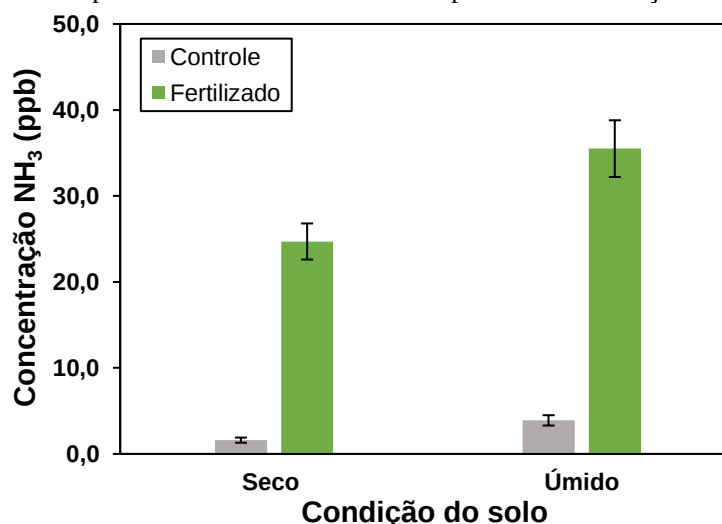
Tratamento	Condição do solo	Concentração média NH_3 (ppb)	DPR (%)	Concentração média NH_3 ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Controle	Seco	$1,6 \pm 0,3$	21,2	1,1
Fertilizado	Seco	$24,7 \pm 2,1^a$	8,6	17,0
Controle	Úmido	$3,9 \pm 0,6$	15,0	2,7
Fertilizado	Úmido	$35,5 \pm 3,3^b$	9,3	24,5

^a concentração na amostra diluída 10 vezes

^b concentração na amostra diluída 20 vezes

O fato de as elevadas concentrações de NH_3 serem provenientes apenas dos tratamentos que receberam fertilização nitrogenada (Figura 30), evidencia a intensa volatilização da amônia proveniente dessa fonte nas primeiras 24 horas de sua aplicação sobre o solo. Isso é um indicativo de que parte considerável da perda do nitrogênio adicionado no solo na forma do fertilizante sulfato de amônio se dá pelo processo de volatilização da amônia. Isso também nos leva a inferir que essa emissão pode ter impacto significativo sobre a composição da atmosfera local.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A partir dos resultados foi possível verificar que a umidade no solo exerceu um papel intensificador do processo de volatilização da amônia, apresentando uma concentração quase três vezes superior no tratamento fertilizado em solo úmido em comparação com a concentração obtida no tratamento fertilizado em solo seco. Essa diferença está provavelmente relacionada à maior solubilização do íon amônio (do fertilizante aplicado na forma do sal sulfato de amônio) ocorrida na parcela umidificada, o que acarreta uma maior quantidade dessa espécie em fase aquosa, permitindo com que mais amônia escape na forma de gás para a atmosfera (131).

Adicionalmente, concluiu-se que a instalação e utilização da câmara semi-aberta acoplada aos amostradores passivos para medidas em campo pode ser realizada de modo simples e efetivo. Cabe ressaltar, no entanto, que os resultados das medidas de emissão de NH_3 e NO (na forma de NO_2) a partir do solo utilizando os amostradores passivos apresentados até aqui, foram expressos em termos de concentração média (ppb) dos gases em um determinado tempo. Entretanto, para que seja possível realizar a avaliação do impacto da emissão dos gases provenientes do solo, é necessário que o fluxo de emissão destes gases seja determinado, ou seja, é necessária uma medida da quantidade de gás emitido (em massa) por área de solo, em um determinado tempo. Para tal, foi preciso estabelecer a relação quantitativa entre a quantidade em mol/massa coletada pelo amostrador passivo e a quantidade em mol/massa total volatilizada pela área de solo delimitada pela câmara em um determinado tempo. Dessa forma, uma calibração da câmara semi-aberta foi realizada.

4.4.2 Calibração da câmara semi-aberta

A calibração da câmara semi-aberta utilizou o aparato apresentado na Figura 31. Cinco replicatas de amostradores foram utilizados na etapa de calibração ($n = 5$), acrescidos de um branco de campo (amostrador que permanece fechado durante a amostragem), cujo sinal é subtraído do sinal referente às demais replicatas, de modo a garantir que as quantidades de gás coletadas pelos amostradores passivos sejam referentes apenas à etapa de amostragem.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

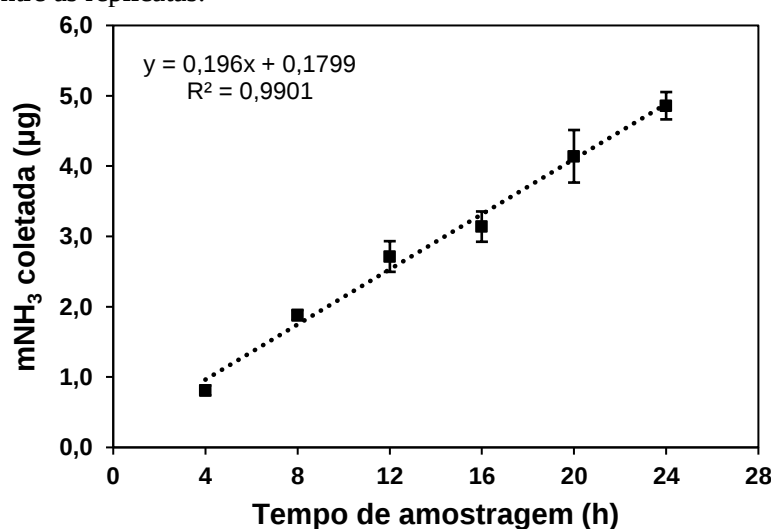
A temperatura média registrada nos diferentes tempos de amostragem foi utilizada para correção do valor do coeficiente de difusão dos gases-alvo, a partir da Equação 8 (Equação proposta por Massman para correção do valor do coeficiente de difusão de diferentes gases de acordo com a temperatura) (130). A quantidade em mol/massa dos gases capturada pelos amostradores passivos em diferentes tempos de amostragem (4, 8, 12, 16, 20 e 24 horas) foi determinada a partir da extração do material coletado, subsequente realização das reações colorimétricas e aplicação da concentração molar na Equação 4 (Equação deduzida da Primeira Lei de Fick da Difusão). A temperatura média registrada durante a amostragem também foi empregada para correção da taxa de permeação nominal dos tubos comerciais, conforme certificado de calibração fornecido pelos fabricantes dos dispositivos. Dessa forma, a quantidade total em mol/massa de gás emitido a partir do tubo de permeação durante a amostragem pode ser determinado, uma vez que tratam-se de padrões primários dos gases-alvo. A Tabela 22 apresenta os valores da taxa de permeação de amônia e do coeficiente de difusão com as devidas correções, bem como a quantidade (em μg) total de amônia emitida pelo tubo de permeação nos diferentes tempos.

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.

Tempo de amostragem (horas)	Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)	Coeficiente de difusão corrigido ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Taxa de permeação (ng min^{-1})	Massa total emitida (μg)
4	23,9	0,2302	270,99	65,04
8	24,5	0,2311	274,11	131,57
12	23,4	0,2295	268,39	193,24
16	22,8	0,2287	265,26	254,65
20	26,5	0,2339	284,52	341,42
24	22,9	0,2288	265,78	382,73

Uma relação linear foi obtida entre o tempo de amostragem e a massa de NH_3 coletada pelos amostradores passivos (Figura 32), demonstrando que quanto maior o tempo de exposição (e, conseqüentemente, quanto maior a quantidade de amônia emitida), maior a quantidade de gás capturada pelos amostradores.

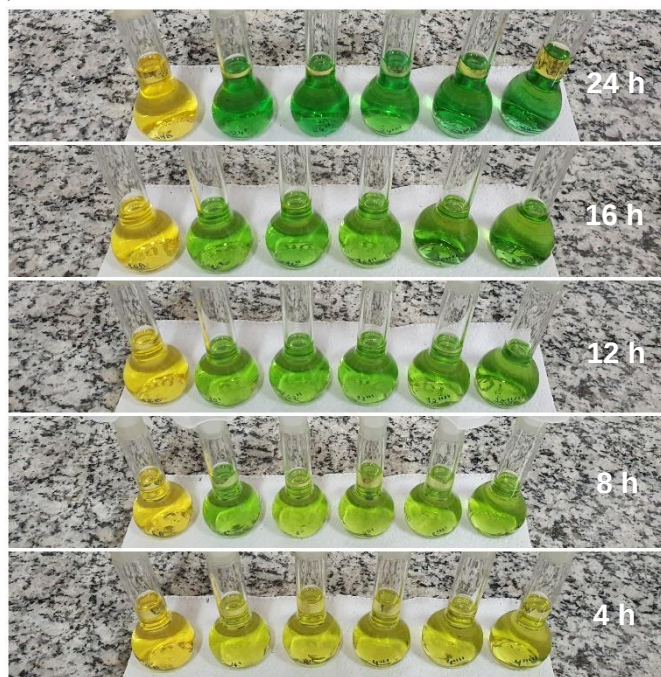
Figura 32. Massa de amônia coletada pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem empregados na etapa de calibração da câmara semi-aberta. As barras verticais representam o desvio-padrão entre as replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A correlação entre o tempo de amostragem e a massa de amônia coletada pelo amostrador passivo fica evidente a partir da observação da intensidade de coloração apresentada pelas soluções após extração do material contido nos filtros e realização da reação colorimétrica (Figura 33).

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A Tabela 23 apresenta os valores médios da quantidade de amônia capturada pelos amostradores passivos (em número de mol e massa). A partir destes valores foi possível verificar que a razão entre a quantidade de amônia coletada pelo amostrador e a quantidade total emitida pelo tubo de permeação nos diferentes tempos de amostragem apresenta um valor (aproximadamente) constante. Essa é justamente a relação quantitativa necessária para se determinar a quantidade total de NH_3 emitida na porção de solo delimitada pela câmara num dado tempo de amostragem. Conhecendo-se a quantidade total emitida, a área de solo delimitada e o tempo de amostragem, o fluxo de emissão pode então ser obtido. Essa mesma relação quantitativa pode ser expressa em porcentagem, representando assim a fração da massa de gás presente na atmosfera da câmara coletada pelo amostrador em determinado tempo de amostragem, cujo valor médio foi calculado para NH_3 como sendo $1,2\% \pm 0,1$.

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.

Tempo de amostragem (horas)	Q médio coletado (mol)	Q emitido (mol)	Massa média coletada (μg)	Massa total emitida (μg)	Razão ($m_{\text{coletada}} / m_{\text{emitida}}$)	Fração coletada (%)
4	$4,76 \times 10^{-8}$	$3,82 \times 10^{-6}$	0,81	65,0	0,0125	1,25
8	$1,10 \times 10^{-7}$	$7,73 \times 10^{-6}$	1,88	131,6	0,0143	1,43
12	$1,59 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-5}$	2,71	193,2	0,0140	1,40
16	$1,84 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-5}$	3,14	254,7	0,0123	1,23
20	$2,43 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-5}$	4,14	341,4	0,0121	1,21
24	$2,85 \times 10^{-7}$	$2,25 \times 10^{-5}$	4,86	382,7	0,0127	1,27

Diferentemente das câmaras semi-abertas reportadas até o momento na literatura, que visam a captura total da amônia emitida a partir do solo por um material sorvente que recobre toda a extensão da câmara, a presente proposta visa a utilização de amostradores passivos cuja fração da massa dos gases-alvo presentes na atmosfera da câmara seja aproximadamente constante, permitindo estimar a quantidade total emitida em um determinado tempo de amostragem e, com isso, possibilitar o cálculo do fluxo de emissão (Equação 9).

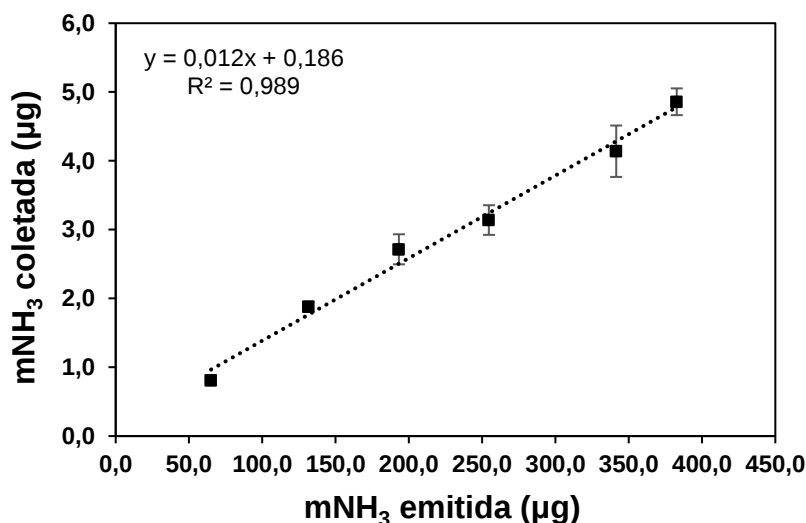
$$F_{\text{emissão}} = m_{\text{gás total emitida}} / (A_{\text{solo}} \times t_{\text{amostragem}})$$

Equação 9

Como vantagens sobre as metodologias anteriormente empregadas para câmaras semi-abertas destaca-se a possibilidade de se utilizar diversas replicatas em um mesmo ponto de amostragem, além do branco de campo, garantindo maior confiabilidade aos resultados. Além disto, como os amostradores passivos possuem uma área circular de material sorvente comparativamente pequena (cujo preparo e desempenho já foram previamente otimizados) e mais fácil de manipular, a possibilidade de contaminação durante o preparo, transporte e instalação torna-se também menor.

O coeficiente angular da equação da reta ($m_{\text{coletada}} = 0,186 + 0,012 m_{\text{emitida}}$, para $n = 5$ e $r^2 = 0,989$) obtida a partir dos dados da massa média de amônia coletada pelo amostrador passivo *versus* a massa total de amônia emitida pelo tubo de permeação, fornece também a fração da massa de amônia coletada pelos amostradores acoplados à câmara semi-aberta (Figura 34).

Figura 34. Massa média de amônia (em μg) coletada pelo amostrador passivo *versus* massa total de amônia emitida pelo tubo de permeação nos diferentes tempos de amostragem. As barras verticais representam o desvio-padrão entre as replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

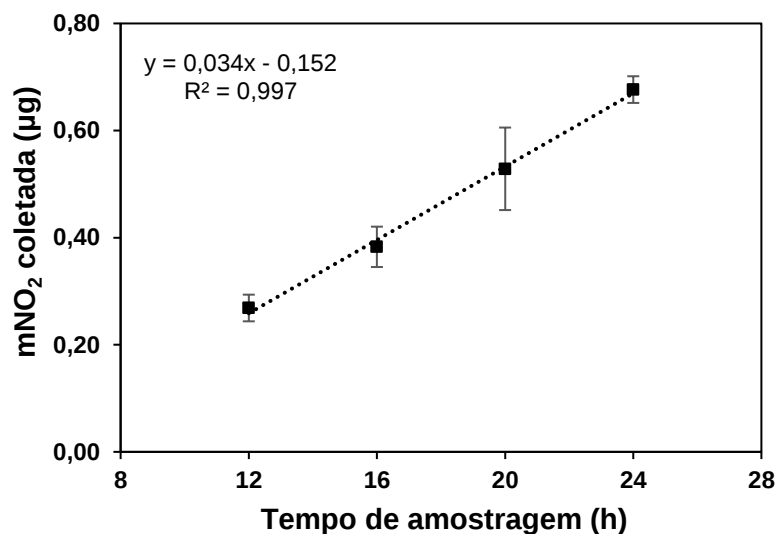
O mesmo procedimento citado acima foi empregado para determinação da fração de massa de NO_2 coletada pelo amostrador passivo acoplado à câmara semi-aberta. Os mesmos tempos de amostragem foram utilizados e a quantidade de NO_2 capturada pelos amostradores foi determinada. Como o tubo de permeação de NO_2 possui taxa de permeação bem inferior ao do tubo de permeação de NH_3 (98 mg min^{-1} para NO_2 e 280 ng min^{-1} para NH_3), os primeiros dois pontos da calibração (4 e 8 horas) foram excluídos dos resultados para NO_2 por apresentarem concentração inferior ao limite de quantificação previamente calculado para NO_2 . A Tabela 24 apresenta os valores da taxa de permeação de NO_2 e do coeficiente de difusão com as devidas correções de acordo com a temperatura, bem como a quantidade (em μg) total de NO_2 emitida pelo tubo de permeação nos diferentes tempos.

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.

Tempo de amostragem (horas)	Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)	Coeficiente de difusão corrigido ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Taxa de permeação (ng min^{-1})	Massa total emitida (μg)
12	25,5	0,1600	92,62	66,68
16	28,7	0,1631	94,41	90,63
20	28,8	0,1632	94,47	113,36
24	27,8	0,1622	93,89	135,20

Similarmente ao que foi observado para NH_3 , uma relação linear foi obtida entre o tempo de amostragem e a massa de NO_2 coletada pelos amostradores passivos (Figura 35).

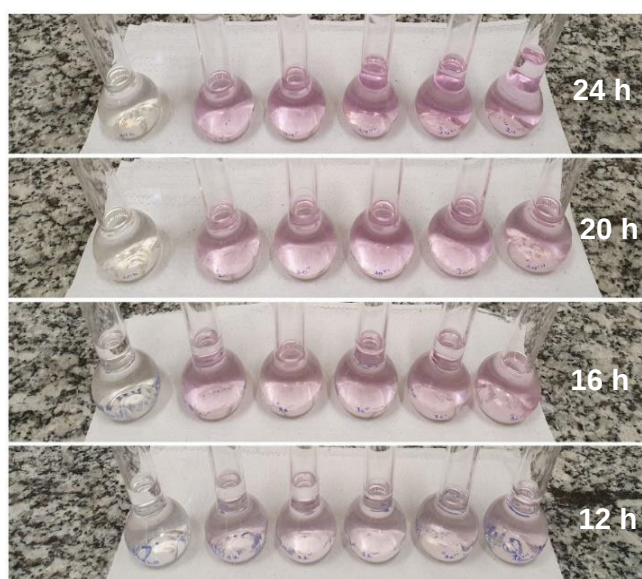
Figura 35. Massa de dióxido de nitrogênio coletada pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem empregados na etapa de calibração da câmara semi-aberta. As barras verticais representam o desvio-padrão entre as replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Da mesma forma também, a correlação entre massa coletada de NO₂ e tempo de amostragem pôde ser verificada visualmente, a partir da intensidade da coloração apresentada pelas soluções após extração do material contido nos filtros e realização da reação colorimétrica (Figura 36).

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

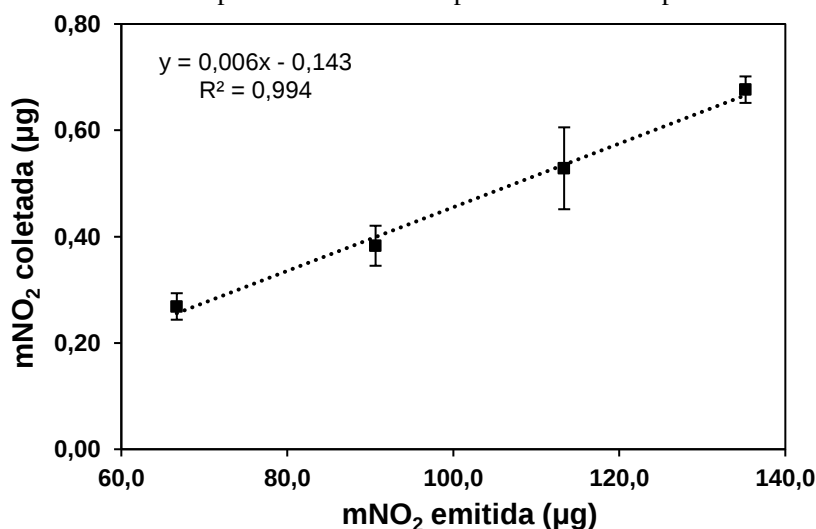
A Tabela 25 apresenta os valores médios da quantidade de dióxido de nitrogênio capturada pelos amostradores passivos (em número de mol e massa). Para o gás NO_2 , a fração de massa coletada média dos amostradores acoplados à câmara foi menor que a obtida para amônia ($0,5\% \pm 0,04$ para NO_2 e $1,2\% \pm 0,1$ para NH_3), o que é esperado já que as soluções coletoras empregadas são diferentes, bem como as reações que governam a captura dos gases-alvo (diferentes cinéticas de reação).

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.

Tempo de amostragem (horas)	Q médio coletado (mol)	Q emitido (mol)	Massa média coletada (μg)	Massa total emitida (μg)	Razão ($m_{\text{coletada}} / m_{\text{emitida}}$)	Fração coletada (%)
12	$5,84 \times 10^{-9}$	$1,45 \times 10^{-6}$	0,27	66,68	0,004	0,4
16	$8,32 \times 10^{-9}$	$1,97 \times 10^{-6}$	0,38	90,63	0,004	0,4
20	$1,15 \times 10^{-8}$	$2,46 \times 10^{-6}$	0,53	113,36	0,005	0,5
24	$1,47 \times 10^{-8}$	$2,94 \times 10^{-6}$	0,68	135,20	0,005	0,5

A fração de massa de NO_2 coletado calculado a partir dos dados de cada ponto de amostragem foi próximo ao valor do coeficiente angular da equação da reta ($m_{\text{coletada}} = 0,006 m_{\text{emitida}} - 0,143$, para $n = 5$ e $r^2 = 0,994$) obtida a partir dos dados da massa média de dióxido de nitrogênio coletada pelo amostrador passivo *versus* a massa total de dióxido de nitrogênio emitida pelo tubo de permeação (Figura 37).

Figura 37. Massa média de dióxido de nitrogênio (em μg) coletada pelo amostrador passivo *versus* 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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A fração de massa de gás coletada pelo amostrador acoplado à câmara semi-aberta foi definida, portanto, como o valor do coeficiente angular da equação da reta dos dados de massa coletada *versus* massa emitida para ambos os gases. Assim, para NH_3 esse valor ficou estabelecido como 1,2%, e para NO_2 , 0,6%. A partir desse valor será possível estimar a quantidade total emitida em uma determinada amostragem em campo e, assim, calcular o fluxo de emissão.

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

Se considerarmos a concentração medida pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem na etapa de calibração, obtém-se um valor médio de concentração de NH_3 de $47,8 \pm 3,4$ ppb, com $\text{DPR} = 7,2\%$ e de $3,0 \pm 0,3$ ppb, com $\text{DPR} = 10,0\%$ para NO_2 (Tabelas 26 e 27). Esse resultado evidencia a existência de um equilíbrio estacionário entre a quantidade de gás que é emitida a partir do tubo de permeação e a quantidade de gás que se difunde para fora da câmara através das aberturas laterais.

Tabela 26. Concentrações de NH_3 medidas pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem na etapa de calibração da câmara semi-aberta.

Tempo de amostragem (horas)	Concentração média (ppb)	DP	DPR (%)
4	45,8	4,0	8,7
8	53,0	2,0	3,9
12	51,2	4,1	8,0
16	44,5	3,0	6,9
20	46,4	4,2	9,0
24	45,9	1,8	4,0

Tabela 27. Concentrações de NO_2 medidas pelos amostradores passivos nos diferentes tempos de amostragem na etapa de calibração da câmara semi-aberta.

Tempo de amostragem (horas)	Concentração média (ppb)	DP	DPR (%)
12	2,7	0,3	9,3
16	2,9	0,3	9,8
20	3,2	0,5	14,6
24	3,4	0,1	3,7

A concentração de um determinado gás emitido por uma porção de solo contido no interior de uma câmara semi-aberta é resultado da distribuição uniforme das moléculas deste gás na porção da atmosfera limitada pela câmara. Assim, uma concentração homogênea é obtida

como resultado do processo de difusão do gás no interior da câmara. A presença de aberturas laterais na câmara permite a saída de moléculas do gás-alvo para a atmosfera exterior. Assim, a concentração do gás dentro da câmara é resultado de um processo de equilíbrio estacionário, que depende: i. da emissão do gás pelo solo e ii. do processo de difusão das moléculas do gás para o exterior da câmara. A partir dessas considerações, pode-se assumir que tanto o movimento de distribuição uniforme das moléculas de gás pelo volume de ar confinado pela câmara, como o movimento de saída dessas moléculas pelas aberturas laterais, serão governados pelo processo de difusão. Neste caso, podemos considerar idealmente que a saída do gás do interior da caixa para atmosfera exterior deve ocorrer sempre que a concentração deste gás no interior da câmara for maior que a concentração do gás na atmosfera aberta.

O modelo proposto neste trabalho parte da premissa de que o processo de difusão governa majoritariamente o transporte das moléculas emitidas na porção de solo delimitada pela câmara. Assim sendo, a influência do transporte convectivo de moléculas dos gases-alvo, o que ocorreria em campo em decorrência da livre circulação do ar (ventos), representaria uma importante limitação do modelo proposto. Dessa forma, decidiu-se investigar a extensão da influência do transporte convectivo na correlação quantitativa estabelecida em laboratório entre a quantidade de gás emitido e coletado pelo amostrador passivo, a partir da realização do procedimento de calibração da câmara ao ar livre (amostragem *outdoor*). O mesmo aparato apresentado na Figura 31 foi então acondicionado no jardim do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara e os mesmos tempos de amostragens anteriormente utilizados foram selecionados para avaliação (Figura 38). A amônia foi escolhida como gás modelo nesse estudo devido à maior taxa de permeação do dispositivo comercial, o que acarreta em um maior sinal analítico.

