

**Avaliação das emissões de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> em solo cultivado com cana-de-açúcar por meio de Técnicas Fototérmicas.**

**Flávio Mota do Couto**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO- UENF.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO - 2011.

**Avaliação das emissões de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> em solo cultivado com cana-de-açúcar por meio de Técnicas Fototérmicas.**

**Flávio Mota do Couto**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias - CCT da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais - PPGCN para obtenção do Título de Mestre.

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Priscila Pessanha de Castro**

**Co- Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel**

Campos dos Goytacazes – RJ

Fevereiro - 2011

**Avaliação das emissões de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> em solo cultivado com cana-de-açúcar por meio de Técnicas Fototérmicas.**

**Flávio Mota do Couto**

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva (Ph. D) – UENF

---

Prof. Dr. Delson Ubiratan da Silva Schramm (Ph. D)- UENF

---

Prof. Dr. Carlos Frederico Menezes Veiga – UFRRJ

---

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel (D. Sc.)- UENF (Co- Orientador)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Priscila P. de Castro (D. Sc.)- UENF (Orientadora)

## Agradecimentos

A Deus por todas as bênçãos, alegrias, conquistas, realizações e competências que me permitiram alcançar os meus objetivos e ideais.

A minha amada mãe, Ana Maria, que não poupou amor na minha criação, dando-me carinho, sabedoria, atenção, educação e ensinamentos, a fim de contribuir sempre para formação do meu caráter e idoneidade.

Ao meu amado irmão Rafael, minha namorada Micheline, meu amigo Paulo Sérgio, minha colega Mila (apoio técnico primordial), Flávia, Luiz Fernando, Guilherme e Luisa do laboratório LCFIS, familiares e amigos que somaram muito no meu dia a dia e ajudaram a construir e edificar meus objetivos.

Aos meus mestres Maria Priscila e Marcelo Sthel por toda orientação, dedicação, paciência e perseverança. A esses ousou chamar-lhes de amigos, pois contribuíram também para a minha formação pessoal acrescentando valores importantes e fundamentais para minha vida.

Ao Carlos Frederico que gentilmente cedeu à área experimental para que pudéssemos efetuar esse Trabalho e a todos os técnicos