Figura 38. Aparato empregado na etapa de calibração da câmara semi-aberta instalado ao ar livre para avaliação da influência do transporte convectivo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Conforme realizado anteriormente em laboratório, as medidas e registros de temperatura e umidade relativa do ar foram feitas com o uso de um termo-higrômetro. A temperatura média registrada em cada amostragem *outdoor* foi utilizada para correção do valor do coeficiente de difusão da amônia em ar (Equação 8) e para correção da taxa de permeação do tubo comercial, conforme certificado de calibração fornecido pelo fabricante. A Tabela 28 apresenta os valores médios da quantidade de amônia capturada pelos amostradores passivos (em número de mol e massa) nos diferentes tempos de amostragem avaliados, bem como os valores de fração de massa de gás coletada obtidos nessa condição.

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 *outdoor*.

Tempo de amostragem (horas)	Q médio coletado (mol)	Q emitido (mol)	Massa média coletada (μg)	Massa total emitida (μg)	Razão ($m_{\text{coletada}} / m_{\text{emitida}}$)	Fração coletada (%)
4	$1,59 \times 10^{-8}$	$5,40 \times 10^{-6}$	0,27	92,01	0,003	0,3
8	$4,40 \times 10^{-8}$	$9,35 \times 10^{-6}$	0,75	159,30	0,005	0,5
12	$5,87 \times 10^{-8}$	$1,12 \times 10^{-5}$	1,00	191,37	0,005	0,5
16	$6,69 \times 10^{-8}$	$1,60 \times 10^{-5}$	1,14	272,14	0,004	0,4
20	$9,57 \times 10^{-8}$	$2,03 \times 10^{-5}$	1,63	345,17	0,005	0,5
24	$1,01 \times 10^{-7}$	$2,49 \times 10^{-5}$	1,72	424,69	0,004	0,4

O valor médio de fração de massa de gás coletada da NH_3 pelos amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta após diferentes tempos de amostragem *outdoor* foi de $0,4\% \pm 0,1$, um valor três vezes inferior ao que foi obtido em condições de laboratório (1,2%). À princípio, essa menor fração de massa de gás coletada foi atribuída à influência do transporte convectivo, que poderia ter uma ação de remoção das moléculas de amônia do interior da câmara antes que uma atmosfera homogênea fosse formada. No entanto, os baixos valores de umidade relativa do ar registrados durante as amostragens chamaram a atenção.

Nas amostragens realizadas em laboratório, a umidade relativa do ar média manteve-se próxima à 50% durante todas as amostragens, enquanto que nas amostragens *outdoor*, a umidade relativa média ficou próxima aos 30% (uma condição bastante seca), chegando a atingir 20,4% em uma das amostragens. É sabido que a baixa umidade é um fator crítico para a fração de massa de gás coletada dos amostradores passivos, uma vez que a água possui papel mediador nas reações que governam a transferência do gás de interesse para a superfície coletora (105,132). O uso de agentes umectantes, como o etilenoglicol e o glicerol, empregados nas soluções coletoras para o gás NO_2 e NH_3 respectivamente, é feito justamente com o propósito de facilitar as reações gás/sólido pelo aumento na quantidade de moléculas de água

sobre os substratos sólidos. Entretanto, em condições de umidade extremamente baixa, como as que foram observadas durante nestas amostragens *outdoor*, a ação dos umectantes torna-se limitada e a fração de massa de gás coletada dos amostradores é comprometida.

De modo a investigar essa hipótese, as amostragens *outdoor* com a câmara e o tubo de permeação foram refeitas em três tempos de amostragem (4, 12 e 24 horas) mantendo-se uma placa de Pétri contendo aproximadamente 100 mL de água dentro da câmara, o que foi suficiente para garantir que a umidade relativa do ar estivesse acima dos 50% dentro da câmara durante as amostragens. Novamente, a temperatura média registrada em cada amostragem foi utilizada para correção do valor do coeficiente de difusão da amônia em ar (Equação 8) e para correção da taxa de permeação, o que permitiu estabelecer a quantidade total de amônia emitida em cada tempo avaliado. A Tabela 29 traz os resultados desse estudo.

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 *outdoor* realizada com umidade relativa do ar acima de 50%.

Tempo de amostragem (horas)	Q médio coletado (mol)	Q emitido (mol)	Massa média coletada (μg)	Massa total emitida (μg)	Razão ($\frac{m_{\text{coletada}}}{m_{\text{emitida}}}$)	Fração coletada (%)
4	$5,80 \times 10^{-8}$	$4,98 \times 10^{-6}$	0,99	84,77	0,012	1,2
12	$1,07 \times 10^{-7}$	$1,24 \times 10^{-5}$	1,82	211,60	0,009	0,9
24	$3,23 \times 10^{-7}$	$2,66 \times 10^{-5}$	5,50	452,41	0,012	1,2

O valor médio de fração de massa de gás coletada de NH_3 pelos amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta em amostragens *outdoor* subiu de $0,4\% \pm 0,1$ para $1,1\% \pm 0,2$, um valor praticamente equivalente ao que foi obtido inicialmente em condições de laboratório, mantendo-se a umidade relativa do ar acima de 50%. Esse resultado nos leva a inferir que a baixa eficiência obtida nas primeiras amostragens *outdoor* foram resultado de uma condição ambiental de baixa umidade relativa do ar (o que comprometeu a transferência gás/sólido para a superfície sorvente), e não da influência do transporte convectivo. Quando a umidade relativa do ar durante as amostragens *outdoor* esteve próxima daquela registrada em condições de laboratório, a fração de massa de gás coletada de NH_3 pelos amostradores passivos foi a mesma.

A baixa umidade relativa do ar limita a aplicação dos amostradores passivos, e portanto, essa condição ambiental deve ser monitorada durante as campanhas de amostragem e, em caso de valores críticos serem registrados, a utilização de um dispositivo gerador de umidade (como o que foi descrito nesta seção) deverá ser empregado. Com esses cuidados, a câmara semi-aberta acoplada aos amostradores passivos poderá ser aplicada sem que a fração de massa de gás coletada pelos amostradores seja comprometida.

Esse resultado também demonstra que a livre circulação de ar (influência do transporte convectivo) não acarretou em alteração significativa da fração de massa de gás coletada de NH_3 e, portanto, os valores de eficiência estabelecidos anteriormente em laboratório podem ser empregados para estimar a quantidade de NH_3 total emitida pela porção de solo delimitada pela câmara em um determinado tempo de amostragem. Conhecendo-se a quantidade total emitida, a área da câmara e o tempo de amostragem, o fluxo de emissão pode então ser estabelecido.

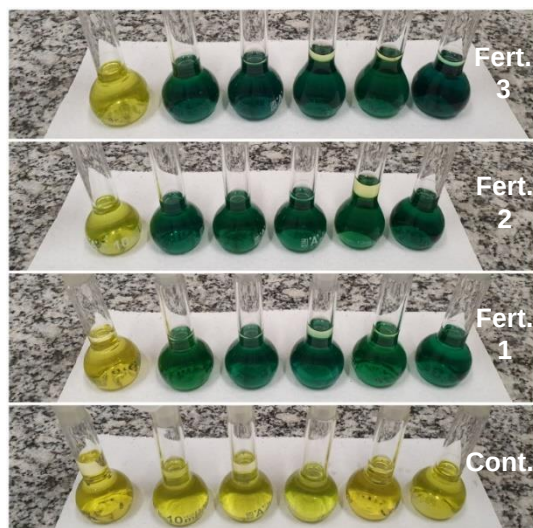
4.4.4 Variação do fluxo de emissão de NH_3 em função da dose de fertilizante aplicado no solo

De modo a investigar a relação entre fluxo de emissão de NH_3 e dose de fertilizante aplicado sobre o solo, esse estudo foi conduzido. Uma área experimental de 9 m² de solo foi delimitada no terreno do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. A área experimental foi limpa de modo que a superfície contivesse apenas solo descoberto. Quatro câmaras contendo cinco amostradores passivos para NH_3 e um branco de campo foram instaladas sobre uma porção de solo contendo os seguintes tratamentos: i. Controle (sem aplicação de fertilizante); ii. Fertilizado 1, dosagem de 115 kg N ha⁻¹ (equivalente a 2,2 g de ureia ou 1,0 g de N); iii. Fertilizado 2, dosagem de 173 kg N ha⁻¹ (equivalente a 3,3 g de ureia ou 1,5 g de N); iv. Fertilizado 3, dosagem de 230 kg ha⁻¹ (equivalente a 4,4 g de ureia ou 2,0 g de N). O tempo de amostragem foi estabelecido em 24 horas e o fertilizante escolhido foi ureia convencional para todos os tratamentos. Aproximadamente 90 litros de água (o equivalente a um evento de precipitação de 10 mm) foram aplicados sobre toda a extensão da área experimental para garantir que a umidade na câmara não atingisse níveis críticos, tendo em vista a baixa umidade do ar evidenciada nos dias em que o experimento foi realizado. Um termo-higrômetro foi utilizado para medir e registrar a temperatura e umidade relativa do ar dentro de uma das câmaras. A temperatura média obtida durante a amostragem foi empregada para correção do coeficiente de difusão da NH_3 em ar atmosférico, que foi posteriormente utilizado para o cálculo da quantidade em mol capturada pelos amostradores passivos, de acordo com a Equação 4 (Equação derivada da Primeira Lei de Fick da Difusão).

Conforme pode ser visualizado pela coloração apresentada pelas soluções após a realização da reação colorimétrica, fica evidente que quanto maior a dosagem de N aplicado, maior a quantidade de amônia volatilizada e coletada pelos amostradores passivos (Figura 39). As soluções referentes à amostragens da parcela controle, apresentaram colorações próximas às dos brancos de campo, demonstrando não haver influência de contaminação ou outra fonte

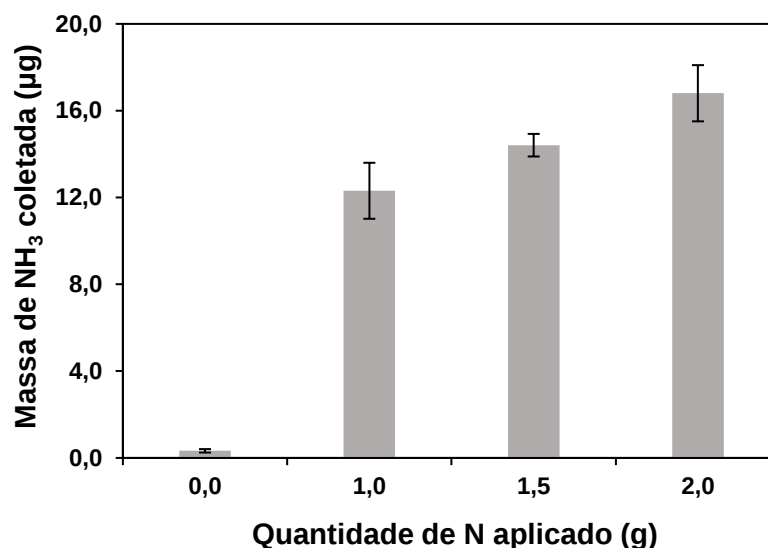
significativa de amônia na região experimental, além do fertilizante nitrogenado aplicado no solo (nas parcelas fertilizadas).

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

O tratamento controle apresentou uma quantidade (em massa) de NH_3 coletada pelos amostradores passivos comparável ao que é geralmente obtido em medidas de concentração de NH_3 no ambiente (sem a câmara). Aplicando-se a Equação 4, a quantidade de NH_3 coletada no tratamento controle corresponde a uma concentração de 3,0 ppb, que é um valor típico para amônia atmosférica na região do estudo. Em contrapartida, os tratamentos fertilizados apresentaram quantidades de NH_3 muito superior ao do tratamento controle, indicando que a fonte desse gás é de fato o fertilizante aplicado. A quantidade de amônia coletada pelos amostradores foi proporcional à quantidade de N aplicada sobre o solo (Figura 40).

Figura 40. Massa de NH_3 coletada pelo amostrador em função da quantidade de N aplicado.

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

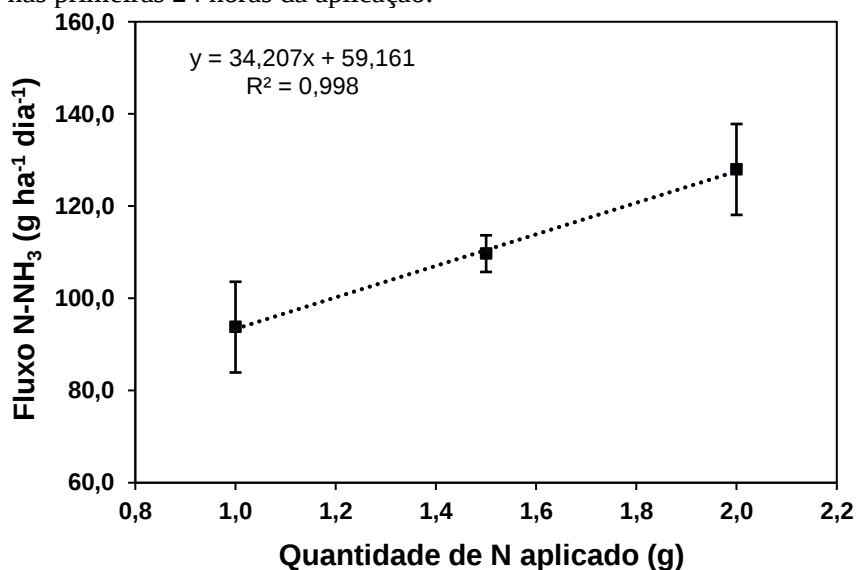
Partindo-se da fração de massa de gás coletada da amônia pelos amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta estabelecida na etapa de calibração (1,2%), a quantidade total de amônia emitida a partir do solo durante as 24 horas de amostragem foi estimada e, a partir dela, o fluxo de emissão pôde ser calculado (considerando-se a área de $0,09 \text{ m}^2$ de solo delimitada pela câmara). Conhecendo-se a quantidade inicial de N aplicado sobre o solo, a porcentagem de perda de N-NH_3 nas primeiras 24 horas da aplicação também pôde ser determinada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 30.

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.

Dosagem de N (g)	Massa média NH_3 coletada (g)	Massa NH_3 emitida (g)	Massa N-NH_3 emitida (g)	% perda N-NH_3	Fluxo de emissão ($\text{g N-NH}_3 \text{ ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)
1,0	$1,23 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$8,44 \times 10^{-4}$	0,08	93,8
1,5	$1,44 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$9,87 \times 10^{-4}$	0,07	109,7
2,0	$1,68 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-3}$	0,06	128,0

Como pode ser verificado a partir dos dados apresentados, o fluxo de emissão de N-NH_3 aumenta conforme a dosagem de fertilizante aplicado aumenta, o que era esperado tendo em vista a maior disponibilidade de N no solo (Figura 41). Em termos relativos, os tratamentos fertilizados apresentaram aproximadamente a mesma perda de N-NH_3 , correspondente a cerca de 0,1% do N total nas primeiras 24 horas da aplicação.

Figura 41. Fluxo de emissão de N-NH₃ obtido nos tratamentos que receberam diferentes dosagens de N sobre o solo nas primeiras 24 horas da aplicação.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A partir deste estudo foi possível verificar as diferenças entre os fluxos de emissão referentes aos tratamentos que receberam diferentes doses de N. Esse resultado demonstra que a câmara semi-aberta acoplada aos amostradores passivos consiste em um método simples e sensível para realização de medidas dos fluxos de emissão de NH₃ proveniente do fertilizante aplicado sobre o solo, o que permite estimar a perda do N por volatilização. Esse resultado também demonstra o potencial do método para estudos de investigação da emissão de NH₃ por diferentes fontes de nitrogênio, práticas de manejo, tipos de solo, etc., o que permitirá conhecer como as condições de cultivo impactam essas emissões e influenciam na eficiência do uso do N. A partir dessa informação, será possível também estimar a contribuição dessa fonte (fertilizante) de gases de N_r para a atmosfera local em uma região caracterizada pelo plantio da cultura da cana-de-açúcar.

4.4.5 Variação do fluxo de emissão de NH₃ em função do tempo de amostragem

De modo a investigar a relação entre fluxo de emissão e tempo de amostragem, esse estudo foi conduzido. Na mesma área experimental descrita no estudo 4.4.4, duas câmaras contendo nove amostradores passivos para NH₃ e um branco de campo foram instaladas sobre uma porção de solo contendo os seguintes tratamentos: i. Controle (sem aplicação de fertilizante) e ii. Fertilizado 1, dosagem de 115 kg N ha⁻¹ (equivalente a 2,2 g de ureia ou 1,0 g de N). Três amostradores passivos foram removidos das câmaras ao completar 4, 17 e 24 horas

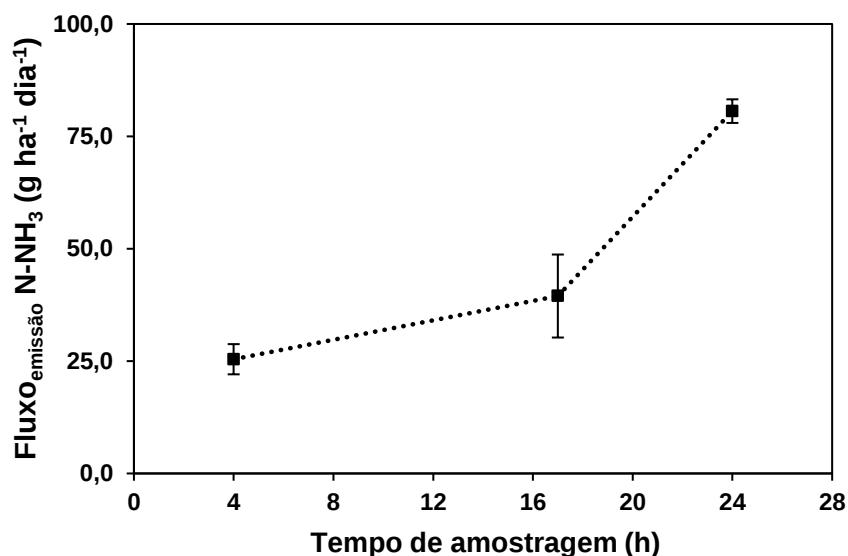
de amostragem, respectivamente, em cada tratamento. Neste estudo, novamente aproximadamente 90 litros de água (o equivalente a um evento de precipitação de 10 mm) foram aplicados sobre a área experimental para garantir que a umidade na câmara não atingisse níveis críticos, tendo em vista a baixa umidade do ar evidenciada nos dias em que o experimento foi realizado. Um termo-higrômetro foi utilizado para medir e registrar a temperatura e umidade relativa do ar dentro de uma das câmaras. A temperatura média obtida durante a amostragem foi empregada para correção do coeficiente de difusão da NH_3 em ar atmosférico, que foi posteriormente utilizado para o cálculo da quantidade em mol capturada pelos amostradores passivos, de acordo com a Equação 4 (Equação derivada da Primeira Lei de Fick da Difusão). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 31.

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.

Tempo de amostragem (h)	Massa média NH_3 coletada (g)	Massa NH_3 emitida (g)	Massa N- NH_3 emitida (g)	Fluxo de emissão (g N- NH_3 ha ⁻¹ dia ⁻¹)	% perda de N- NH_3
4	$5,56 \times 10^{-7}$	$4,64 \times 10^{-5}$	$3,81 \times 10^{-5}$	25,42	0,004
17	$3,67 \times 10^{-6}$	$3,06 \times 10^{-4}$	$2,52 \times 10^{-4}$	39,48	0,03
24	$1,06 \times 10^{-5}$	$8,82 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-4}$	80,61	0,07

Os resultados obtidos neste experimento demonstram que quanto maior o tempo de amostragem, maior a massa de amônia coletada pelos amostradores, o que reitera a sensibilidade do método proposto para determinação dos fluxos de emissão. A porcentagem de perda apresentada após 24 horas da aplicação do fertilizante neste estudo foi condizente com a perda verificada no experimento descrito em 4.4.4 (variação do fluxo de emissão de NH_3 em função da dosagem de fertilizante aplicado no solo), considerando-se a mesma dosagem (1,0 g N). A partir dos valores de fluxo de emissão foi possível verificar também que o processo de volatilização da amônia não seguiu um perfil linear durante a amostragem (Figura 42), iniciando-se de modo mais lento nas primeiras horas a partir da aplicação e se intensificando nas últimas horas de amostragem.

Figura 42. Fluxo de emissão de N-NH₃ nos diferentes tempos de amostragem avaliados.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Uma possível explicação para esse comportamento estaria relacionada às diferenças de temperatura nos períodos de amostragem. O experimento foi instalado *outdoor* às 16h do dia 07 de outubro de 2020. Dessa forma, as amostragens de 4 e 17h compreendem basicamente o período do cair da tarde, anoitecer e madrugada, onde temperaturas menores foram registradas (ao redor de 22°C). A amostragem de 24 horas, por sua vez, compreendeu também as horas mais quentes do dia 08 de outubro de 2020, que chegou a atingir temperaturas ao redor dos 40°C. Conforme apresentado na introdução deste capítulo, a temperatura exerce um papel intensificador da volatilização da NH₃, a partir da diminuição da solubilidade da NH₃ em água e pelo aumento da difusão da NH₃ para longe da interface solo-ar. Esse resultado demonstra que o método proposto pode ser utilizado também para auxiliar na compreensão dos fatores ambientais que influenciam na cinética das reações que governam a volatilização da NH₃.

4.4.6 Estudo comparativo dos fluxos de emissão dos gases NH₃ 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)

Com o objetivo de comparar as perdas de N nas formas de NH₃ e NO (coletado na forma de NO₂) provenientes de diferentes fontes de fertilizantes nitrogenados aplicados no solo por dois métodos, em superfície sobre o solo descoberto e incorporado ao solo a uma profundidade de 5 cm, este estudo foi conduzido. Uma área experimental de 11 m² foi delimitada na região da Estação Meteorológica do Campus da UNESP de Araraquara, onde sete câmaras semi-

abertas acopladas aos amostradores passivos ($n = 3$ para NH_3 e NO_2) foram instaladas sobre o solo (Figura 43).

Figura 43. Câmaras semi-abertas acopladas aos amostradores passivos para NH_3 e NO_2 instaladas na região experimental do estudo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Os tratamentos avaliados em termos de fonte de N e modo de aplicação foram: 1. Controle, sem aplicação de fertilizante (C); 2. Ureia convencional, aplicada em superfície (UC-S); 3. Ureia revestida, aplicada em superfície (UR-S); 4. Sulfato de amônio, aplicado em superfície (SA-S); 5. Ureia convencional, incorporada ao solo (UC-I); 6. Ureia revestida, incorporada ao solo (UR-I) e 7. Sulfato de amônio, incorporado ao solo (SA-I). A dosagem utilizada no experimento foi de 115 kg N ha^{-1} (uma dosagem média do intervalo recomendado para soqueira(133)), aplicado em todos os tratamentos (exceto o controle) para a área da câmara ($0,09 \text{ m}^2$), resultando em $1,0 \text{ g de N por tratamento}$. Para os tratamentos 5-7 (com incorporação do fertilizante), sulcos de aproximadamente 5 cm de profundidade foram feitos no solo, onde o fertilizante foi aplicado e, em seguida, enterrado.

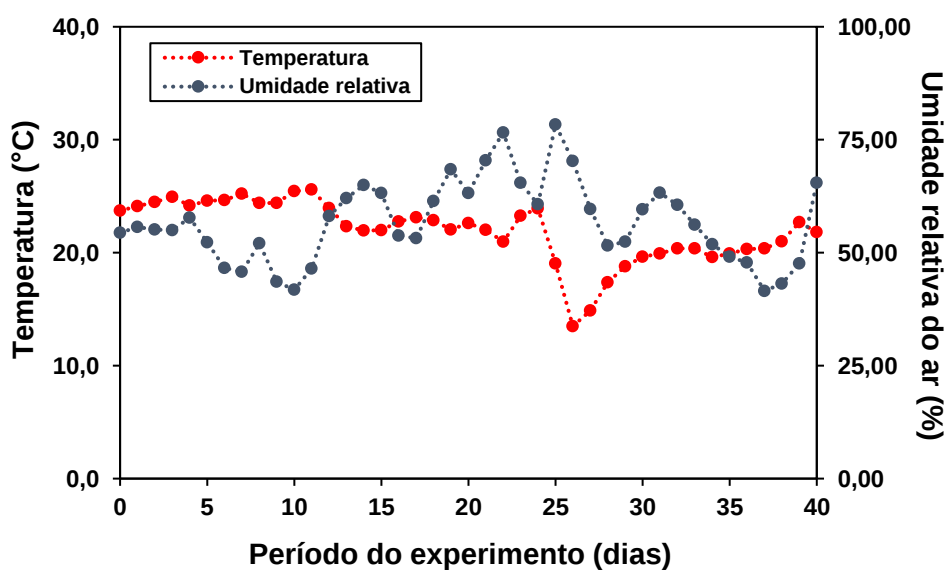
A ureia e o sulfato de amônio foram escolhidos para realização deste estudo pois são fertilizantes comumente utilizados no cultivo da cana-de-açúcar. A ureia apresenta como vantagem o menor custo por unidade de N quando comparada ao sulfato de amônio e nitrato de amônio, e justamente devido ao custo, responde pela maior fração dos fertilizantes aplicados em cana-de açúcar no Brasil (cerca de 60%); no entanto, de acordo com alguns trabalhos, a ureia é propensa à significativas perdas de NH_3 por volatilização. Por sua vez, o sulfato de amônio apresenta como vantagem o fornecimento de dois nutrientes essenciais para o desenvolvimento vegetal (nitrogênio e enxofre) em um único insumo; em contrapartida, o uso prolongado de sulfato de amônio está relacionado à acidificação do solo (68,131,134).

Além dos fertilizantes convencionais, uma outra categoria de adubação nitrogenada, denominada fertilizantes de liberação controlada ou fertilizantes de liberação lenta, também está atualmente disponível no mercado. Nestes produtos, em geral, o grânulo do fertilizante recebe um revestimento polimérico ou de outro material inerte que tem como objetivo retardar a liberação do nitrogênio para o ambiente, evitando perdas rápidas e excessivas do N aplicado por lixiviação. Essa categoria de fertilizante responde por uma pequena parcela do mercado devido ao seu custo elevado, no entanto, sua relevância tem aumentado nos últimos anos devido aos benefícios agronômicos e ambientais associados ao seu uso (70,135). Por essa razão, a ureia revestida, um fertilizante de liberação controlada, foi incluída neste estudo.

O monitoramento das emissões foi conduzido por 38 dias para ambos os gases. No caso da NH_3 , as amostragens iniciais foram de 24 horas nos primeiros dias a partir da aplicação do fertilizante, seguido de diminuição progressiva da frequência de amostragem observando-se a diminuição das emissões. No caso do NO_2 , a frequência de amostragem inicial foi de 4 dias, tendo em vista os baixos valores de concentração observados para este gás no estudo piloto.

Os dados meteorológicos de temperatura e umidade relativa do ar foram obtidos a partir da Estação Meteorológica do Campus da UNESP (local do estudo) e estão apresentados na Figura 44. Apenas dois eventos de precipitação foram registrados no período em que o estudo foi conduzido, ao 22º dia (3,70 mm) e ao 26º dia (7,40 mm).

Figura 44. Dados de temperatura e umidade relativa do ar registrados no período do estudo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

As propriedades químicas e físicas da camada de 0–20 cm do solo desta área experimental estão apresentadas na Tabela 32.

Tabela 32. Propriedades químicas e físicas da camada de 0–20 cm do solo da região experimental.

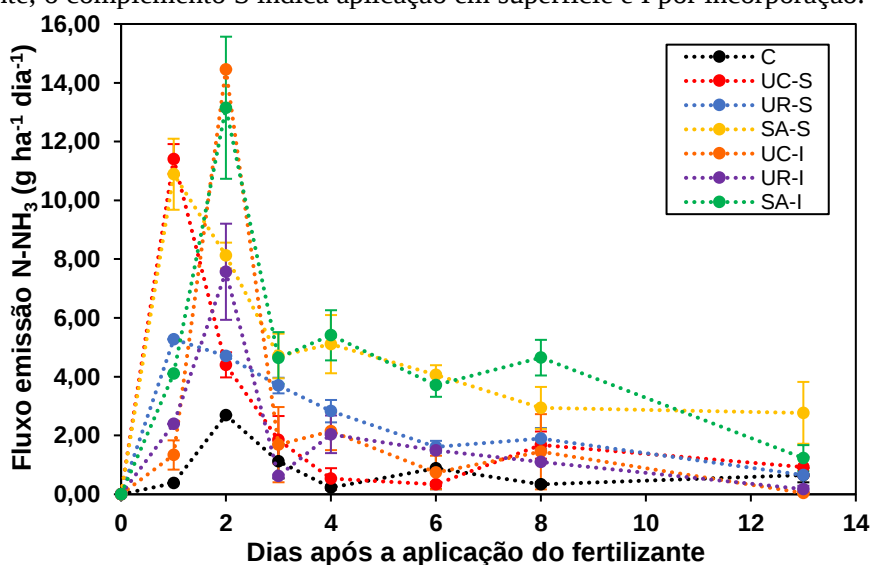
pH (CaCl ₂ ; 0,01 mol L ⁻¹)	C	P	K	Ca	Mg	H+Al	CTC ^b	Textura do solo		
	orgânico ^a g dm ⁻³	mg dm ⁻³			mmolc dm ⁻³			Argila	Silte	Areia
5,2	31,9	29	3,4	22	8	22	55,4	334	81	585

^a Matéria orgânica

^b Capacidade de troca de cátions

Como resultados, picos de emissão de NH₃ (emissão máxima) foram observados no primeiro dia após a aplicação do fertilizante em todos os tratamentos que receberam o fertilizante em superfície e, no segundo dia, nos tratamentos em que o fertilizante foi incorporado ao solo. Cabe destacar que a magnitude dos picos de emissão dos tratamentos que receberam o fertilizante em superfície (5,27 – 11,41 g N ha⁻¹ dia⁻¹ para superfície e 7,57 – 14,46 g N ha⁻¹ dia⁻¹ para incorporado) foi ligeiramente menor do que a que foi observada nos tratamentos em que o fertilizante foi incorporado ao solo. Esse resultado demonstra que a incorporação do fertilizante ao solo não impediu, nem diminuiu a volatilização da amônia, apenas atrasou. Comparando as diferentes fontes de N, as emissões de NH₃ provenientes da ureia revestida foi comparativamente menor aos tratamentos que receberam ureia convencional e sulfato de amônio, por ambos os métodos de aplicação (Figura 45).

Figura 45. Fluxos de emissão de N-NH₃ nos tratamentos que receberam diferentes fontes de fertilizante nitrogenado aplicado no solo por dois métodos nos primeiros 13 dias da aplicação ($n = 3$), 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.

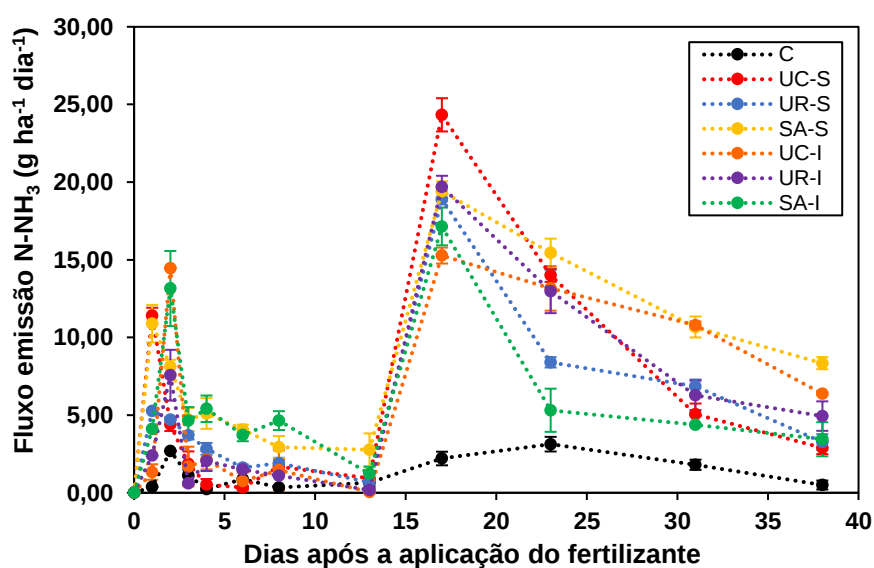


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Com a verificação da queda progressiva das emissões de NH_3 nos dias subsequentes em todos os tratamentos, decidiu-se aplicar aproximadamente 100 L de água (o equivalente a uma chuva de 9 mm) na área do experimento no 13º dia após a aplicação do fertilizante, levando-se em consideração que a época da adubação no canavial ocorre no período chuvoso e o experimento estava sendo realizado sobre solo seco.

Intensa volatilização de NH_3 foi verificada imediatamente após a umidificação do solo em todos os tratamentos (exceto no controle), com picos de emissão superiores aos que foram verificados nos primeiros dias na ausência de umidade no solo ($18,90 - 24,33 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ para os tratamentos que receberam fertilizante em superfície e $15,27 - 19,70 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ para os tratamentos que receberam fertilizante incorporados ao solo). A Figura 46 traz os fluxos de emissão do período completo de monitoramento.

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.

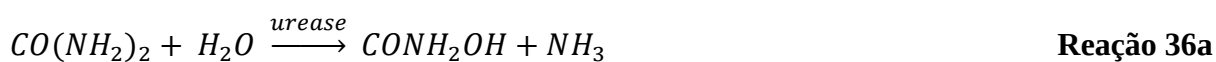


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

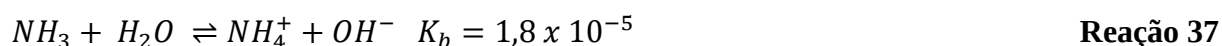
Após a verificação do aumento significativo na volatilização da NH_3 em presença de umidade no solo, decidiu-se repetir a aplicação de 100 L de água sobre a área do estudo ao 17º dia de monitoramento. Diferentemente do que foi observado após a primeira aplicação de água, uma queda na intensidade da volatilização foi verificada em todos os tratamentos, que variaram apenas em termos de intensidade. Após esse período, as emissões de NH_3 em todos os tratamentos diminuiu progressivamente, mesmo com alguns eventos de chuva sendo registrados no período (ao 22º e 26º dia).

Assim como observado no estudo piloto, a umidade do solo exerceu um papel intensificador da volatilização, o que está provavelmente relacionado à solubilização do fertilizante, acelerando as reações que levam à liberação das espécies nitrogenadas em fase aquosa e permitindo maior volatilização na forma de NH_3 .

Neste contexto, é importante destacar que a ureia é uma molécula bastante estável, com um tempo de meia-vida de aproximadamente 40 anos à 25°C . Portanto, ela não é espontaneamente hidrolisada (degradada) em solução. A enzima urease (presente no solo) catalisa a reação de hidrólise da ureia dando origem à duas moléculas de NH_3 e uma molécula de ácido carbônico, via formação de ácido carbâmico, de acordo com a Reação 36a-b. Assim, a urease deve estar presente para que a hidrólise da ureia ocorra a uma taxa significativa. O tempo de meia-vida da reação de hidrólise catalisada pela urease é de somente 20 ms à 25°C , o que faz da urease uma das enzimas mais eficientes conhecidas até hoje. A atividade da enzima urease, por sua vez, é influenciada por diversos fatores ambientais (tais como, umidade, temperatura, etc.) e das características do solo (por exemplo, pH, matéria orgânica, etc.) (136–138).



Em meio aquoso, a NH_3 está em equilíbrio com a sua forma protonada, o íon amônio, NH_4^+ , que não é volátil (Reação 37). O equilíbrio químico dessa reação será deslocado para favorecer a formação de uma ou outra espécie dependendo do caráter ácido ou básico da solução. Em meio básico ($\text{pH} > 7$), o equilíbrio se deslocará para o lado esquerdo, favorecendo a formação de NH_3 (aprox. 50% na forma de NH_3 em pH 9,3). Em meio ácido ($\text{pH} < 7$), por sua vez, o equilíbrio será deslocado para favorecer a formação do íon amônio, que não é volátil (aprox. 99% na forma de NH_4^+ em pH 5,5). Vale destacar que o íon amônio tende a ser menos sujeito à lixiviação no solo em comparação a outras espécies de N contidas no fertilizante (como NO_3^- , por exemplo), já que NH_4^+ pode se ligar ao coloide negativamente carregado do solo, substituindo outros cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} (137).



No caso do fertilizante sulfato de amônio, que é um sal bastante solúvel em água (76,9 g/100 mL de água), a disponibilização do nitrogênio no solo ocorre diretamente na forma de íon amônio após sua dissolução, sendo que o equilíbrio entre as espécies $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ dependerá essencialmente do pH do meio, e a posterior volatilização da amônia para o ambiente será governada pelas condições ambientais e das características do solo, conforme apresentado na introdução deste capítulo.

A Tabela 33 apresenta os dados de emissão acumulada de N-NH_3 , bem como a porcentagem de perda calculada em relação ao N inicialmente aplicado para todos os tratamentos no período de 38 dias de monitoramento; estão apresentados também as diferenças relativas entre as emissões acumuladas nos diferentes tratamentos em relação à ureia convencional aplicada em superfície, pois trata-se do fertilizante e modo de aplicação mais utilizados para cana-de-açúcar.

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.

Tratamento	Emissão acumulada (g N-NH_3 ha ⁻¹)*	% do N aplicado	Diferença em relação à ureia em superfície
Controle – sem N	55,64	-	-
Ureia convencional - superfície	228,37	0,20	-
Ureia revestida – superfície	195,81	0,17	-14,26
Sulfato de amônio – superfície	315,16	0,27	38,00
Ureia convencional – incorporada	243,77	0,21	6,74
Ureia revestida – incorporada	204,39	0,18	-10,50
Sulfato de amônio - incorporada	154,11	0,13	-32,52

*Resultados do controle foram subtraídos dos demais tratamentos para realização deste cálculo.

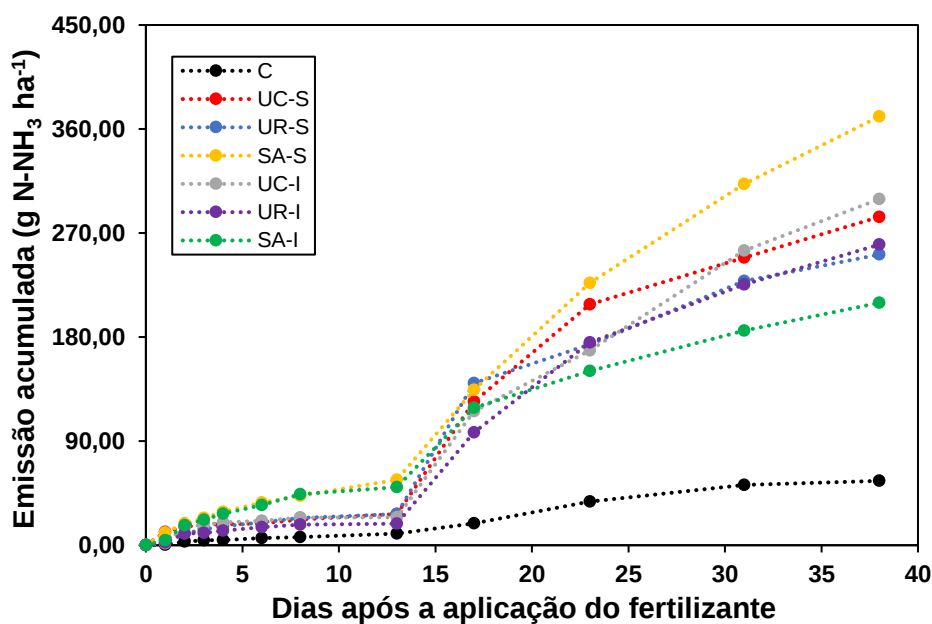
Em termos de modo de aplicação, as perdas de N-NH_3 apresentadas pelos tratamentos que receberam sulfato de amônio em superfície e incorporado apresentaram uma diferença significativa, constituindo a maior (315,16 g N-NH_3 ha⁻¹) e a menor (154,11 g N-NH_3 ha⁻¹) emissão acumulada, respectivamente, dentre todos os tratamentos avaliados. No entanto, quando avaliamos as perdas apresentadas pela ureia convencional aplicada em superfície e incorporada ao solo, os resultados são muito próximos apresentando uma diferença de 6%. O mesmo ocorre para a ureia revestida (fertilizante de liberação controlada), que apresenta perdas muito similares nos dois modos de aplicação (diferença de apenas 4%).

Apesar desses resultados indicarem efeitos contraditórios no que se refere ao modo de aplicação, uma possível explicação para esse comportamento pode estar relacionada à natureza das fontes nitrogenadas. No caso do sulfato de amônio, a liberação do íon amônio no solo

depende somente de sua dissolução, onde o equilíbrio estabelecido entre as espécies $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (dependendo das condições ambientais e das características do solo) irá governar a volatilização da amônia. Assim, a aplicação do fertilizante incorporado ao solo constitui uma barreira física, evitando a saída de parte da NH_3 volatilizada, enquanto que na aplicação em superfície, a NH_3 volatilizada é imediatamente perdida para o ambiente. O resultado obtido neste estudo evidencia claramente esse comportamento, pela maior emissão apresentada pelo sulfato de amônio aplicado em superfície.

No caso da ureia convencional e revestida, a formação da NH_3 depende, além da dissolução do fertilizante, da ação da enzima urease presente no solo. Dessa forma, o grão de fertilizante que foi enterrado tem sua superfície completamente envolvida pelo solo, o que pode ter uma ação aceleradora da reação de hidrólise da ureia e consequente liberação da NH_3 , em relação ao grão de ureia que está em superfície. Em contrapartida, há que se levar em conta o efeito de diminuição da perda da NH_3 no tratamento em que o fertilizante foi incorporado ao solo, pelo efeito de bloqueio físico da amônia volatilizada. Dessa forma, a ação resultante destes dois efeitos pode ser aproximadamente nula no caso da ureia, o que explicaria as perdas similares apresentadas em ambos os modos de aplicação quando utiliza-se essa fonte. Outra maneira de visualizar as perdas acumuladas pelos diferentes tratamentos no período do monitoramento está apresentada na Figura 47.

Figura 47. Perdas acumuladas de N-NH_3 apresentado pelos diferentes tratamentos ao longo dos 38 dias de monitoramento.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Neste estudo, o sulfato de amônio incorporado ao solo foi a condição que apresentou as menores perdas de N-NH_3 , em relação aos demais tratamentos avaliados. Vale ressaltar, no entanto, que na impossibilidade de incorporação deste fertilizante ao solo, tanto a ureia convencional quanto a ureia revestida representaram melhores opções, por apresentarem menores perdas de N-NH_3 em relação ao sulfato de amônio aplicado em superfície (UC-S tem perda 27,5% menor que SA-S e UR-S tem perda 37,9% menor que SA-S). Conforme já discutido, a incorporação da ureia convencional e da ureia revestida ao solo não acarretou em diminuição significativa da perda de N-NH_3 , em relação à aplicação destes fertilizantes em superfície. No entanto, a ureia revestida apresenta uma perda 14,3% menor em relação a ureia convencional quando ambas são aplicadas em superfície, sendo portanto, a opção de fertilizante mais vantajosa em termos de perda de N-NH_3 em caso de impossibilidade de incorporação do fertilizante ao solo.

Alguns trabalhos da literatura relatam medidas dos fluxos de emissão de N-NH_3 e das perdas de N-NH_3 proveniente do fertilizante aplicado em diferentes culturas empregando diferentes métodos. Jantalia *et al.*(128) relataram perdas acumuladas de N-NH_3 na faixa de 0,3-4,0% do N total aplicado dependendo da fonte nitrogenada aplicada no tratamento, em uma área experimental de cultivo de milho nos Estados Unidos, utilizando câmaras semi-estáticas do tipo aberta e semi-aberta. Ni *et al.*(85) relataram perdas relativas de N-NH_3 altamente variáveis, no intervalo de 2,7-24,0% do N aplicado após três anos de monitoramento em área de plantio de trigo na Alemanha, utilizando uma combinação de métodos (câmara dinâmica e amostragem passiva). Drury *et al.*(139), por sua vez, reportaram perdas de 50% do N aplicado na forma de ureia devido a volatilização da amônia, em plantação de milho no Canadá, durante estudo de dois anos empregando equipamento do tipo “wind tunnel”. No Brasil, Costa *et al.*(140) obtiveram perdas de N-NH_3 na faixa de 9-36% do fertilizante aplicado sobre canavial com presença de palha sobre o solo, utilizando coletores semi-abertos. Tasca *et al.*(141) relataram perdas de N-NH_3 entre 2-50% do N aplicado em uma série de experimentos realizados em condição de laboratório, objetivando avaliar condições de solo e manejo que mais contribuem com a volatilização da NH_3 utilizando câmaras fechadas. Também no Brasil, Gurgel *et al.*(142) encontraram perdas de N-NH_3 no intervalo de 23,92-67,86% provenientes de diferentes misturas de fertilizantes aplicado sobre dois tipos diferentes de solo em casa de vegetação, empregando coletores abertos e semi-abertos.

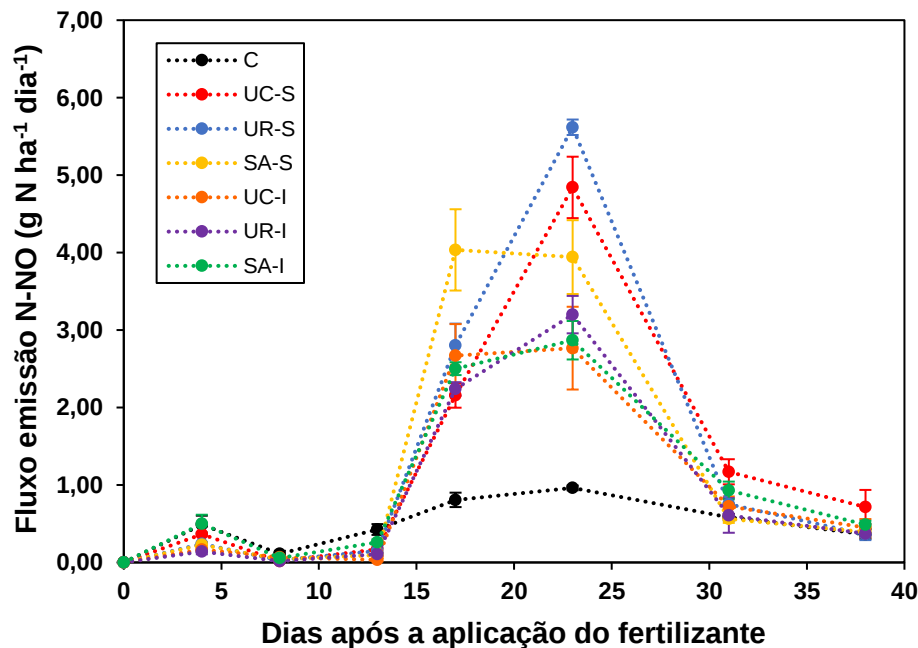
Conforme pode ser verificado, as perdas de N-NH_3 reportadas na literatura são bastante superiores às obtidas neste trabalho. Entretanto, a comparação direta das perdas de N-NH_3 nos diferentes estudos pode não ser possível devido às diferenças climáticas, das propriedades do

solo, do tipo de cultura, das fontes de N, dosagens e métodos empregados para determinação da NH_3 . Considerando-se o pH do solo deste estudo ($\text{pH} = 5,2$), não era esperado que altas taxas de emissão de N-NH_3 fossem observadas, já que nesta condição a formação de NH_4^+ é preferencial em relação à formação de NH_3 (Reação 22). Isso foi confirmado com os resultados obtidos neste estudo.

Em relação ao NO , capturado na forma de NO_2 , emissões significativas foram verificadas somente a partir do 13º dia da aplicação do fertilizante (quando foi realizada a aplicação de água sobre o solo), com picos no 23º dia, seguido de posterior diminuição dos níveis de emissão para valores comparáveis ao do controle no 31º dia (Figura 48). Mesmo considerando-se os picos de emissão ($2,77 - 5,62 \text{ g N-NO}_2 \text{ ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$), a intensidade dos fluxos de emissão observado para N-NO foi bem inferior ao que foi obtido para N-NH_3 .

O início de emissões significativas de NO no 13º dia, com picos de emissão no 23º dia da aplicação do fertilizante, coincide com o período relatado para o início das emissões de N_2O , uma vez que o N adicionado inicialmente na forma amídica (ureia) ou amoniacal (sulfato de amônio) precisa primeiramente passar pelos processo de nitrificação/desnitrificação no solo para que então ocorra a formação de espécies gasosas, como o NO , N_2O e N_2 (70,143).

Figura 48. Fluxos de emissão de N-NO apresentado pelos diferentes tratamentos ao longo dos 38 dias de monitoramento.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Diferentemente do que foi obtido para NH_3 , uma diminuição significativa nas emissões de N-NO foi observada em todos os tratamentos em que o fertilizante foi incorporado ao solo, em relação aos tratamentos em que a aplicação foi feita em superfície. Comparando-se a mesma fonte, a redução na emissão de N-NO foi de 50,9% no caso da ureia convencional, 59,1% no caso da ureia revestida e de 25,0% no caso do sulfato de amônio, quando o fertilizante foi incorporado ao solo. Este resultado sugere que a incorporação do fertilizante nitrogenado no solo é uma prática de manejo que contribui efetivamente para uma redução das emissões na forma de N-NO.

A emissão acumulada de N-NO após a finalização do monitoramento está apresentada na Tabela 34. A magnitude das emissões observadas nos leva à inferir que a formação de N_2O no solo deve ser preferencial e majoritária em relação ao NO, uma vez que perdas ao redor de 1% do N aplicado são usualmente encontradas para o N_2O (144).

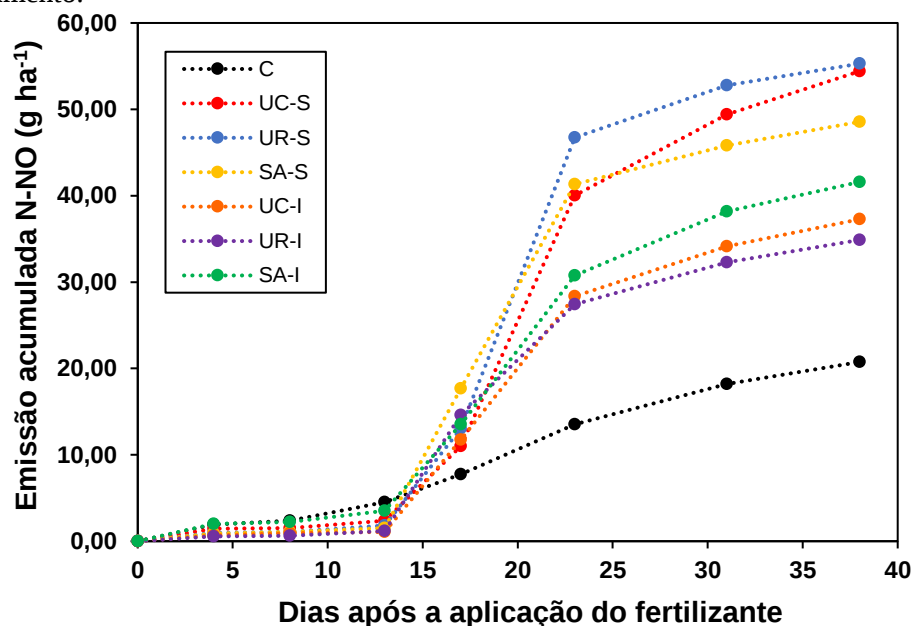
Tabela 34. Emissões acumuladas de N-NO provenientes de diferentes fontes de fertilizantes aplicados no solo em superfície e incorporado, no período de 38 dias.

Tratamento	Emissão acumulada (g $\text{N-NO}_2 \text{ ha}^{-1}$)*	% do N aplicado	Diferença em relação à ureia em superfície
Controle – sem N	20,75	-	-
Ureia convencional - superfície	33,66	0,03	-
Ureia revestida – superfície	34,54	0,03	2,60
Sulfato de amônio – superfície	27,81	0,02	-17,40
Ureia convencional – incorporada	16,53	0,01	-50,91
Ureia revestida – incorporada	14,13	0,01	-58,01
Sulfato de amônio - incorporada	20,85	0,02	-38,07

*Resultados do controle foram subtraídos dos demais tratamentos para realização deste cálculo.

Dentre os tratamentos em que o fertilizante foi incorporado ao solo, a ureia revestida foi a condição mais vantajosa em termos de perdas de N-NO, seguida da ureia convencional e do sulfato de amônio. Curiosamente, avaliando-se os tratamentos em que o fertilizante foi aplicado em superfície, a ordem crescente de perda é inversa ($\text{SA} < \text{UC} < \text{UR}$). Provavelmente, os fertilizantes aplicados em superfície ficam suscetíveis à perdas maiores de N na forma de outras espécies (como ocorreu para NH_3), o que diminui a disponibilidade de N no solo para nitrificação/desnitrificação, e, conseqüentemente, diminui a formação de NO. Outra forma de visualizar as emissões acumuladas de N-NO no período do experimento, está apresentado na Figura 49.

Figura 49. Perdas acumuladas de N-NO apresentado pelos diferentes tratamentos ao longo dos 38 dias de monitoramento.



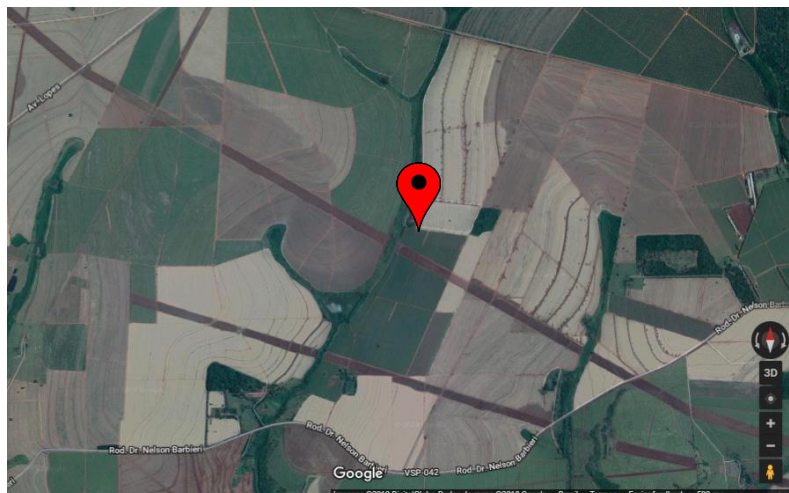
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que a metodologia proposta neste trabalho para medidas dos fluxos de emissão de gases de N_r a partir do fertilizante aplicado no solo é uma ferramenta simples e eficiente, não só para se conhecer a magnitude da contribuição desta fonte para o ambiente (e seus efeitos), mas também para avaliar as práticas de manejo que promovem maior eficiência de uso do nitrogênio.

4.4.7 Medidas dos fluxos de emissão de NH₃ e NO provenientes do fertilizante nitrogenado aplicado em plantação de cana-de-açúcar utilizando os amostradores passivos acoplados à câmara semi-aberta

A metodologia desenvolvida neste trabalho foi aplicada para realização de medidas dos fluxos de emissão de NH₃ e NO provenientes do fertilizante aplicado em canavial. O experimento foi instalado em plantação de cana-de-açúcar (terceira soqueira) da variedade IACSP95-5000, com espaçamento combinado do tipo “abacaxi” (duas linhas de cana-de-açúcar plantadas a 0,3 metros de distância uma da outra, com espaçamento da entrelinha de 1,5 metros), em área rural do município de Gavião Peixoto (21°48'35.1"S 48°26'38.7"W), Sítio Colorado.

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).



Fonte: Google Maps

A campanha de coleta foi realizada entre novembro de 2017 e janeiro de 2018, totalizando 84 dias de monitoramento. As câmaras semi-abertas contendo os amostradores passivos foram instaladas em dois pontos aleatórios da plantação ($n = 6$) e em um terceiro ponto dentro de uma área de 20 m x 7 m que foi delimitada para servir como controle ($n = 3$), onde nenhum fertilizante foi aplicado. As câmaras foram instaladas respeitando-se uma distância de 10 metros das bordas limites da plantação. Amostragens de 24 horas foram realizadas um dia antes da aplicação do fertilizante (dia 0), e ao longo de 84 dias após a aplicação. O fertilizante empregado neste estudo foi ureia revestida à uma dose de 80 kg N ha⁻¹ aplicado em superfície. Cabe destacar que no canavial onde este estudo foi conduzido, a palha proveniente da colheita anterior (cana-soca) não foi removida e, assim, o fertilizante nitrogenado aplicado se depositou predominantemente sobre a palha.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

As propriedades químicas e físicas da camada de 0-20 cm do solo desta plantação estão apresentados na Tabela 35.

Tabela 35. Propriedades químicas e físicas da camada de 0-20 cm do solo da região experimental do estudo.

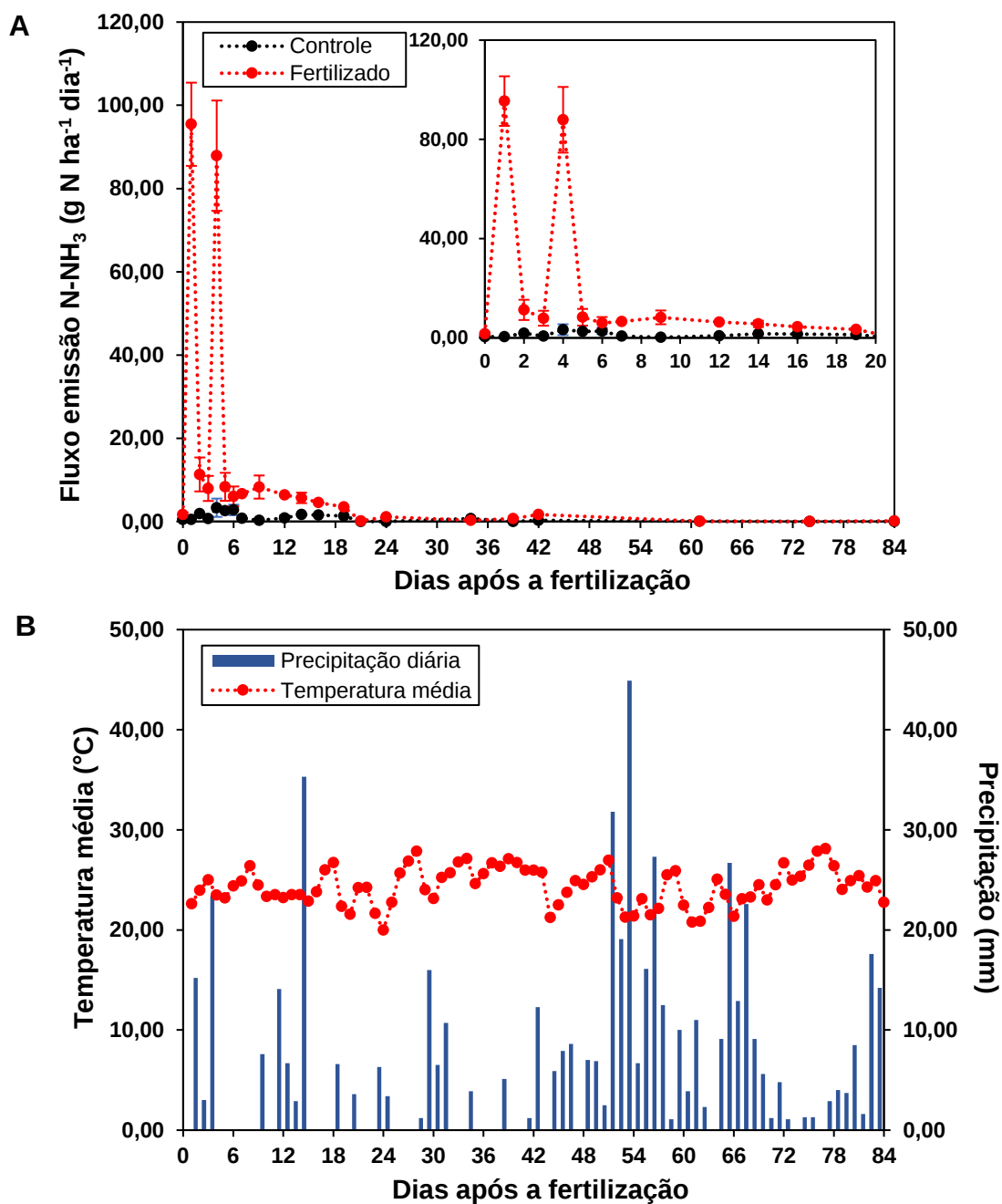
pH (CaCl ₂ ; 0,01 mol L ⁻¹)	C orgânico ^a g dm ⁻³	P mg dm ⁻³	K	Ca	Mg	H+Al mmolc dm ⁻³	CTC ^b	Textura do solo		
								Argila	Silte	Areia
6,8	48,1	150	4	349	15	9	377	265	83	652

^a Matéria orgânica

^b Capacidade de troca de cátions

A Figura 52 apresenta os resultados referentes às emissões de N-NH₃, bem como de temperatura média e precipitação diária registrados no período em que o estudo foi conduzido. A umidade relativa do ar, parâmetro importante para a coleta eficiente dos analitos pelos amostradores passivos, variou entre 41-89%, com média de 70%. Tais condições de umidade possibilitaram a utilização da fração de massa de gás coletada estabelecida na etapa de calibração da câmara para o cálculo do fluxo de emissão dos gases de interesse.

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.



Fluxos de emissão de N-NH_3 bastante intensos ($95,44$ e $87,90 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) foram observados na parcela fertilizada ao primeiro e ao quarto dia após a aplicação do fertilizante na plantação, coincidindo com dois eventos de chuva moderada ($15,20$ e $23,40 \text{ mm}$) ocorridos no período. Nos demais dias, o fluxo de emissão de N-NH_3 foi inferior a $10,0 \text{ g N ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, sendo que após o 19º dia de aplicação do fertilizante, as emissões registradas na parcela fertilizada foram comparáveis ao controle.

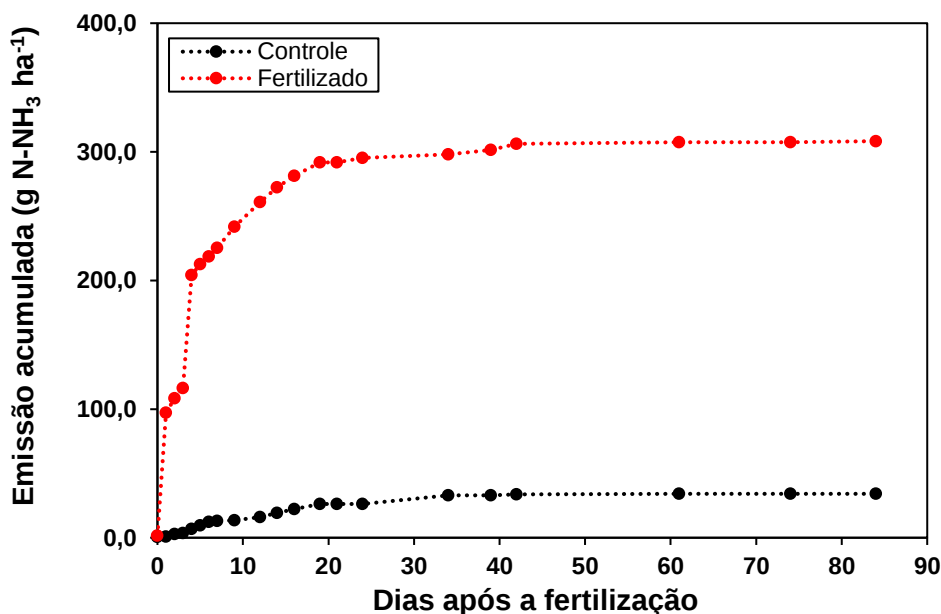
A ocorrência de picos de emissão de N-NH_3 após umidificação do solo já havia sido observada no estudo piloto (item 4.4.1) e no estudo comparativo dos fluxos de emissão por diferentes fontes nitrogenadas aplicadas em superfície e incorporadas ao solo (item 4.4.6). Esse comportamento de aumento da volatilização da N-NH_3 em presença de maior umidade do solo foi verificado também no presente estudo realizado em plantação. Alguns trabalhos reportados na literatura também observaram a relação entre umidade e aumento de emissões de NH_3 . Costa *et al.* (140) mediram as perdas de N-NH_3 de fontes nitrogenadas aplicadas em cana-de-açúcar e verificaram que eventos de chuva ocorridos após a aplicação do fertilizante contribuíram para o aumento das perdas. Cantarella *et al.* (131) verificaram que as taxas de perda do gás foram mais acentuadas quando os eventos de chuva não foram suficientes para incorporar o fertilizante no solo após adubação nitrogenada.

A partir dos resultados obtidos nesta etapa do trabalho, pode-se inferir que eventos de precipitação leve e moderada (5 – 25 mm) ocorridos após a fertilização nitrogenada levam à uma rápida solubilização do fertilizante, aumentando a disponibilidade do N e contribuindo para acelerar as reações que governam a formação da NH_3 em fase aquosa (hidrólise da ureia catalisada pela enzima urease, no caso de aplicação da ureia) e, como consequência, aumentando a volatilização da NH_3 para o ambiente, cuja intensidade dependerá essencialmente das condições ambientais e características do solo (pois irão governar o deslocamento do equilíbrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$). Tendo em vista que a ocorrência de chuva é um fator imprescindível para o fornecimento de água para a sobrevivência/desenvolvimento da planta, não parece plausível a proposição da adubação nitrogenada em época mais seca. Como eventos de precipitação mais intensa não ocorreram neste primeiro momento da aplicação durante este estudo, não é possível saber se estes seriam suficientes para suprimir/diminuir a volatilização observada, a partir da incorporação mais efetiva do fertilizante no solo e carreamento do N para camadas mais profundas no solo. Desse modo, pode-se concluir que estratégias mais efetivas para diminuição das perdas de N por volatilização parecem vir justamente de práticas de manejo (fonte, modo de aplicação), o que deve ser mais profundamente investigado.

Após 84 dias de monitoramento, as emissões acumuladas de N-NH_3 totalizaram 274,17 g N ha^{-1} , o que corresponde a 0,34% do N total aplicado, descontando-se as emissões correspondentes à parcela controle (Figura 53). Esse valor de perda é o dobro do que foi obtido no estudo anterior (item 4.4.6) para ureia revestida aplicada em superfície, o que pode estar relacionado à presença da palha no solo. A espessa camada de palha presente na maior parte do canavial onde o presente estudo foi realizado pode estar atuando como barreira física ao

fertilizante, dificultando sua entrada no solo e possibilitando que ocorram maiores perdas do N por volatilização, antes de sua efetiva entrada no solo e aproveitamento pela planta.

Figura 53. Emissão acumulada de N-NH₃ 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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Conforme discutido no estudo anterior (item 4.4.6), a comparação direta das perdas de N-NH₃ do fertilizante por diferentes estudos pode não ser possível, devido às diferenças climáticas, das propriedades do solo, do tipo de cultura, das fontes de N, dosagens e métodos empregados para determinação da NH₃. Justamente por essas diferenças, valores de perda de N-NH₃ bastante variáveis têm sido reportados na literatura (0,3 – 67,86% do N aplicado). A perda de N-NH₃ obtida neste estudo (0,34% do N aplicado) é coerente portanto, com o limite inferior relatado na literatura. Essa relativa baixa perda de N-NH₃ obtida é coerente também com o pH do solo (pH = 6,8) onde o estudo foi realizado, que favorece o predomínio de NH₄⁺ em relação à NH₃.

Neste estudo não foram observadas emissões significativas de NO (monitorado na forma de NO₂, produto da oxidação do NO em ar) durante todo o período de monitoramento, e, por isso, os dados de fluxo de N-NO não estão apresentados aqui. A produção e consumo de NO em solos é resultado da atividade microbiana e de reações químicas. Conforme já apresentado, os principais processos de formação de NO no solo incluem: i. nitrificação; ii. desnitrificação e iii. quimiodesnitrificação. Geralmente, N₂O também é produzido nestes mesmo processos, entretanto, as proporções exatas destes dois produtos ainda não estão claras (23).

São diversos os fatores que podem influenciar no processo de emissão de NO, tais como, temperatura, pH, umidade do solo, N disponível 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 ($\text{pH} < 4$). Como diferentes processos são favorecidos em diferentes valores de pH, não é possível estabelecer uma correlação direta entre a quantidade de NO emitida e pH. Além disto, o conteúdo de água no solo ótimo para emissão de NO pode variar significativamente dependendo das características do solo (entre 15 e 65%) (23).

Goldberg *et al.* (145) avaliaram o efeito da umidade do solo nas emissões de NO através de seca experimentalmente induzida (excluindo a precipitação) em uma floresta de pinheiros na Noruega. Os autores verificaram que as emissões máximas de NO ocorreram em 33% de WFPS (do inglês *water-filled pore space*), ou seja, quando 33% dos espaços entre os poros do solo estão preenchidos por água. Os autores observaram uma diminuição na emissão de NO durante eventos de chuva natural. No entanto, as maiores emissões foram observadas a partir da reumidificação artificial do solo após um período de seca. A alta emissão observada nesta condição foi atribuída à acumulação de nutrientes ocorrida no período de secagem do solo, com reativação imediata dos microrganismos após reumidificação. Oswald *et al.* (58) realizaram uma série de estudos em laboratório para avaliar as emissões de NO e HONO provenientes de 17 amostras de solo com pHs entre 3,3 e 8,8, e diferentes conteúdos de N e teores de água no solo. A partir dos resultados de emissão, os autores desenvolveram um modelo conceitual demonstrando que em baixos teores de água no solo (0-40%) a emissão do solo ocorre preferencialmente nas formas de HONO e NO, enquanto que altos valores de conteúdo de água no solo (40-80%) favorecem a emissão na forma de N_2O .

A partir destes trabalhos é possível inferir que os frequentes eventos de precipitação ocorridos a partir da aplicação do fertilizante podem ter contribuído para a diminuição da emissão de NO e favorecimento da emissão na forma de N_2O , o que provavelmente explicaria a ausência de emissões observadas nesta campanha.

4.5 Conclusões

Os resultados deste capítulo demonstram que os amostradores passivos, desenvolvidos em etapa anterior do trabalho, podem ser adaptados de modo bem sucedido para realização de medidas dos fluxos de emissão de NH_3 e NO (monitorado na forma de NO_2) do solo, a partir de sua associação à uma câmara semi-aberta. Os experimentos de calibração da câmara semi-aberta acoplada aos amostradores passivos para NH_3 e NO_2 realizados em laboratório permitiram verificar a relação quantitativa entre a quantidade de gás coletado pelos amostradores e a quantidade total emitida por tubos de permeação comerciais (padrão primário dos gases-alvo) em diferentes tempos de amostragem, que ficou fixada em 1,2% para NH_3 e 0,6% para NO_2 . Essa relação quantitativa, denominada fração de massa de gás coletada, permite estimar a quantidade total emitida em uma determinada amostragem, e assim, permite calcular o fluxo de emissão dos gases de interesse. A influência do transporte convectivo em amostragens outdoor não teve impacto na fração de massa de gás coletada dos amostradores. No entanto, foi verificado que condições ambientais de umidade relativa do ar abaixo de níveis críticos (30%) diminuem significativamente a fração de massa de gás coletada dos amostradores. Desse modo, o monitoramento da umidade relativa do ar durante as amostragens torna-se imprescindível e, caso valores críticos sejam verificados, a adição de um recipiente contendo água dentro da câmara é suficiente para manter a umidade em níveis adequados para não comprometer a coleta dos amostradores. A metodologia desenvolvida foi então aplicada em diferentes estudo de campo, incluindo uma campanha de 84 dias em plantação de cana-de-açúcar, permitindo estabelecer as condições ambientais e de manejo do solo que mais favorecem as perdas de N na forma dos gases estudados. Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho demonstram o potencial do método proposto para estudos de investigação da emissão de NH_3 e NO por diferentes fontes de nitrogênio, práticas de manejo, tipos de solo, etc., o que permitirá conhecer como as condições de cultivo impactam o ambiente e influenciam na eficiência do uso do N.

5. CAPÍTULO III – FLUXOS DE EMISSÃO E DEPOSIÇÃO DE NO_x EM DIFERENTES TIPOS DE SOLO

5.1 Introdução

A fim de compreender o destino dos óxidos de nitrogênio emitidos para a atmosfera, bem como a absorção destes gases a partir da atmosfera para diferentes ecossistemas, os fluxos de NO e NO₂ através da interface terra-atmosfera devem ser conhecidos (146). As emissões biogênicas de NO a partir do solo e a deposição de NO₂ para a superfície do solo, água e vegetação representam processos majoritários envolvidos na regulação do NO_x atmosférico e, consequentemente, na produção de O₃. Esses processos tornam-se especialmente importantes em locais onde a contribuição de fontes antrópicas destes gases é menor (147).

Os efeitos de NO_x na química atmosférica urbana, onde as emissões antrópicas dominam as fontes de NO_x, têm sido amplamente estudados. No entanto, processos que envolvem esses compostos em ecossistemas naturais e agrícolas são até o momento menos compreendidos (148). Considerando-se regiões limitadas em termos de N, tais como florestas, a possível deposição de NO_x (trazido pelo transporte atmosférico de longo alcance) pelo solo pode acarretar em um processo de perda de biodiversidade do ecossistema. Esse processo ocorre quando um excesso de nitrogênio se deposita sobre ecossistemas naturais e semi-naturais, que são adaptados à baixas taxas de fornecimento de nutrientes. A disponibilidade limitada de nitrogênio leva estes ecossistemas à uma condição de adaptação que resulta em uma baixa produtividade, mas com elevada diversidade de espécies nas comunidades vegetais. A entrada deste nutriente “adicional” advindo da deposição de NO_x, altera as dinâmicas de crescimento das espécies de diferentes maneiras, fazendo com que haja favorecimento de umas em detrimento de outras, e perturbando o equilíbrio necessário para a manutenção da biodiversidade daquele ecossistema (149,150).

Além disto, o excesso de disponibilidade de nitrogênio pode levar ainda à aceleração de processos de eutrofização em ambientes aquáticos (151). A eutrofização tem como ponto de partida o acúmulo de nutrientes dissolvidos na água, o que acarreta no crescimento considerável no número de algas e cianobactérias. O crescimento destas espécies provoca uma baixa oxigenação da água pela diminuição da passagem de luz para plantas enraizadas que realizam fotossíntese. O problema progride e se agrava de tal modo que o nível de oxigenação do corpo d'água cessa, levando a deterioração completa do ecossistema aquático (17).

Em contrapartida, ecossistemas agrícolas recebem quantidades substanciais de nitrogênio por meio da aplicação de fertilizantes e têm sido apontados em estudos globais como importantes fontes de emissão de NO_x do solo (em magnitude comparável às emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis) (152). A contribuição da deposição atmosférica de N nestes ecossistemas, no entanto, é muitas vezes negligenciada justamente devido às grandes quantidades de nutrientes aplicados no solo, e os fluxos de deposição atmosférica de N não são geralmente incluídos na avaliação da contribuição do N atmosférico para esses ecossistemas (153).

Desta forma, esta etapa do trabalho descreve o desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação fluxos de emissão de NO e de deposição de NO_2 em diferentes tipos de solo: i. agrícola (de cultivo de cana-de-açúcar) e ii. de mata preservada. Atualmente, vários métodos têm sido reportados para determinação dos fluxos de troca de gases traço em campo e sob condições controladas de laboratório. Para medidas de fluxo a um nível de ecossistema, métodos micrometeorológicos, tais como *eddy covariance* ou métodos de gradiente, são preferencialmente utilizados, causando distúrbios mínimos ao ambiente de estudo. No entanto, para compreender os mecanismos e processos em mais detalhes e isolar diferentes fatores, medidas em menor escala e sob condições controladas de laboratório se fazem necessárias. Nesse sentido, técnicas de câmara são frequentemente utilizadas para realizar experimentos em condições ambientais constantes para investigação da interação entre o solo/planta e a atmosfera com alta resolução e confiabilidade (154).

Uma técnica comumente utilizada para a medição da absorção e liberação de gases-traço em laboratório é a técnica da câmara dinâmica. Nesta técnica, uma porção do solo ou uma planta inteira (ou partes de uma planta) é acondicionada em uma câmara, que é purgada constantemente com uma vazão de ar conhecida. Duas medidas da concentração do analito gasoso de interesse são então realizadas, a saber: i. na entrada da câmara e ii. dentro da câmara. Se o *headspace* da câmara for bem homogeneizado, a última medida pode ser substituída pela concentração medida na saída da câmara (124). A renovação contínua do ar da câmara garante que as concentrações de gases traço e outras quantidades relacionadas permaneçam constantes e próximas às condições ambientais (120). Estudos anteriores mostraram que as emissões obtidas por esta técnica são consistentes com medidas de campo, se corretamente aplicadas (155,156). Esta última parte do trabalho foi desenvolvida em parceria com o Instituto Max-Planck de Química (MPIC) em Mainz, Alemanha, durante intercâmbio de pesquisa pelo período de 13 meses, sob supervisão do Dr. Hartwig Harder e do Dr. Mathias Sörgel, junto ao Departamento de Química Atmosférica.

5.2 Objetivo

O objetivo desta terceira e última etapa do trabalho consistiu em desenvolver, calibrar e aplicar um sistema de câmara dinâmica para investigar os fluxos de NO e NO₂ em amostras de solo, sob condições ambientais controladas em laboratório. Duas amostras de solo provenientes de ecossistemas distintos foram avaliadas: i. de área agrícola (plantação de cana-de-açúcar) e ii. de mata preservada. A área de coleta do solo da lavoura de cana-de-açúcar foi a mesma da campanha de medidas dos fluxos de emissão de NH₃ e NO apresentadas no item 4.4.7. As informações obtidas nesta etapa do trabalho irão auxiliar no entendimento das características e propriedades do solo que favorecem a produção e liberação de NO no solo e influenciam na suscetibilidade à deposição do NO₂ atmosférico no solo destes diferentes ecossistemas.

5.3 Parte experimental

5.3.1 Determinação do fluxo de um gás utilizando o método da câmara dinâmica

Para qualquer sistema de câmara, o fluxo (F) de um determinado gás entre o sistema solo-ar é determinado pelo balanço de massa do gás no *headspace* delimitado pela câmara. Enquanto que para uma câmara estática a troca de ar é inibida (sem vazão de purga), as câmaras dinâmicas são operadas com uma purga de ar contínua e conhecida. Desta forma, um equilíbrio dinâmico (estado estacionário) é desenvolvido. Em condições de equilíbrio, a equação do balanço de massa para uma câmara dinâmica pode ser descrita como (Equação 10):

$$F = (Q \times (C_o - C_i)) / A \quad \text{Equação 10}$$

Onde, F é o fluxo de um determinado gás dentro da câmara, A é a área da superfície do solo delimitada pela câmara e Q é a vazão do ar de purga; C_i e C_o referem-se as concentrações do gás de interesse presente no ar que entra (*inlet*) e sai (*outlet*) da câmara, respectivamente (120,148).

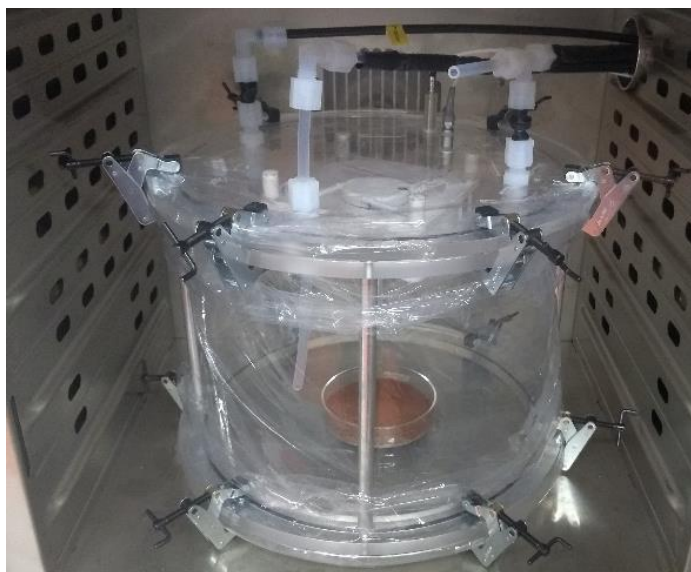
Para a adequada aplicação e correto funcionamento do método da câmara dinâmica, alguns pressupostos gerais e características de configuração do sistema devem ser obedecidos. Uma vez que a vazão do ar de purga (Q) que passa pela câmara deve ser conhecida para a determinação do fluxo, ela é normalmente produzida e mantida constante por uma bomba ou

ventilador na entrada ou na saída do sistema. Com uma vazão de ar de purga suficientemente alta e/ou com a ajuda de ventiladores de mistura internos adicionais, pode-se assumir que o *headspace* da câmara é bem homogeneizado, e portanto, a concentração do gás é uniforme em toda a câmara e, assim pode ser considerado igual à concentração do gás presente no ar que sai da câmara (C_0) (120).

5.3.2 Design e operação da câmara

A câmara utilizada neste trabalho foi projetada e construída no Instituto Max-Planck de Química (MPIC), Mainz, Alemanha. O corpo da câmara é de forma cilíndrica, com 0,25 m de diâmetro interno e 0,20 m de altura, resultando em uma área fechada (A) de 0,049 m² e um volume de *headspace* (V) de 0,010 m³ (10 L). A base e a tampa da câmara foram feitas em acrílico de 12 mm de espessura (oficina do MPIC, Alemanha). O material da parede da câmara foi constituído de um filme fluoroplástico, FEP (Saint Gobain Performance Plastics Corporation, EUA) de 0,05 mm de espessura, quimicamente inerte e transparente à luz visível e ultravioleta. A base e a tampa da câmara foram recobertos com o filme FEP, que foi fixado com fita adesiva pela parte externa das peças. Esta configuração permite a fácil substituição do filme FEP da câmara, quando sujo ou danificado. O corpo da câmara foi fixado à base e à tampa com 12 pinças de alumínio distribuídas ao redor de sua forma circular (Figura 54). Um ventilador revestido com Teflon (oficina do MPIC, Alemanha) foi instalado internamente na tampa da câmara (topo da câmara) para garantir a efetiva homogeneização do ar durante os experimentos. Todos os tubos e conexões em contato com o fluxo de ar amostrado consistiram de PFA-Teflon (Swagelok, EUA). A tampa da câmara recebeu quatro orifícios apropriados para conectores de 1/4 de polegada constituídos de PFA-Teflon, que foram designados para i. entrada do ar de purga, ii. saída do ar de purga, iii. sensor de pressão e iv. sensor de temperatura (PTU307, Vaisala, Finlândia). Um orifício adicional foi designado para o cabo elétrico do ventilador. Todas as linhas transparentes que conduziram o ar amostrado na câmara foram recobertas com um fita térmica retrátil de coloração preta (3M, EUA) para evitar a fotólise de NO₂ no interior das linhas. Para promover o controle da temperatura durante os experimentos, a câmara foi mantida em estufa à 30°C (Binder, Alemanha). Um orifício lateral foi aberto no corpo da estufa para permitir a entrada e saída das linhas da câmara. As amostras de solo foram uniformemente distribuídas em placa de Pétri, que foi em seguida inserido na câmara para as medidas dos fluxos de emissão/deposição dos gases de interesse.

Figura 54. Sistema de câmara dinâmica construído para medida dos fluxos de NO_x em amostras de solo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

5.3.3 Fontes de ar-zero (ar livre de NO_x)

Duas fontes de ar-zero (ar livre de NO_x) foram utilizadas nesta etapa do trabalho: i. ar comprimido purificado e ii. ar sintético de cilindros comerciais de alta pressão de 50 litros (Westfalen, Alemanha). O processo de purificação do ar comprimido foi realizado a partir da passagem do ar pela seguinte sequência de dispositivos: i. cartucho contendo material oxidante adsorvente (KMnO_4 em Al_2O_3 Purafil, Headline Filters IAC-630, EUA); ii. cartucho de carvão ativado em pastilhas de 3 mm (Carl Roth, Alemanha); iii. filtro de partículas (ClearPoint S050, Beko Technologies, Alemanha); iv. membrana secante (DryPoint M Plus DM08, Beko Technologies, Alemanha); v. Gerador de ar puro (Pure Air Generator PAG 003, Ecophysics, Swiss); vi. cartucho contendo material oxidante adsorvente (mesma especificação que item i); vii. cartucho de carvão ativado em pastilhas de 3 mm (mesma especificação que item ii) e viii. filtro de partículas (filtro PTFE, tamanho de poro de $0,5 \mu\text{m}$, Pall Life Sciences, EUA).

O primeiro cartucho adsorvente visa promover a oxidação do NO (pelo permanganato de potássio) à NO_2 , ao mesmo tempo que o NO_2 formado é adsorvido à alumina ativada; o cartucho seguinte, de carvão ativado, continua o processo de adsorção de NO_2 e outros gases presentes no ar comprimido. No filtro de partículas, as partículas sólidas presentes no ar são separadas por impacto e efeito de inércia; aerossóis de óleo e água, por efeito de coalescência. A membrana de secagem complementa a remoção da umidade, a partir da difusão da água presente no ar comprimido para um ar de purga seco produzido internamente através do

elemento de membrana em direções de fluxo opostas constantes. O Gerador de Ar Puro (PAG) combina uma sequência de agentes secantes, oxidantes (catalisador de paládio e gerador de ozônio), adsorventes e filtrantes para garantir a remoção de quaisquer hidrocarbonetos, NO_x ou partículas remanescentes. Na etapa final do processo, o ar comprimido purificado passa mais uma vez pelos cartuchos contendo material oxidante e adsorvente, e por um filtro de partículas adicional antes de atingir o controlador de fluxo de massa (50 litros-padrão por minuto SLM, MKS, EUA), que fornece a vazão de purga constante para a câmara. Todas essas etapas de purificação do ar comprimido visam garantir um fluxo constante e conhecido de ar-zero livre de NO_x para a realização dos experimentos de câmara.

5.3.4 Fluorescência induzida por laser (*Gas Analyzer for Nitrogen Dioxide Applying Laser-induced Fluorescence - GANDALF*)

As medidas de concentração de NO₂ foram realizadas pela instrumentação denominada GANDALF (*Gas Analyzer for Nitrogen Dioxide Applying Laser-induced Fluorescence*), um instrumento para detecção de dióxido de nitrogênio baseado na técnica de fluorescência induzida por laser. O instrumento foi totalmente projetado e construído no Instituto Max-Planck de Química, Mainz, Alemanha. As especificações operacionais, descrição do sistema de calibração, bem como comparações de desempenho de GANDALF com diferentes técnicas foram descritas em Javed *et al.*(157).

Na técnica de fluorescência induzida por laser, a molécula de NO₂ é excitada por um laser de diodo com um comprimento de onda bem acima do limiar de fotólise ($\lambda > 420$ nm para NO₂) e então a fluorescência com desvio para o vermelho é detectada durante os períodos de desligamento do laser (Reações 38-39).



A fluorescência detectada, $h\nu'$, é diretamente proporcional à quantidade de NO₂ na célula de detecção. O sinal de *background* devido é determinado a partir da realização de medidas frequentes de ar-zero (livre de NO₂). As concentrações de NO₂ são obtidas utilizando a Equação 11:

$$NO_2 = (S - S_{BG}) / \alpha_c \quad \text{Equação 11}$$

Onde “S” é o sinal, expresso em “contagens s^{-1} ” e α_c é o fator de calibração ou sensibilidade, expresso em “contagens s^{-1} ppb $^{-1}$ ”. α_c é derivado da inclinação da reta referente à curva das contagens *versus* quantidades conhecidas de NO₂. S_{BG} é o sinal de *background*, expresso em “contagens s^{-1} ”.

O laser de diodo (Omicron Laserage, Alemanha) utilizado neste sistema tem uma frequência de modulação on-off de 5 MHz e um comprimento de onda na faixa de 447-450 nm. Os fótons emitidos foram detectados usando um tubo fotomultiplicador (PMT) (Hamamatsu, H7421-50, Japão).

Neste trabalho, o instrumento GANDALF foi calibrado utilizando concentrações conhecidas de NO₂ geradas por titulação em fase gasosa de NO a NO₂ por meio de O₃, realizada por um calibrador projetado e construído no Instituto Max-Planck de Química (Alemanha). Neste calibrador, o gás de calibração gerado na câmara de reação é posteriormente diluído com ar-zero (livre de NO_x) para atingir as concentrações requeridas de NO₂. O uso de cilindros de gás comercialmente disponíveis em baixas concentrações de NO₂ não foi utilizado devido à questões em aberto sobre sua estabilidade a longo prazo em baixas concentrações. Como fonte de NO, foi utilizado um cilindro padrão primário ($5,004 \pm 0,025 \mu\text{mol mol}^{-1}$ em nitrogênio), certificado pelo NPL (National Physical Laboratory, UK). Um analisador de NO_x (Detector de quimioluminescência, CLD 780 TR, Ecophysics, Suíça) foi utilizado para determinar as concentrações restantes de NO após a titulação da fase gasosa. As concentrações de O₃ durante as calibrações foram medidas utilizando um analisador de O₃ (Modelo O₃-41M, Analytische Systeme und Componenten GmbH, Alemanha). O fluxo de amostragem na entrada GANDALF foi ajustado para 2 SLM através de uma válvula manual em PFA-Teflon (ou micro-orifício) e a pressão na célula de detecção foi < 10 hPa.

A detecção de NO₂ pela técnica de fluorescência induzida por laser tem como vantagens a alta especificidade, já que exclui a interferência de outros compostos de nitrogênio reativo, e a alta sensibilidade, com limites de detecção em níveis de ppt.

5.3.5 Instrumentação adicional

Um analisador de gás por infravermelho (LI-7000, LI-COR Biosciences GmbH, Alemanha) foi empregado para fornecer informações sobre a concentração de vapor d'água e CO₂ durante os experimentos. A concentração de O₃ no *headspace* foi monitorada utilizando um analisador de absorção de UV (Modelo 49i, Thermo Fischer Scientific, EUA). A fim de

gerar concentrações conhecidas de NO, NO₂ e O₃ para a câmara, foi utilizado um calibrador multigases (modelo 146i, Thermo Fischer Scientific, EUA). Como fonte de NO, foi utilizado um cilindro primário padrão ($5,004 \pm 0,025 \mu\text{mol mol}^{-1}$ em nitrogênio), certificado pelo NPL (National Physical Laboratory, UK). A temperatura e a pressão na câmara foram monitoradas por um sensor Vaisala (PTU307, Vaisala, Finlândia). A Figura 56 apresenta o esquema do sistema de câmara dinâmica construído para avaliação dos fluxos de NO_x a partir do solo.

5.3.6 Amostras de solo

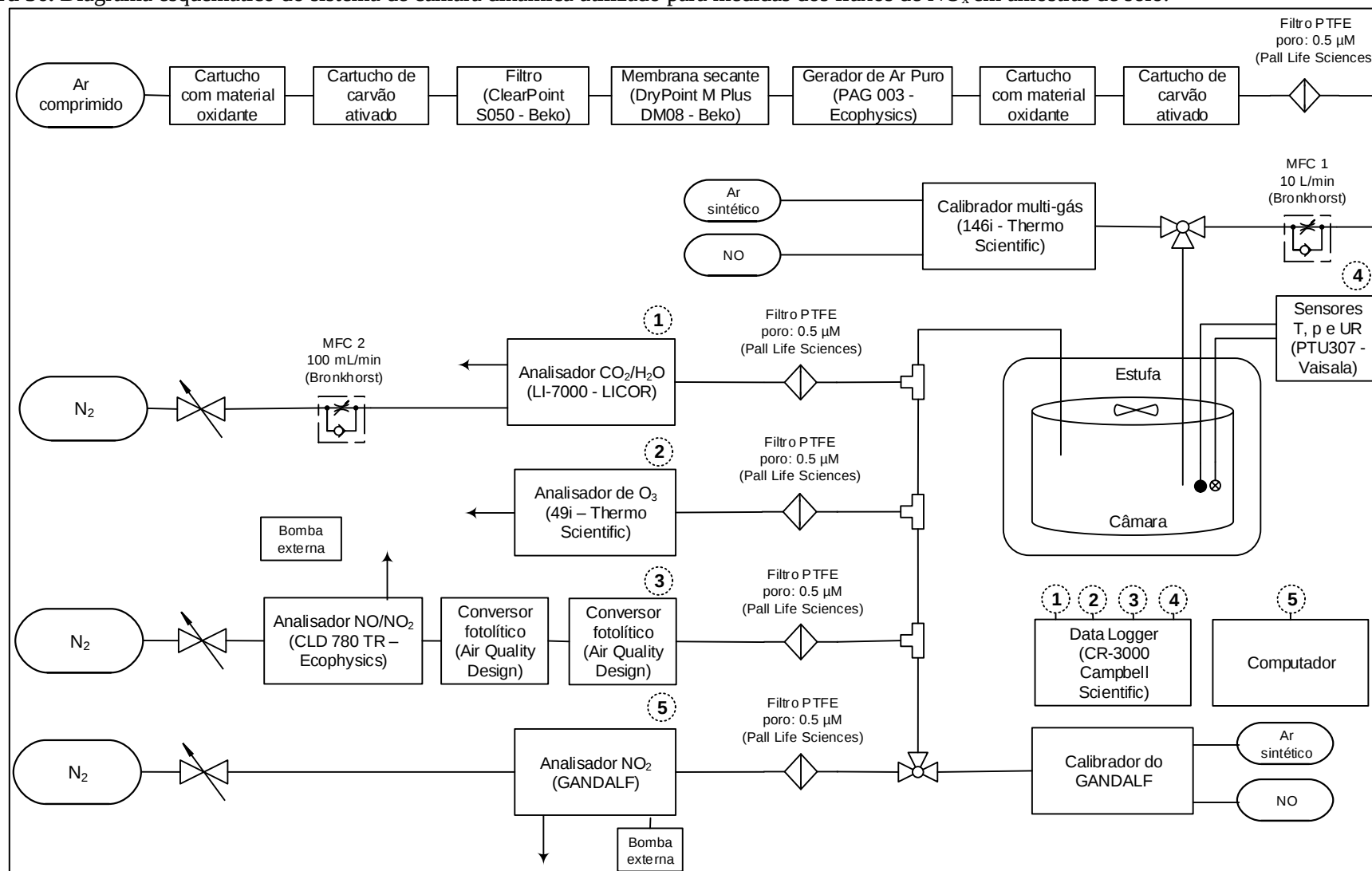
As amostras de solo foram coletadas em área rural do município de Gavião Peixoto, Estado de São Paulo, Brasil (coordenadas geográficas: 21°48'35.1"S 48°26'38.7"W). A primeira amostra é proveniente de uma lavoura de cana-de-açúcar (variedade IACSP95-5000, quarta soca), e a segunda amostra, de uma mata preservada circundada por campos agrícolas (Figura 55). Todas as amostras de solo foram retiradas da camada superior do solo (5cm). Após a coleta, as amostras de solo foram secas por 24h a 40°C, peneiradas à uma granulometria de 2 mm e armazenadas à 4°C acondicionadas em sacos plásticos abertos até o momento do uso. A análise das propriedades físicas e químicas das amostras de solo foi realizada pelo Instituto Agronômico de Campinas, Brasil.

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.



Fonte: Google Maps.

Figura 56. Diagrama esquemático do sistema de câmara dinâmica utilizado para medidas dos fluxos de NO_x em amostras de solo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

5.4 Resultados e Discussão

5.4.1 Determinação da eficiência de conversão de NO_2 -a- NO pelo conversor fotolítico

O analisador de NO_x utilizado neste trabalho opera com base no princípio de detecção de quimioluminescência (CLD), a partir da reação de NO com O_3 em baixa pressão, na qual uma molécula NO_2 excitada eletronicamente é gerada (Reação 40). O decaimento espontâneo do NO_2 para níveis de energia mais baixos ocorre com a emissão de luz infravermelha (Reação 41). A intensidade da luz gerada pela reação de quimioluminescência é linearmente proporcional à concentração de NO . Um tubo fotomultiplicador (PMT) é utilizado para converter a energia luminosa emitida na Reação 40 em impulsos elétricos, que são contabilizados por um contador ao longo de um determinado intervalo de tempo de integração.

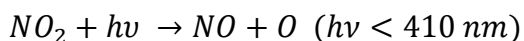


Desta forma, em analisadores de quimioluminescência o NO é medido diretamente e o NO_2 indiretamente, uma vez que esta última espécie precisa primeiro ser reduzido a NO para ser detectado. A redução de NO_2 a NO é obtida pelo uso de um conversor. Assim, em analisadores de quimioluminescência a amostra flui primeiramente através do conversor para a câmara de reação onde ocorre a reação $\text{NO} + \text{O}_3$ e o decaimento de NO_2^* a NO_2 permite que a concentração de “ $\text{NO} + \text{NO}_2$ ” (NO_x) no ar seja medida. Em seguida, o fluxo da amostra é comutado para contornar o conversor e apenas o NO presente na amostra é detectado na reação de quimioluminescência. O sinal referente a NO é então subtraído do sinal “ $\text{NO} + \text{NO}_2$ ” (NO_x), fornecendo assim o sinal referente a NO_2 (158).

Existem atualmente dois tipos principais de conversores disponíveis para promover a redução de NO_2 em analisadores de quimioluminescência: conversores catalíticos e conversores fotolíticos. Os conversores catalíticos (tipicamente molibdênio aquecido, Reação 42) apresentam como vantagens a alta eficiência de conversão e longa vida útil.



No entanto, conversores catalíticos não são específicos e, portanto, seu uso pode superestimar a concentração de NO₂ na amostra, uma vez que o sinal medido pode ser em parte originado de outras espécies de nitrogênio presentes na amostra, tais como ácido nítrico, ácido nitroso e nitratos orgânicos. Os conversores fotolíticos, por sua vez, promovem a redução específica de NO₂ a NO (Reação 43).



Reação 43

Como fonte de luz, os conversores fotolíticos empregam geralmente lâmpadas de vapor Xe, de iodetos metálicos ou LEDs UV. Como desvantagem, os conversores fotolíticos apresentam menores eficiências de conversão e requerem calibrações mais frequentes do sistema, devido à perda progressiva de eficiência. A escolha do tipo de conversor depende do objetivo das medições.

Neste trabalho, dois conversores fotolíticos comerciais (BLC, “blue-light converter”, λ = 380-410 nm, Air Quality Design, EUA) foram conectados em série próximo à entrada da amostra no analisador. Uma conversão específica de NO₂ em NO é importante neste trabalho para evitar uma interferência positiva no sinal de NO₂, visto que HNO₃ e compostos de nitratos orgânicos podem estar presentes na amostra. A utilização de dois BLC conectados em série teve como objetivo aumentar a eficiência de conversão.

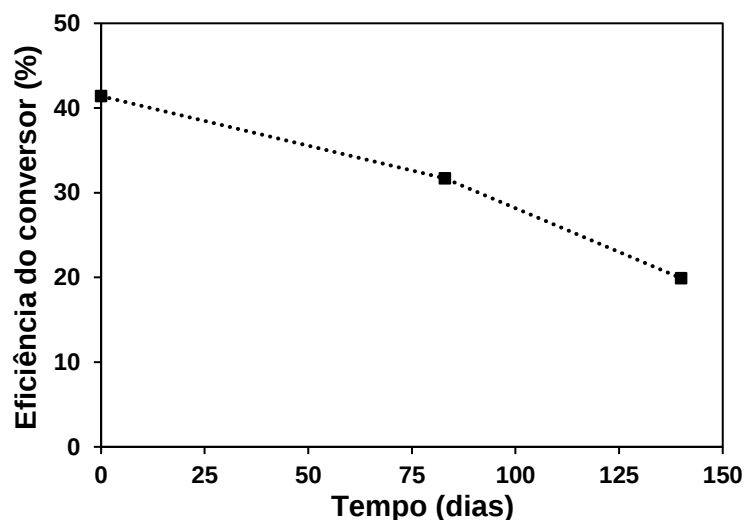
A eficiência do conversor foi verificada quatro vezes no período de trabalho. Para tal, concentrações conhecidas de NO₂ foram geradas a partir do calibrador (faixa: 0,45-8,63 ppb) e medidas pelo CLD durante um determinado período de tempo. Em seguida, a eficiência do BLC foi determinada pela razão da concentração média de NO₂ medida pelo CLD (convertido no BLC) e o NO₂ total (gerado no calibrador), em ppb (Equação 12).

$$Eficiência \text{ do conversor } (\%) = \frac{[NO_2]_{medido}}{[NO_2]_{total}} \times 100$$

Equação 12

Um único conversor fotolítico foi inicialmente testado e uma eficiência de conversão muito baixa de 6,8% foi obtida. Por esse motivo, este conversor foi substituído por dois outros conversores mais novos conectados em série, cuja eficiência de conversão obtida ao longo do tempo está apresentada na Figura 57.

Figura 57. Decaimento da eficiência de conversão dos conversores fotolíticos ao longo do tempo.



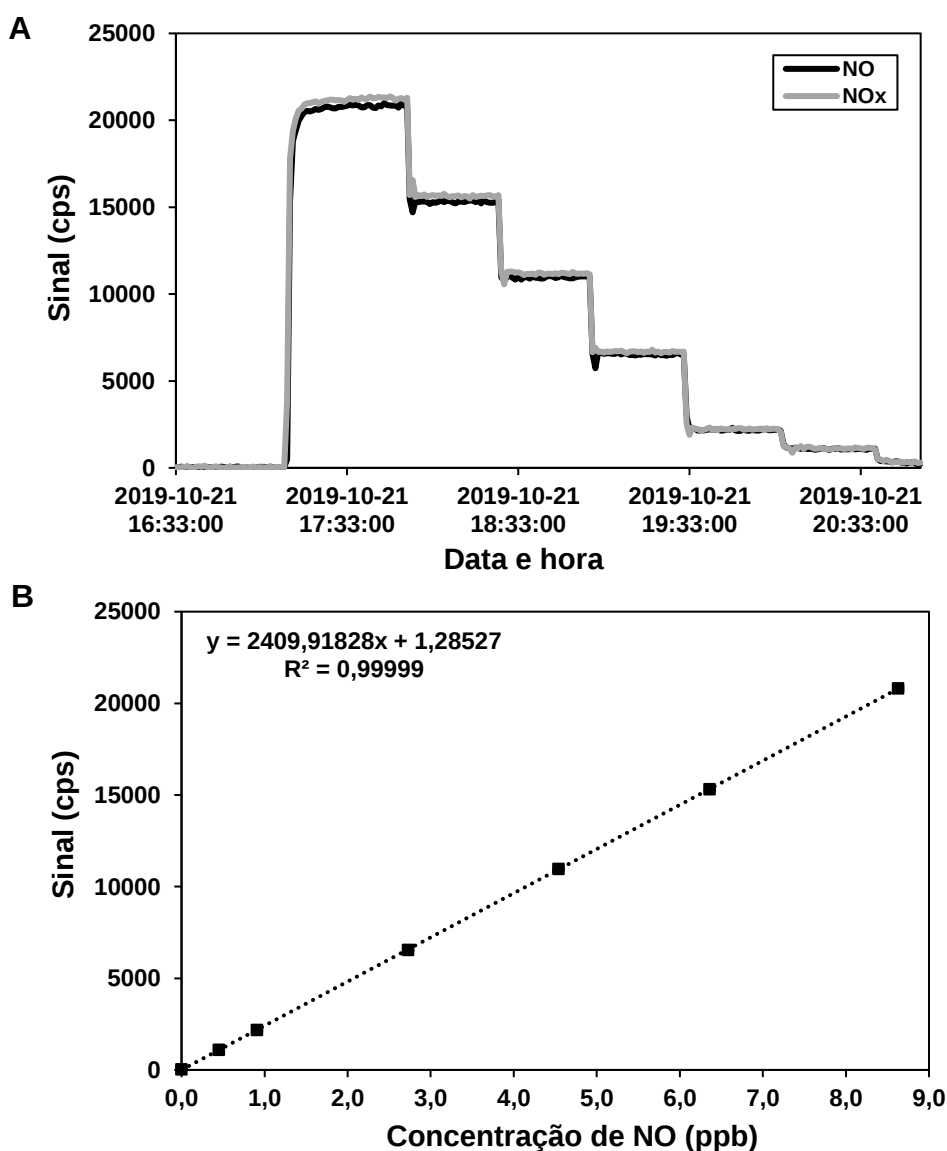
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Como pode ser confirmado pelos dados, os conversores fotolíticos apresentam baixa eficiência de conversão, cujo decaimento progressivo requer verificação regular. Os dois conversores em série apresentaram uma eficiência de 41,4% imediatamente após sua instalação, com diminuição para 31,7% e 19,8% após 83 e 140 dias de uso, respectivamente. No entanto, como explicado anteriormente, a substituição por conversores catalíticos mais eficientes e de vida mais longa não é uma opção neste caso devido à falta de especificidade para conversão de NO_2 .

5.4.2 Calibração do CLD e GANDALF

O procedimento de calibração do CLD foi realizado utilizando o calibrador do GANDALF para gerar concentrações conhecidas de NO , a partir de diluições do padrão primário de NO ($5,004 \pm 0,025 \mu\text{mol mol}^{-1}$ em nitrogênio) em ar-zero. Para tal, o gerador de ozônio foi mantido desligado no calibrador durante esta etapa de calibração. A Figura 58A mostra a variação do sinal (em contagens por segundo, cps) no CLD a partir da aplicação de diferentes concentrações de NO (0,45 – 8,63 ppb). A Figura 58B apresenta a curva analítica resultante para NO , cuja equação de regressão linear também é utilizada para a determinação da concentração de NO_2 juntamente com a eficiência de conversão do BLC.

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).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

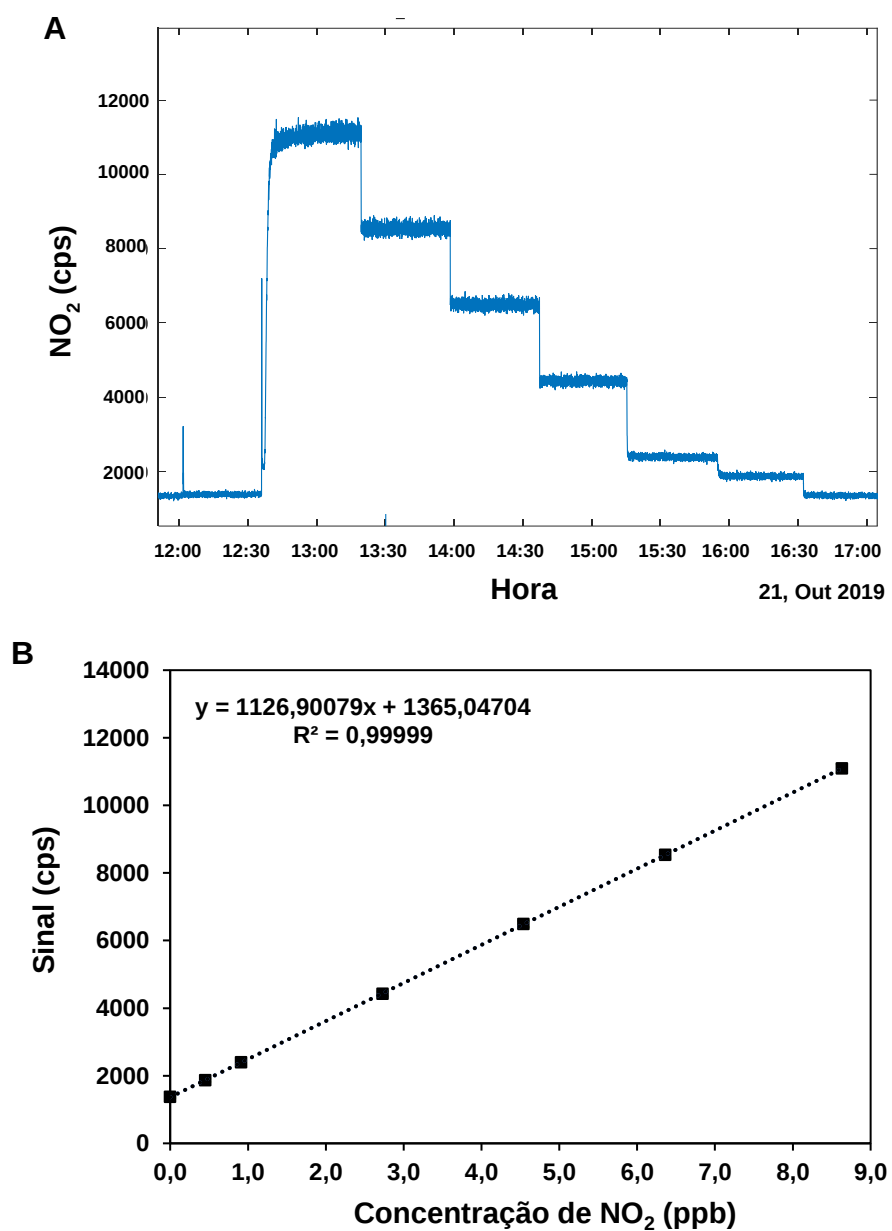
Como pode ser observado na Figura 58A, quando nenhum NO₂ está presente, o sinal referente a NO_x (NO + NO₂) é igual ao sinal referente a NO. A faixa de concentração de calibração (0,45-8,63 ppb) foi escolhida pois os níveis de emissão/deposição esperados para as amostras de solo são baixos. Para todos os intervalos de concentração aplicados, o DPR entre as replicatas foi inferior a 5% (0,4 – 4,6%). Os limites de detecção e quantificação obtidos para CLD foram 0,06 ppb e 0,25 ppb, respectivamente, e foram calculados de acordo com as Equações 5 e 6. A sensibilidade média apresentada pelo CLD foi de 2407,7 cps ppb⁻¹, considerando a faixa de concentração estudada.

A calibração de GANDALF para o gás NO_2 foi realizada na mesma faixa de concentração de NO aplicada para calibração CLD (0,45-8,63 ppb). Durante o procedimento de calibração, os fluxos de NO_2 (gerados após a reação de NO com O_3) foram direcionados simultaneamente ao GANDALF e ao CLD para verificar se as concentrações de NO_2 medidas por ambos os instrumentos apresentavam concordância.

A Figura 59A apresenta a variação do sinal (cps) medido por GANDALF, a partir da aplicação de diferentes concentrações de NO_2 e a Figura 59B mostra a curva analítica resultante para NO_2 . Para todos os intervalos de concentração aplicados, o DPR entre as replicatas foi inferior a 3% (1,1-2,9%). O LD e LQ obtidos para GANDALF foram 0,06 ppb e 0,22 ppb, respectivamente, também calculados de acordo com a Equação 5 e 6. A sensibilidade média apresentada por GANDALF foi de $2233,4 \text{ cps ppb}^{-1}$, considerando a faixa de concentração estudada.

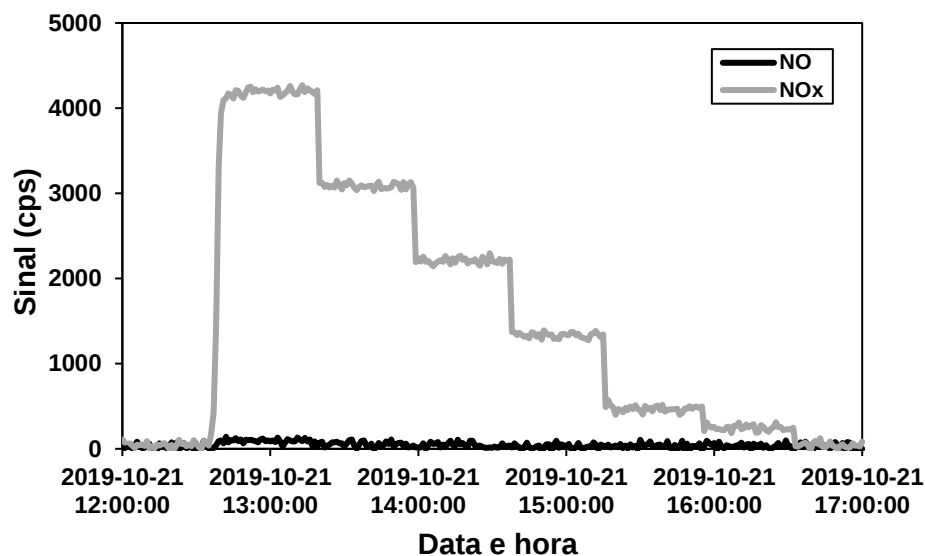
A Figura 60 apresenta a variação do sinal registrado no CLD durante a calibração de NO_2 no GANDALF. Como pode ser observado, na ausência de NO, apenas o sinal referente ao NO_x muda (devido à aplicação de diferentes níveis de NO_2), enquanto o sinal referente a NO se mantém constante e próximo a zero. A concentração final de NO_2 no CLD é obtida pela interpolação desse sinal na equação de regressão linear para calibração do NO, e considerando a eficiência de conversão dos BLC.

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).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

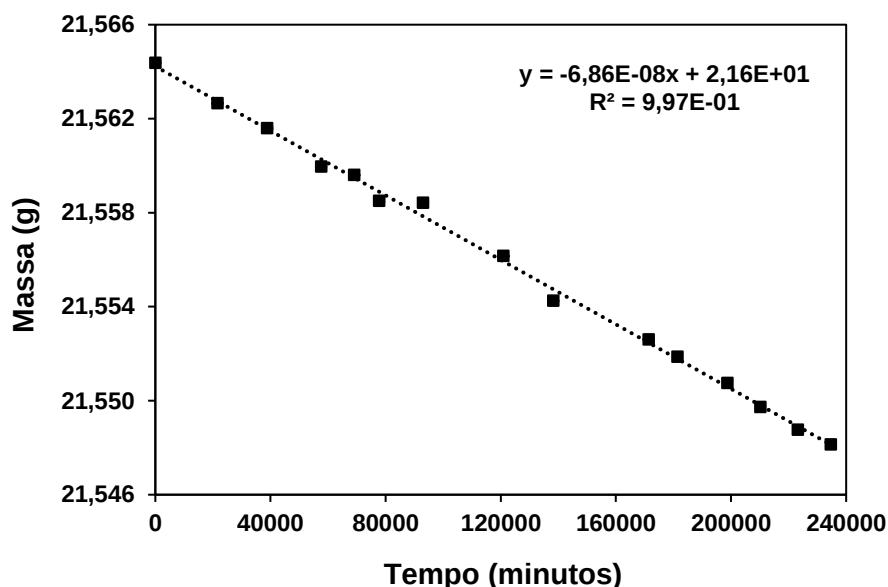
5.4.3 Caracterização do tubo de permeação de NO_2

No processo de caracterização de um sistema de câmara, uma fonte estável e de concentração conhecida de um determinado analito é extremamente útil. Neste sentido, tubos de permeação representam uma opção muito conveniente. Em geral, tubos de permeação consistem em um invólucro pequeno e inerte contendo em seu interior um composto químico puro em equilíbrio entre sua fase gasosa e sua fase líquida ou sólida. À uma temperatura constante, o dispositivo emite o composto através de sua porção permeável à uma taxa constante. Tubos de permeação são normalmente inseridos em um fluxo de transporte para gerar atmosferas de teste para calibrar sistemas analisadores de gás, testar alarmes de gases perigosos ou conduzir estudos de longo prazo de efeitos em materiais ou sistemas biológicos - em suma, qualquer situação que requeira uma concentração estável de um produto específico traço químico.

Deste modo, um tubo de permeação de NO_2 ($45 \text{ ng min}^{-1} \pm 50\%$ a 30°C , CAS 10102-44-0, Vici Metronics, EUA) foi empregado neste trabalho durante a caracterização do sistema de câmara dinâmica. A taxa de permeação nominal (informada pelo fabricante) foi verificada utilizando-se o método de pesagem, a fim de se obter um valor mais preciso para o cálculo do fluxo de NO_2 , tendo em vista o amplo intervalo de incerteza declarado ($\pm 50\%$ a 30°C). Para tal, o tubo de permeação foi armazenado dentro de uma estufa à 30°C e pesagens sucessivas foram realizadas periodicamente durante um período total de cinco meses. A queda de massa

do tubo de permeação em função do tempo tem uma relação linear, na qual a inclinação fornece a taxa de permeação (Figura 61).

Figura 61. Decaimento da massa do tubo de permeação de NO₂ utilizado para caracterização do sistema de câmara dinâmica.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

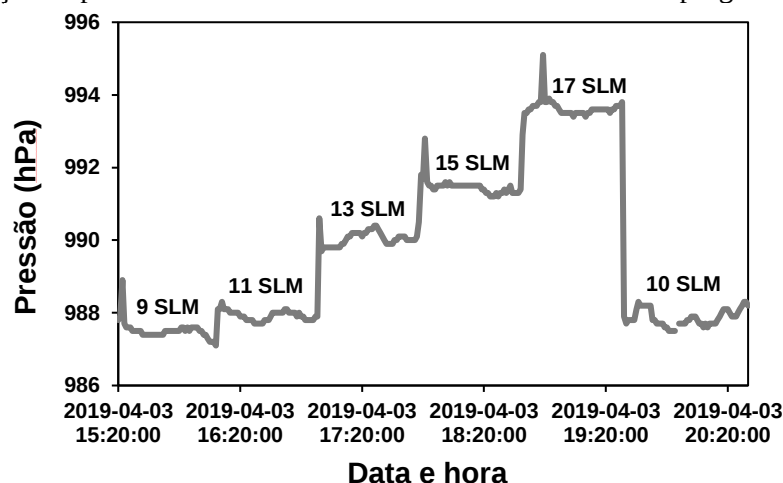
O valor obtido de $68,6 \text{ ng min}^{-1}$ excede ligeiramente a faixa de erro da taxa de permeação nominal declarada ($45 \text{ ng min}^{-1} + 52,4\%$) e provavelmente se deve à desvios de pesagem, tais como, pequenas mudanças na calibração da balança ou presença de cargas eletrostáticas. Mesmo mudanças muito pequenas nas condições de pesagem podem ser críticas neste caso, uma vez que a faixa de variação da massa está próxima do erro limite da balança ($e = 0,00001 \text{ g}$). No entanto, a taxa de permeação obtida experimentalmente de $68,6 \text{ ng min}^{-1}$ foi utilizada para o cálculo de concentração e fluxo nos experimentos de câmara empregando o tubo de permeação como fonte de NO₂.

5.4.4 Caracterização do sistema de câmara dinâmica

Em um sistema de câmara dinâmica, a vazão de trabalho escolhida deve ser suficiente para fornecer amostra para todos os analisadores conectados ao sistema, além de uma vazão sobressalente (denominada *overflow*), a fim de garantir que o ar amostrado seja proveniente apenas do *headspace* da câmara. No sistema construído neste trabalho, todos os analisadores conectados à câmara requerem juntos uma vazão de pelo menos 9 SLM, incluindo um *overflow*,

para realização das medidas. Considerando que a vazão de purga para a câmara varia dependendo do estudo ou dos analisadores conectados, a variação da pressão interna da câmara em diferentes vazões de purga foi avaliada (Figura 62).

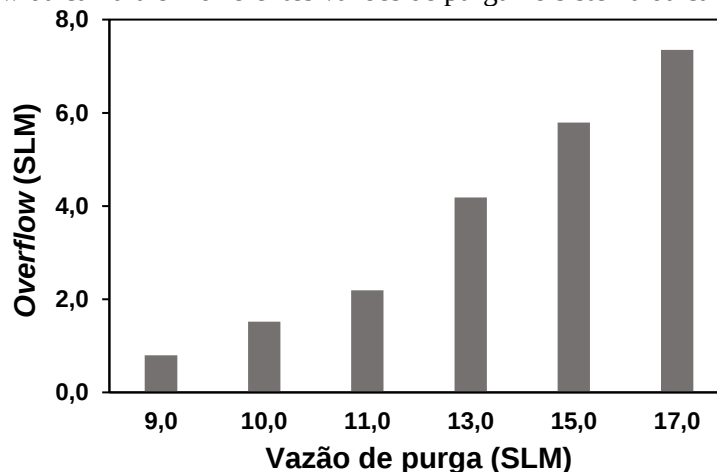
Figura 62. Variação da pressão interna da câmara em diferentes vazões de purga.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Como esperado, a pressão interna da câmara apresentou um aumento proporcional ao aumento da vazão de purga. A variação total da pressão entre o menor e o maior fluxo aplicado foi de 7 hPa. O revestimento da câmara feito em filme FEP e os grampos utilizados para prender o corpo da câmara à tampa e à base não foram afetados pelo aumento de pressão. Todos os instrumentos receberam a vazão necessária para as medidas em todas as vazões de purga avaliadas, o que foi confirmado pela medida do *overflow* da câmara (Figura 63).

Figura 63. *Overflow* da câmara em diferentes vazões de purga no sistema da câmara dinâmica.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Os tempos de residência para este sistema foram calculados considerando-se as dimensões da câmara e os fluxos de purga testados (Tabela 1). Em todos os casos, o tempo de residência obtido pode ser considerado curto (aproximadamente 1 minuto ou menos).

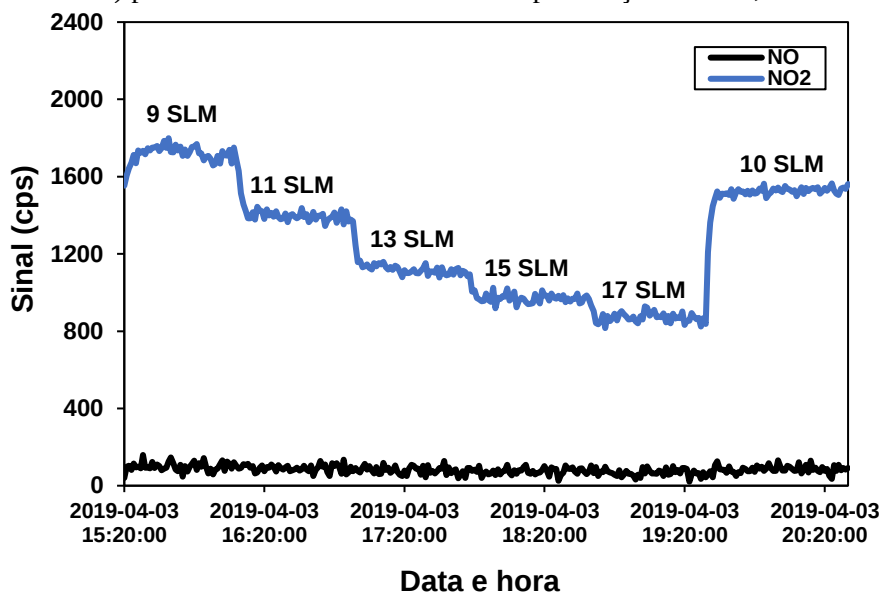
Tabela 36. Tempo de residência na câmara em diferentes vazões de purga.

Vazão de purga (SLM)	Tempo de residência (s)
9,0	66,6
10,0	60,0
11,0	54,5
13,0	46,1
15,0	40,0
17,0	35,0

Além da vazão necessária para alimentar os analisadores conectados ao sistema, a escolha da vazão de trabalho em sistemas de câmaras dinâmicas deve ser um compromisso, que leva em consideração os seguintes pressupostos: i. a vazão de purga deve ser alta o suficiente para manter o tempo médio de residência na câmara curto, a fim de garantir uma mistura eficiente do volume da câmara e um rápido equilíbrio após o fechamento da câmara; ii. a vazão de purga deve ser baixa o suficiente para manter a concentração de analito em um nível coerente com a sensibilidade apresentada pelos analisadores que farão a detecção.

O efeito da diluição da concentração do analito a partir do aumento da vazão de purga foi verificado pela inserção do tubo de permeação de NO_2 no interior da câmara, à uma temperatura constante de 30°C . Como pode ser observado na Figura 64, o sinal referente à NO_2 diminui no CLD com o aumento do fluxo de purga, em razão de sua diluição progressiva no *headspace* da câmara. Além disso, é possível verificar que um rápido equilíbrio é estabelecido na câmara após as mudanças de fluxo.

Figura 64. Variação do sinal de NO e NO₂ medido pelo CLD a partir da aplicação de diferentes vazões de purga (9 – 17 SLM) para a câmara contendo o tubo de permeação de NO₂, à 30°C.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A partir dos dados obtidos neste experimento, foi possível calcular o fluxo de NO₂ em cada vazão aplicada. Diferentemente da concentração de NO₂, o fluxo de NO₂ não deve variar nas diferentes vazões (Tabela 37). O fluxo médio de NO₂ foi de $66,13 \pm 2,31 \text{ ng min}^{-1}$, com DPR de 3,5% entre as vazões testadas. Como esperado, o fluxo de NO₂ obtido não mudou significativamente com a variação da vazão, uma vez que a taxa de permeação do tubo é a mesma, em razão da temperatura constante na câmara. Já a concentração de NO₂ apresentou diminuição progressiva de 4,14 a 2,06 ppb com o aumento da vazão, pelo efeito da diluição.

Tabela 37. Concentração e fluxo de NO₂ a partir da aplicação de diferentes vazões de purga na câmara contendo tubo de permeação como fonte de NO₂, à 30°C (n = 50).

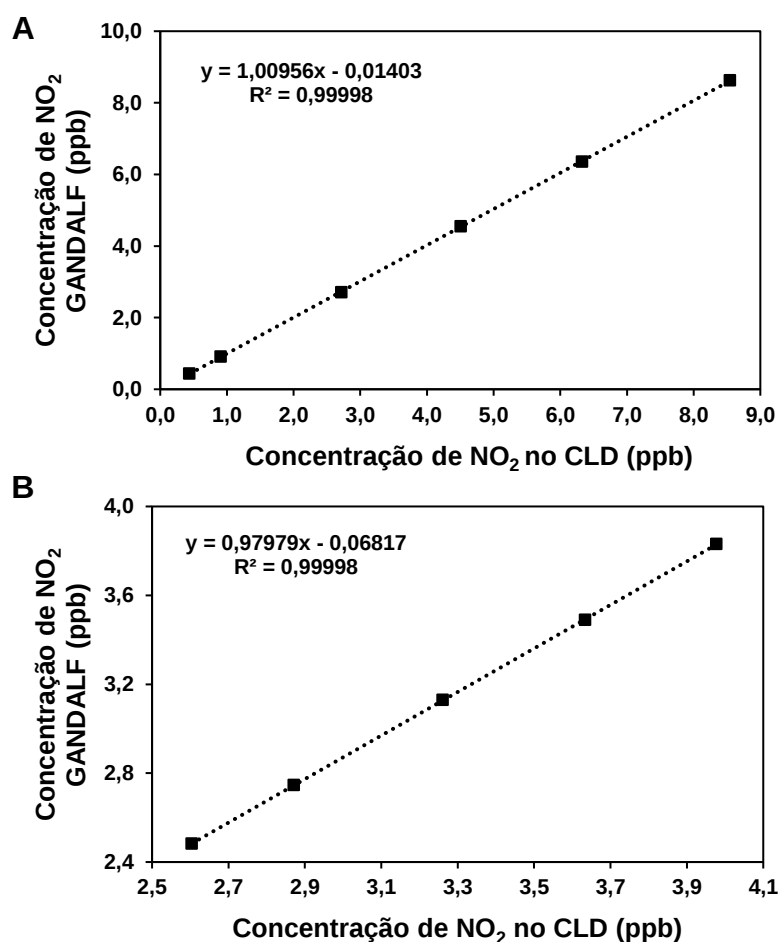
Vazão de purga (SLM)	Concentração de NO ₂ (ppb)	DP	DPR (%)	Concentração de NO ₂ (ng L ⁻¹)	Fluxo de NO ₂ (ng min ⁻¹)
9,0	4,14	0,11	2,7	7,66	68,92
10,0	3,65	0,13	3,6	6,76	67,58
11,0	3,34	0,11	3,2	6,18	68,02
13,0	2,65	0,09	3,3	4,91	63,86
15,0	2,29	0,07	2,9	4,24	63,66
17,0	2,06	0,08	3,7	3,81	64,75

Cabe ressaltar que o fluxo médio de NO₂ ($66,13 \text{ ng min}^{-1}$) obtido neste estudo está em concordância com a taxa de permeação determinada pelo método de pesagem na caracterização do tubo de permeação ($68,6 \text{ ng min}^{-1}$), com uma diferença inferior a 4%. Isso é esperado, uma vez que a taxa de permeação de NO₂ é o próprio fluxo de NO₂ para o tubo de permeação.

5.4.5 Comparação das concentrações de NO₂ obtidas por dois métodos: CLD versus GANDALF

A comparação entre a resposta obtida pelos dois analisadores de NO₂, CLD e GANDALF, foi realizada após o procedimento de calibração dos instrumentos. Neste estudo, diferentes concentrações de NO₂ foram geradas e simultaneamente medidas pelos dois instrumentos. Como fonte de NO₂, dois métodos foram empregados: i. calibrador do GANDALF (promove a reação entre NO padrão primário e O₃, fornecendo as concentrações requeridas de NO₂ após diluição em ar sintético) e ii. pela variação da vazão de purga enviada para a câmara contendo o tubo de permeação de NO₂ com taxa de permeação conhecida (anteriormente caracterizado). A Figura 65 apresenta a correlação entre o desempenho dos analisadores nas duas situações.

Figura 65. Correlação entre as concentrações de NO₂ medidas pelo CLD e GANDALF utilizando A. calibrador do GANDALF para gerar as concentrações de NO₂ (0,15 ppb O₃) e B. tubo de permeação de NO₂ em diferentes vazões de purga (9 – 13 SLM), na ausência de O₃.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A diferença relativa média entre as respostas obtidas pelos analisadores foi de 0,3% quando utilizou-se o calibrador para gerar as concentrações de NO₂ e de 4,2% utilizando-se o tubo de permeação de NO₂ em diferentes vazões de purga (9-13 SLM). A diferença básica entre essas fontes é a presença de ozônio (aproximadamente 0,15 ppb no caso do calibrador).

Estudos preliminares demonstraram a influência do ozônio na resposta do CLD, que apresenta uma diminuição progressiva do sinal de NO₂ em presença de quantidades crescentes de ozônio no sistema. Isso provavelmente se deve à ocorrência da reação de reoxidação do NO a NO₂ em presença de ozônio, após a amostra passar pelo conversor fotolítico (que promove a redução de NO₂ a NO). Como o CLD detecta apenas o NO, parte do NO₂ presente na amostra não é detectado pelo CLD, pois volta a estar na forma de NO₂ mesmo já tendo passado pelo conversor. Dessa forma, o sinal apresentado pelo CLD em presença de ozônio é diminuído, aproximando-se mais do sinal de GANDALF. Na ausência de ozônio (utilizando o tubo de permeação de NO₂), o sinal apresentado pelo CLD é maior para todas as concentrações e, assim, a diferença apresentada pelos analisadores torna-se maior. Vale ressaltar, no entanto, que a diferença apresentada pelos sinais entre os analisadores é bem pequena (inferior a 5%), demonstrando uma excelente correlação, o que permite que o sinal apresentado por eles possa ser diretamente comparado.

5.4.6 Determinação da Capacidade de Retenção de Água (CRA) das amostras de solo

Antes de iniciar qualquer experimento com as amostras de solo, a Capacidade de Retenção de Água (CRA) das amostras foi determinada pelo método do funil (Figura 66). Neste método, uma porção de solo seco (aproximadamente 5 g) é transferida para um funil contendo um papel de filtro previamente umedecido, e a pesagem de todo o conjunto (solo seco, papel de filtro umedecido, funil) é feita. Em sequência, 5-20 mL de água são adicionados ao solo e uma nova pesagem do conjunto (solo umedecido, papel de filtro umedecido, funil) é feita quando o escoamento de água pelo filtro cessa. O CRA é calculado de acordo com a Equação 13.

$$WHC (g_{\text{água}}/g_{\text{solo}}) = \frac{m_{\text{água retida}}}{m_{\text{solo seco}}} \quad \text{Equação 13}$$

O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra de solo. A amostra de solo proveniente da plantação de cana-de-açúcar apresentou um CRA de 0,674 g água / g solo e a

amostra de solo proveniente da mata preservada apresentou um CRA de 0,629 g água / g solo. A determinação de CRA das amostras de solo é necessária para realização dos experimentos de fluxo de emissão em função do Teor de Água no Solo (TAS).

Figura 66. Aparato utilizado para determinação da Capacidade de Retenção de Água (CRA) das amostras de solo.

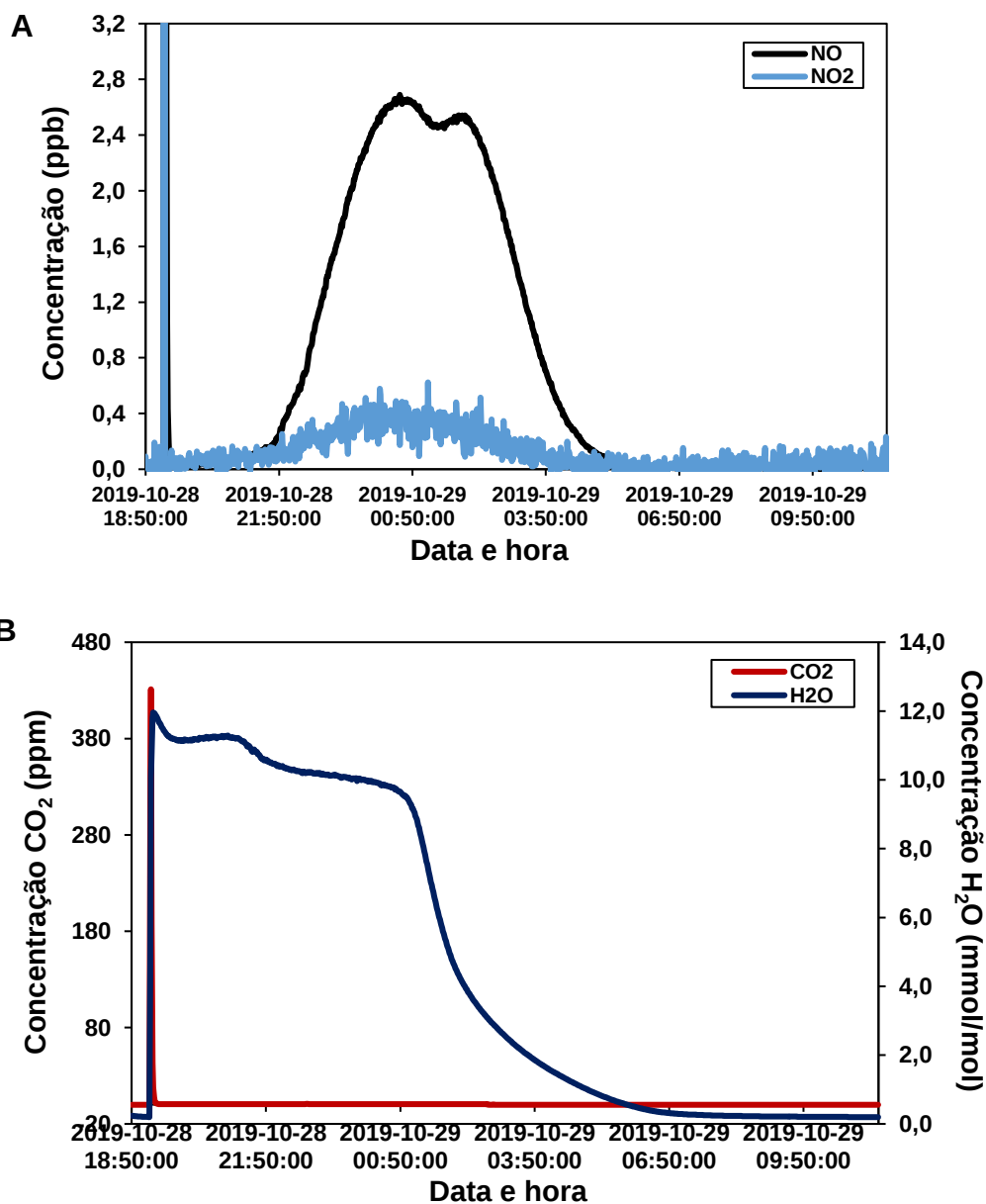


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

5.4.7 Fluxos de emissão de NO por diferentes tipos de solo

Emissões biogênicas de NO provenientes do solo foram investigadas em condições controladas de laboratório. Para tal, uma porção de solo (aproximadamente 50 g) foi homogeneamente distribuída em uma placa de vidro de borossilicato à uma altura de 5 mm de espessura e umedecida com água em quantidade suficiente para atingir a CRA previamente determinada para cada amostra. A placa de vidro contendo a amostra de solo umedecida foi então inserida na câmara, que foi continuamente purgada com ar-zero (10 SLM, ar sintético), levando a uma secagem lenta da amostra de solo ao longo do experimento. A temperatura da câmara foi mantida constante à 30°C. As concentrações de NO e NO₂ foram medidas na saída da câmara por CLD e GANDALF. As concentrações de H₂O e CO₂ também foram monitoradas no curso do experimento. A Figura 67A e 67B apresenta a variação de NO, NO₂, CO₂ e H₂O obtida durante o experimento para uma das replicatas da amostra de solo proveniente da mata preservada.

Figura 67. Variação da concentração de **A.** NO e NO₂ e **B.** CO₂ e H₂O durante a secagem da amostra de solo proveniente da mata preservada, previamente umedecida até a CRA.

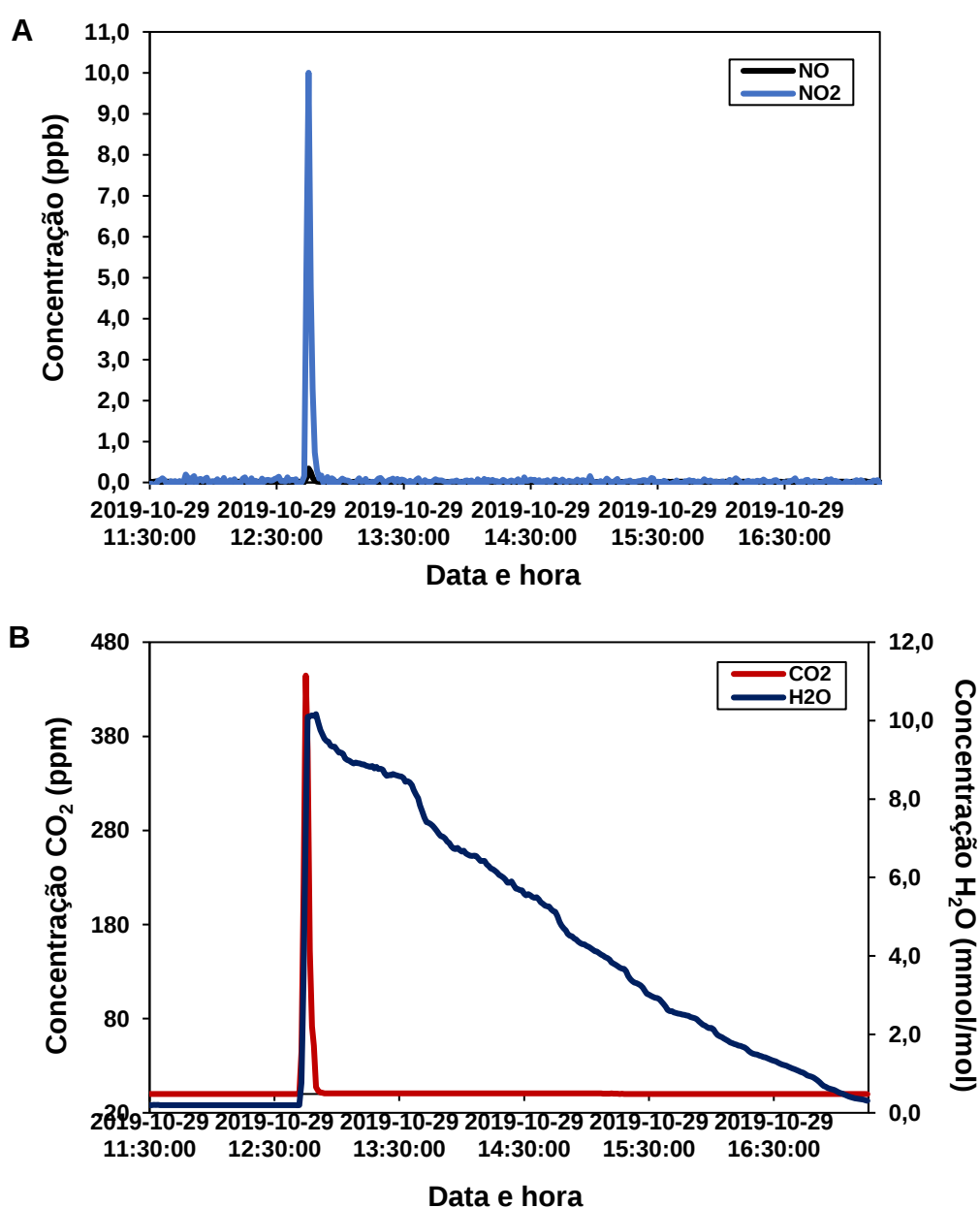


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Um pico largo e intenso referente a NO (2,7 ppb) foi observado após aproximadamente 5 horas do início do processo de secagem do solo, quando a concentração de água na câmara era de 9,7 mmol mol⁻¹. Essa emissão de NO perdurou por mais de 5 horas e só atingiu os valores típicos para ar-zero quando a concentração de H₂O ficou abaixo de 2,0 mmol mol⁻¹. Ao final do experimento, a amostra de solo foi retirada da câmara e ar-zero foi purgado (10 SLM) por algumas horas. A fim de verificar se a emissão de NO observada foi de fato proveniente da emissão biogênica do solo, e não de alguma eventual hidrólise de NO₂ adsorvido nas superfícies

do sistema da câmara, uma placa de vidro contendo água foi colocada dentro da câmara e medidas das concentrações de NO, NO₂, CO₂ e H₂O foram tomadas pelo período de 4 horas (Figura 68A e 68B). Durante o período de medição, nenhuma mudança nos níveis típicos de NO e NO₂ para o ar-zero foi verificada, indicando que o NO observado no experimento de secagem foi, de fato, proveniente da emissão biogênica do solo. O pico intenso e filado referente à NO₂ na Figura 68A e referente à CO₂ na Figura 68B se deve à abertura momentânea da câmara para inserção da lâmina d'água.

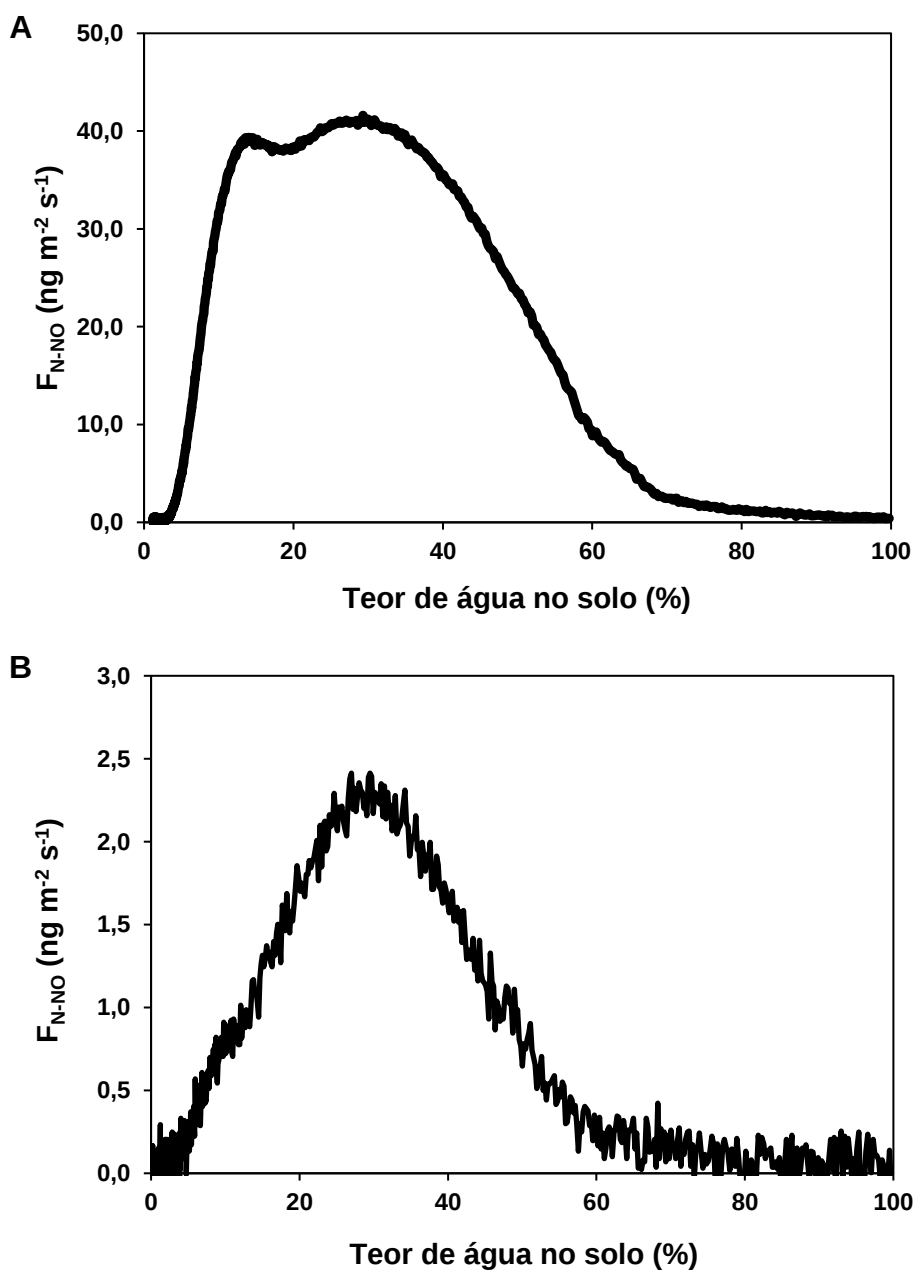
Figura 68. Variação da concentração de **A.** NO e NO₂ e **B.** CO₂ e H₂O antes e após a inserção de uma lâmina d'água na câmara.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Com base neste resultado, o experimento de secagem foi realizado em triplicata para cada amostra de solo. A intensidade e perfil dos picos de NO foram semelhantes entre as replicatas referentes à mesma amostra de solo. A dependência do fluxo de NO com a umidade do solo já foi reportada em estudos anteriores que realizaram medidas das emissões biogênicas de NO provenientes do solo (23,58); a Figura 69 apresenta a variação do fluxo de N-NO em função do Teor de Água no Solo (TAS) nas duas amostras de solo avaliadas.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Como pode ser observado, os fluxos máximos de emissão de N-NO ocorrem em um teor de água do solo ótimo semelhante para ambas as amostras (aproximadamente 30%), porém com magnitudes bastante diferentes ($37,86 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para amostra de solo da mata preservada e $2,36 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para amostra de solo da plantação de cana-de-açúcar).

As propriedades físicas e químicas das amostras de solo estão apresentadas na Tabela 38. Duas propriedades especialmente importantes associadas à produção de NO, são o pH e a disponibilidade de N no solo, e por isso auxiliam no entendimento da diferença entre os fluxos de N-NO apresentada pelas amostras. A amostra de solo proveniente da mata preservada apresenta pH menor e teor de nutrientes nitrogenados maior (NH_4^+ e “ $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ”), em relação à amostra de solo proveniente da plantação de cana-de-açúcar. De acordo com a literatura, ambas as características favorecem as emissões de NO a partir do solo. Valores de pH do solo inferiores a 4,0 (como ocorre na amostra de solo da mata preservada) levam ao aumento da produção de NO por desnitrificação (processo de redução do N nas formas de NO_3^- e NO_2^- à N_2) e por quimiodenitrificação (produção de NO a partir de NO_2^- em meio ácido), o que justificaria a maior emissão apresentada pela amostra de solo da mata preservada (159). Além disto, o fator mais importante para a emissão de NO é a disponibilidade de N no solo, principalmente nas formas de NH_4^+ e NO_3^- , que são as matérias-primas para os processos de nitrificação e desnitrificação, respectivamente (23,58). Os resultados obtidos neste estudo estão em concordância com essas explicações, já que a amostra de solo da mata preservada apresenta quase o dobro da quantidade de NH_4^+ e 40% a mais de “ $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ”, que a amostra proveniente da plantação de cana-de-açúcar.

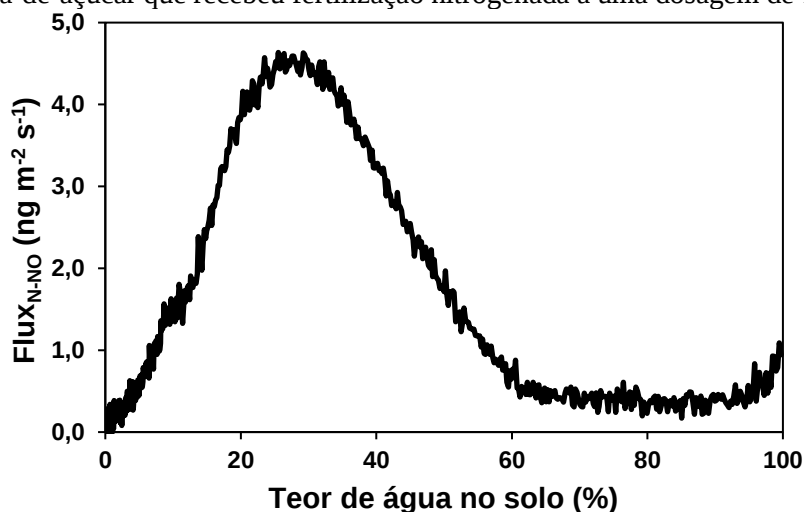
Tabela 38. Propriedades químicas e físicas da camada de 0-20 cm das amostras de solo provenientes da mata preservada (MP) e da plantação de cana-de-açúcar (CA).

Amostra de solo	pH	C orgânico g dm^{-3}	P	K	Ca	Mg	H+Al	CTC	NH_4^+	NO_3^- NO_2^-	Textura de solo		
											Argila	Silte	Areia
MP	3,8	19,7	9	1,3	5	2	90	98,3	310	77,4	258	34	708
CA	5,3	18,6	31	1,8	31	9	34	75,8	159,7	45,5	334	85	531

Um experimento adicional para investigação das emissões de NO pelo solo foi ainda realizado. Fertilizante NPK comercial (7,5% N-nitrato, 8,5%N- amônio, 5% P_2O_5 , 17% K_2O) foi adicionado à amostra de solo proveniente da plantação de cana-de-açúcar na dosagem de 150 kg N ha^{-1} . Em seguida, o solo foi umedecido até a CRA e o experimento de secagem foi realizado em triplicata. Como pode ser verificado na Figura 70, o fluxo de emissão máxima de N-NO para a mesma amostra aumentou de $2,36$ para $3,73 \text{ ng N-NO m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Provavelmente, a maior disponibilidade de N no solo levou a esse aumento de quase 60% no fluxo de emissão de

N-NO para a mesma amostra de solo. Esse resultado demonstra como a fertilização nitrogenada pode contribuir de modo significativo para o aumento das emissões de NO do solo.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Para todas as amostras e condições testadas, os fluxos de emissão máxima de N-NO ocorreram no intervalo inferior de teor de água no solo (abaixo de 40%), o que está de acordo com o modelo conceitual descrito por Oswald *et al.*(58). No trabalho citado, os autores demonstram que as emissões de NO e HONO são preferenciais em baixos níveis de TAS (0-40%), enquanto que em altos níveis de TAS (40-80%), o nitrogênio é liberado do solo preferencialmente na forma do gás de efeito estufa, N₂O.

5.4.8 Determinação da resistência da camada limite (*boundary resistance* – *Rb**)

O sistema de câmara dinâmica empregado no presente estudo constitui uma das mais importantes ferramentas para a quantificação experimental dos fluxos de deposição de gases traço. No entanto, a aplicação de uma câmara dinâmica em um determinado ambiente modifica o regime de turbulência natural e, portanto, a cadeia de resistências que governam as trocas do gás traço entre o sistema solo/planta e o *headspace* da câmara, devido à mistura forçada do ar interno. Uma vez que fluxos de deposição (em contraste aos processos de emissão) são, em geral, muito sensíveis à intensidade da turbulência, o fluxo determinado pelo balanço de massa da câmara (descrito em 5.3.1) pode não ser diretamente utilizado para representar as condições naturais externas (147).

De modo a avaliar a alteração ocasionada pela câmara, o processo de deposição tem sido frequentemente descrito utilizando uma analogia ao conceito de resistências elétricas, de modo a distinguir e quantificar os vários processos parciais que controlam a deposição (dentro e fora da câmara). De acordo com este modelo, o fluxo de deposição seca (F_d) será proporcional à concentração ambiente (C) de um gás traço a uma determinada altura de referência, sendo que a constante de proporcionalidade entre a concentração e o fluxo é chamada de Velocidade de Deposição (V_d) (Equação 12)(120,161):

$$F_d = - V_d \times C \quad \text{Equação 12}$$

O sinal negativo na equação indica que a direção do fluxo é oposta ao gradiente de concentração, ou seja, fluxos de deposição serão sempre negativos, enquanto que fluxos de emissão serão sempre positivos (147). Assim, o transporte de espécies da atmosfera para a superfície de um material será controlada pela resistência total do sistema à essa deposição, composta por três tipos de resistência em série (Equação 13) (160).

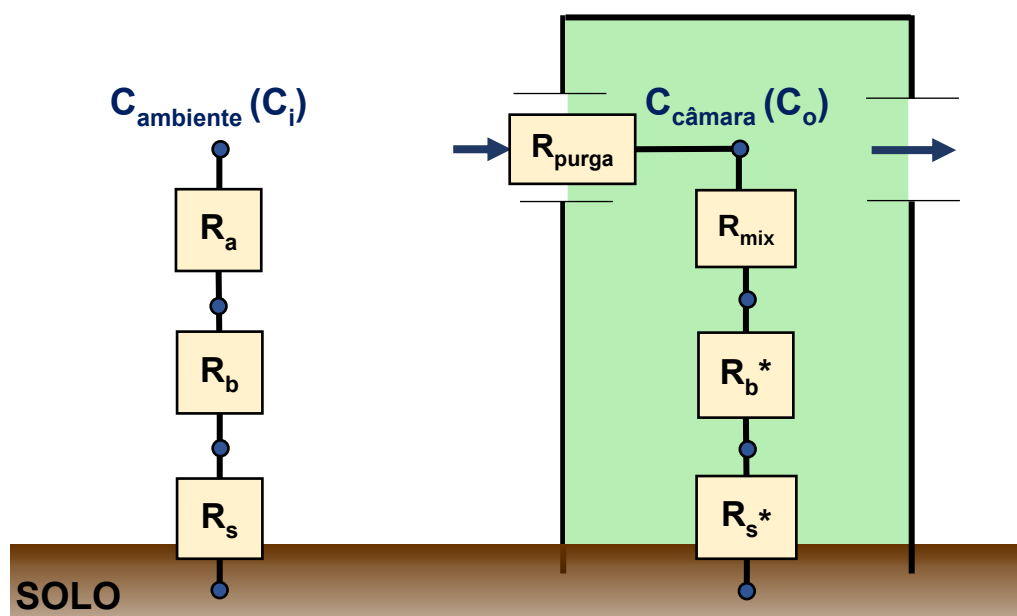
$$V_d = \frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_a + R_b + R_s} \quad \text{Equação 13}$$

Onde R_t é a resistência total à deposição que consiste da soma entre: R_a , que é a resistência associada ao transporte aerodinâmico, R_b que é a resistência da camada limite e R_s , que é a resistência da superfície em si onde ocorre a deposição (por exemplo solo, água, folhas de plantas, etc.). A resistência aerodinâmica (R_a) é caracterizada pela micrometeorologia acima da superfície em estudo e é dependente da velocidade do vento e do fluxo de ar. A resistência da camada limite (R_b) descreve o processo de difusão de uma molécula por uma camada rasa de ar acima da superfície em estudo e é dependente das propriedades microscópicas da superfície, dos coeficientes de difusão das espécies gasosas, da velocidade do vento e do fluxo de ar (120,148).

Essa analogia utilizada para descrever o processo de deposição é bastante precisa se considerarmos um ambiente inalterado. No entanto, como as câmaras dinâmicas alteram a velocidade do vento acima do solo, a utilização desse modelo requer o seu ajuste. Neste sentido, Pape *et al.*(120) propuseram um esquema de resistências alternativo. De acordo com os autores, a modificação mais óbvia no sistema a partir da aplicação da câmara dinâmica acontece para R_a , que é substituído por duas resistências em série denominadas resistência de purga, R_{purga} ,

entre o ar ambiente e o ar da câmara, e resistência de mistura. R_{mix} , que representa a mistura turbulenta dentro da câmara. Se o ar da câmara é bem homogeneizado por ventiladores (internos na câmara), as resistências derivadas de R_a tornam-se muito pequenas e, portanto, podem ser desprezadas ($R_a \approx 0$). A homogeneização forçada dentro da câmara também resulta em uma resistência da camada limite modificada, R_b^* , quando comparada à R_b externa à câmara. Por sua vez, R_s^* deve ser muito pouco modificado pela presença da câmara, desde que as condições ambientais não sejam substancialmente alteradas (Figura 71) (148).

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).



Fonte: Adaptado de PAPE, L. et al. (2009).

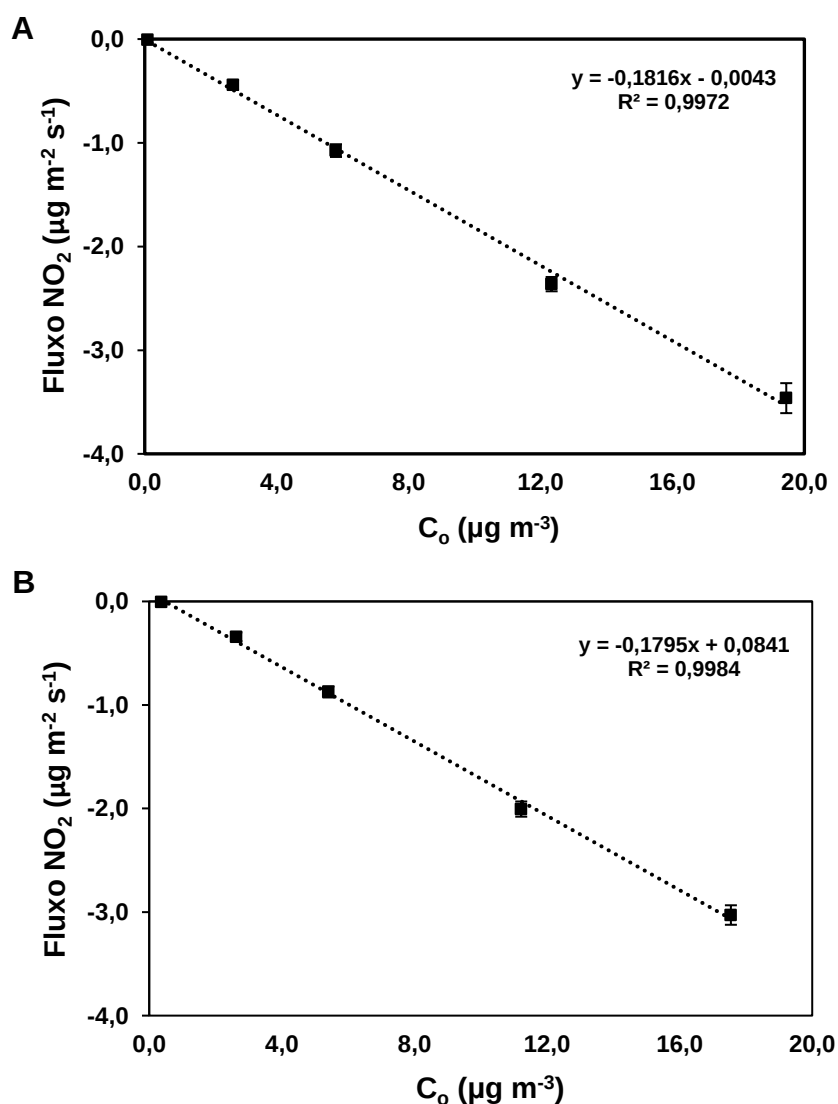
A resistência da camada limite modificada R_b^* é específica para cada câmara e não tem sido frequentemente determinada em estudos previamente reportados que abordam medidas dos fluxos de deposição de NO_2 . Assim, R_b^* foi experimentalmente determinado neste trabalho adicionando-se na câmara uma placa de Pétri (8,8 cm de diâmetro) contendo carvão ativado (preenchendo completamente a superfície da placa), que se presume ter resistência superficial zero à deposição de NO_2 ($R_s \approx 0$) e calculando-se o fluxo de deposição de NO_2 (de acordo com a Equação 10), a partir da aplicação de diferentes concentrações de NO_2 para a câmara (intervalo de concentração: 2,5 – 20 ppb).

A partir dos valores de fluxo, a velocidade de deposição de NO_2 no carvão ativado foi calculada, de acordo com a Equação 12. Então, a partir da velocidade de deposição, R_b^* foi

calculado de acordo com a Equação 13, já que neste caso, R_b^* é considerado o único componente da resistência total (R_t) à deposição de NO_2 .

A Figura 72 apresenta a variação dos fluxos de deposição de NO_2 no carvão ativado em função da concentração de NO_2 medida na saída da câmara. As concentrações de NO_2 provenientes da câmara foram simultaneamente medidas no CLD e em GANDALF.

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).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

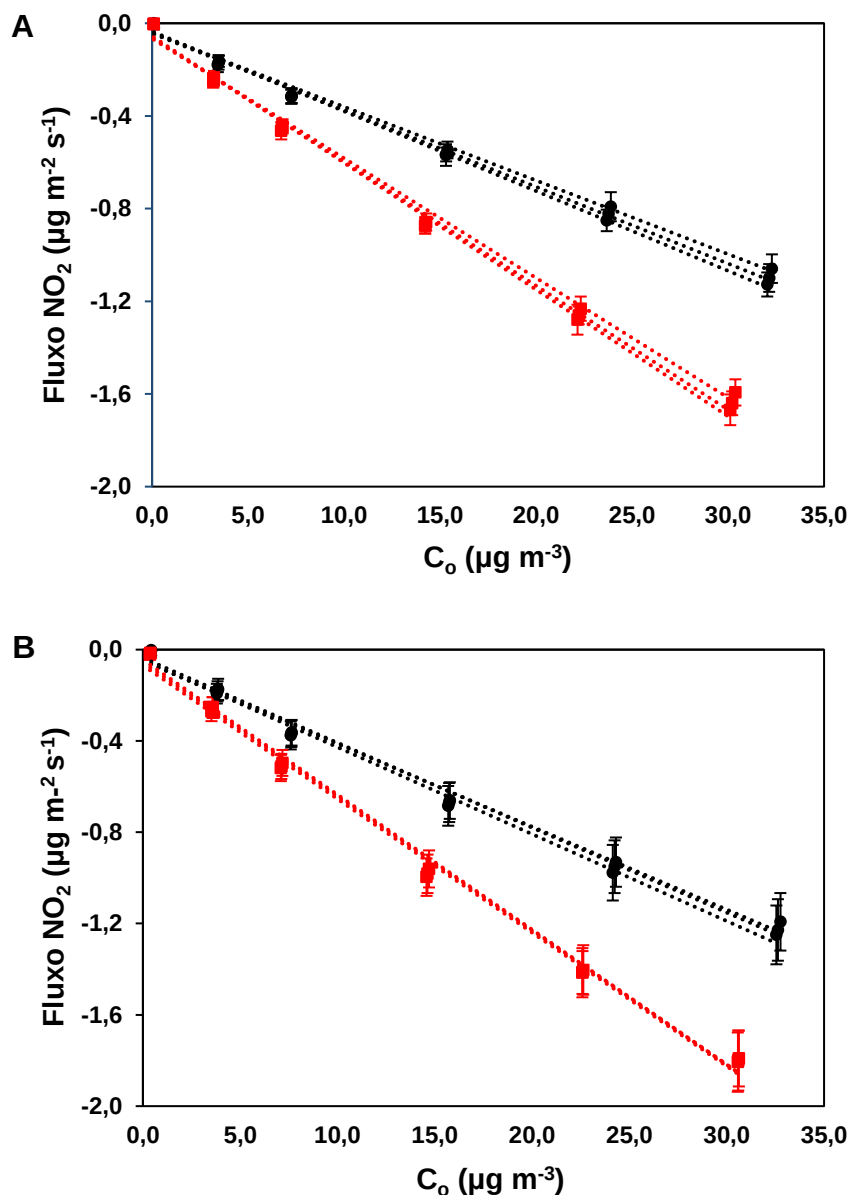
A velocidade de deposição de NO_2 para o carvão ativado foi de $0,18 \pm 0,01 \text{ m s}^{-1}$ e de $0,17 \pm 0,01 \text{ m s}^{-1}$, o que corresponde a uma resistência da camada limite (R_b^*) à deposição de NO_2 de $5,6 \pm 0,4 \text{ s m}^{-1}$ e $5,9 \pm 0,3 \text{ s m}^{-1}$, partindo-se dos dados obtidos de CLD e GANDALF, respectivamente.

A resistência da camada limite obtida neste trabalho é muito menor do que aquela determinada por Delaria *et al.*(148) (194 s m^{-1}), entretanto, conforme mencionado anteriormente, R_b^* é um parâmetro específico da câmara. Desta forma, a diferença obtida pode ser razoável dadas as diferenças nas dimensões da câmara e nas vazões de trabalho (volumes da câmara: 10 e 13 L; vazões de purga: 10 SLM e 5 SLM neste trabalho e em Delaria *et al.*(148), respectivamente).

5.4.9 Fluxos de deposição de NO_2 em diferentes tipos de solo

Os fluxos de deposição de NO_2 para as amostras de solo provenientes de mata preservada e de plantação de cana-de-açúcar foram investigados. Para tal, uma porção de solo seco (aproximadamente 50 g) foi homogeneamente distribuída em uma placa de vidro de borossilicato à uma altura de 5 mm de espessura. A placa de vidro contendo a amostra de solo foi inserida na câmara, que foi continuamente purgada com ar-zero (10 SLM, ar comprimido purificado). A umidade relativa do ar purgado para a câmara foi mantida ao redor de 30% em todos os experimentos, o que foi conseguido a partir do direcionamento do fluxo de ar-zero para um aparato borbulhador de água, antes que este fosse combinado ao fluxo contendo concentrações conhecidas de NO_2 , geradas a partir de um calibrador multi-gases. A temperatura da câmara foi mantida constante à 30°C . As concentrações de NO_2 foram medidas simultaneamente na saída da câmara por CLD e GANDALF. As concentrações de H_2O e CO_2 também foram monitoradas no curso do experimento. Os níveis de ozônio foram monitorados e mantidos no nível mais baixo possível (concentrações inferiores a 20 ppb), de modo a minimizar sua influência na resposta do CLD. Antes de iniciar os experimentos com as amostras de solo, a deposição de NO_2 foi medida com a câmara vazia, o que permitiu que qualquer eventual deposição residual fosse subtraída das medidas que foram posteriormente realizadas com o solo. A Figura 73 apresenta os fluxos de deposição de NO_2 obtidos para ambas as amostras de solo, calculados a partir dos dados de concentração de NO_2 (C_o) medidos na saída da câmara por CLD e GANDALF. Para ambas as amostras, os fluxos de deposição de NO_2 apresentaram comportamento linear com a concentração de NO_2 na câmara (0 – 20 ppb).

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 ($n = 200$).



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

As velocidades de deposição de NO_2 para a amostra de solo proveniente da mata preservada foram de $0,039 \pm 0,001 \text{ m s}^{-1}$ e $0,043 \pm 0,001 \text{ m s}^{-1}$, calculadas a partir dos dados obtidos de CLD e GANDALF, respectivamente. Já as velocidades de deposição de NO_2 para a amostra de solo proveniente da plantação de cana-de-açúcar foram de $0,063 \pm 0,001 \text{ m s}^{-1}$ e $0,066 \pm 0,001 \text{ m s}^{-1}$, calculadas a partir dos dados obtidos de CLD e GANDALF,

respectivamente. Como pode ser observado, a amostra de solo de origem agrícola apresentou uma V_d quase 60% maior que a amostra de solo proveniente de uma mata preservada.

Como a velocidade de deposição é dada pelo inverso da resistência total à deposição (Equação 13), a resistência associada ao próprio solo pôde ser determinada (R_s): assumindo que R_a seja desprezível (devido à homogeneização forçada), e subtraindo o valor R_b^* previamente determinado da resistência total (item 5.4.8), a resistência associada ao solo (R_s) pode ser calculada. Assim, R_s para a amostra de solo da mata preservada foi de $19,7 \pm 0,6 \text{ s m}^{-1}$ (CLD) e $17,3 \pm 0,7 \text{ s m}^{-1}$ (GANDALF) e para a amostra de solo agrícola foi de $10,3 \pm 0,2 \text{ s m}^{-1}$ (CLD) e $9,2 \pm 0,3 \text{ s m}^{-1}$ (GANDALF).

Uma possível explicação para a diferença entre as velocidades de deposição pode ser de origem física e estar relacionada à área superficial das amostras de solo (146). O solo proveniente da plantação de cana-de-açúcar apresenta maior teor de argila (partículas menores) e menor teor de areia (partículas maiores) quando comparado à amostra proveniente da mata preservada (Tabela 38). Essa característica resulta em uma área superficial maior para a amostra de solo da plantação em relação à amostra da mata, mesmo considerando-se a mesma massa de solo. Considerando-se que as amostras de solo foram coletadas em sítios vizinhos, a menor granulometria observada para o solo agrícola pode ser decorrente do manejo constante do solo, acarretando no desgaste progressivo das partículas maiores. Estudos previamente reportados obtiveram maiores valores de V_d de NO_2 para solos argilosos, em relação à solos arenosos (158).

Os diferentes pH das amostras de solo (pH = 3,8 para solo da mata e pH = 5,3 para solo da plantação de cana-de-açúcar), também poderia estar relacionado às diferentes V_d observadas. No entanto, experimentos realizados por Yamulki *et al.* (159) demonstraram haver pouca dependência entre a deposição de NO_2 medida a partir de solos com diferentes valores de pH (3,9; 5,9 e 7,6). Os autores destacam ainda que alterações na temperatura do solo e no conteúdo de água no solo não exerceram qualquer influência à deposição de NO_2 nos solos estudados. Papke *et al.* (160) realizaram medidas dos fluxos de NO e NO_2 no solo de uma floresta de coníferas no sudeste da Alemanha empregando um sistema de câmara dinâmica. Os autores não observaram qualquer correlação entre os fluxos de NO_2 medidos e o pH, conteúdo de N mineral e temperatura do solo. Kim *et al.* (161) realizaram medidas dos fluxos de NO_x a partir do solo de um sítio rural (que já havia sido utilizado para plantação de soja) utilizando um sistema de câmara dinâmica; nenhuma tendência evidente foi observada entre a variação horária do fluxo de NO_2 ao longo do dia, indicando que a deposição para a superfície do solo permanece constante durante o dia, sem ser afetada pelas variações ocorridas na temperatura do solo.

5.5 Conclusões

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho demonstram que o sistema de câmara dinâmica constitui uma ferramenta importante para a quantificação experimental dos fluxos de emissão e deposição de gases traço, sendo que sua aplicação em condições de laboratório permite isolar e avaliar a influência de diferentes fatores na variação do fluxo medido. O sistema construído foi completamente caracterizado e os instrumentos responsáveis pelas medidas de NO (CLD) e NO₂ (CLD e GANDALF) foram devidamente calibrados utilizando-se concentrações conhecidas de NO (geradas a partir de diluições do padrão primário de NO em ar-zero) e NO₂ (geradas por titulação em fase gasosa de NO a NO₂ por meio de O₃, realizada por um calibrador), no intervalo de 0,45-8,63 ppb para ambos os gases. O desempenho dos analisadores de NO₂ foi comparado a partir de medidas simultâneas utilizando duas fontes diferentes para gerar concentrações conhecidas de NO₂ (calibrador do GANDALF e tubo de permeação de NO₂), demonstrando excelente correlação e permitindo que o sinal apresentado por eles pudesse ser diretamente comparado. As amostras apresentaram fluxos máximos de emissão de N-NO em um teor de água do solo ótimo semelhante para ambas as amostras (aproximadamente 30%), porém com magnitudes bastante diferentes (37,86 ng N m⁻² s⁻¹ para amostra de solo da mata preservada e 2,36 ng N m⁻² s⁻¹ para amostra de solo da plantação de cana-de-açúcar). Esse resultado foi atribuído ao menor pH e maior teor de N disponível na amostra proveniente da mata preservada, o que eleva a produção de NO no solo pelos processos de desnitrificação e quimiodesnitrificação. A adição de fertilizante nitrogenado (150 kg N ha⁻¹) à amostra de solo agrícola levou a um aumento de 60% no fluxo máximo de emissão de N-NO, o que se deve provavelmente pelo aumento do N disponível no solo. Por fim, os fluxos de deposição de NO₂ para as amostras de solo foram medidos apresentando velocidades de deposição 50-60% maiores para o solo agrícola, em relação ao solo de mata, o que foi preliminarmente atribuído à maior área superficial da última amostra, que apresenta maior teor de argila e menor teor de areia, em relação à amostra proveniente da mata preservada.

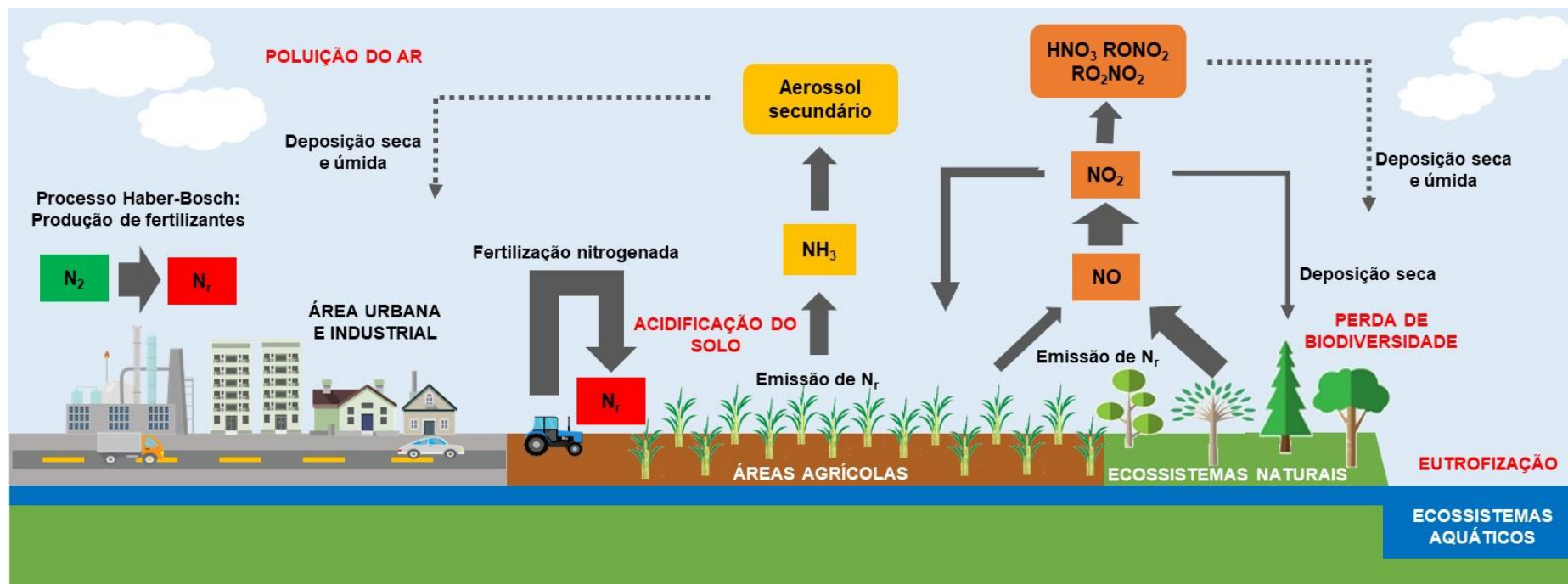
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível propor um primeiro modelo para estimar a contribuição das trocas de três gases de N_r (NH_3 , NO e NO_2) entre o solo e a atmosfera proveniente de uma região caracterizada pelo cultivo da cana-de-açúcar. Considerando-se que a cultura tem um ciclo anual, os resultados de emissão acumulada para $N-NH_3$ obtidos na campanha de coleta em plantação (2017/2018) podem ser extrapolados para a área destinada ao plantio da cana-de-açúcar no município de Araraquara, uma vez que o monitoramento foi feito até que as emissões da área fertilizada fossem comparáveis às aquelas apresentadas pela região controle. Esse aumento de escala leva a um valor médio de emissão de cerca de 15,4 toneladas $N-NH_3 \text{ ano}^{-1}$ para o município de Araraquara e, considerando-se uma escala regional, de 1,4 Gg de $N-NH_3 \text{ ano}^{-1}$ para o estado de São Paulo. Conforme discutido ao longo da tese, a principal via de remoção da NH_3 atmosférica se dá através de reações de neutralização entre esse gás e os diversos compostos ácidos presentes na atmosfera, levando à formação de sais de amônio (aerossol secundário), pertencentes à fração mais fina do aerossol atmosférico. O aumento na concentração desse material particulado fino está associado à degradação da qualidade do ar, uma vez que leva a efeitos prejudiciais à saúde humana pelo comprometimento das vias respiratórias.

Nenhuma emissão de $N-NO$ foi verificada na campanha de coleta em plantação de cana-de-açúcar, o que foi atribuído (com base na literatura) ao elevado teor de água no solo, em decorrência das frequentes precipitações ocorridas no período de estudo. No entanto, os resultados de emissão acumulada para $N-NO_2$ (proveniente de NO) obtidos no estudo comparativo de diferentes fontes de nitrogênio referentes à ureia revestida aplicada em superfície (mesma fonte e método de aplicação utilizados na plantação) podem ser utilizados para se ter uma estimativa do potencial de emissão dessa espécie para a atmosfera. A partir destes pressupostos, uma emissão aproximada de 1,3 tonelada de $N-NO \text{ ano}^{-1}$ e 0,12 Gg de $N-NO \text{ ano}^{-1}$ seria prevista para o município de Araraquara e para o estado de São Paulo, respectivamente. Uma vez emitido, o NO é rapidamente oxidado à NO_2 e subsequentemente à HNO_3 (via radical OH durante o dia ou via hidrólise de N_2O_5 durante a noite) ou à nitratos orgânicos (via produtos de oxidação de COVs). Esses produtos podem ser transportados para outras regiões através do vento, sofrer outras reações e/ou serem novamente incorporados à superfície terrestre via deposição seca e úmida. Uma vez depositados, esses compostos podem contribuir para a acidificação de solos e águas superficiais, aceleração de processos de eutrofização em corpos d'água e para a perda de biodiversidade em ecossistemas naturais.

Conforme demonstrado pelas medidas dos fluxos de NO_x utilizando a câmara dinâmica, a própria molécula de NO_2 apresenta potencial para ser diretamente depositada sobre a superfície do solo (via deposição seca), sendo que a área superficial das partículas do solo parece ser um fator importante neste processo. A hipótese que se propõe é a de que solos com manejo constante, como é o caso de solos agrícolas, tendem dessa forma a apresentar partículas menores em relação à solos não manejados, e portanto, apresentam maior potencial para deposição de NO_2 . Esse processo pode ser especialmente importante em regiões agrícolas que se encontram na proximidade de áreas urbanas, onde os níveis de NO_2 são, em geral, elevados. Os estudos realizados com a câmara dinâmica também permitiram verificar que a fertilização nitrogenada pode aumentar significativamente o potencial de emissão do NO em um mesmo tipo de solo.

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.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

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/padroes-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.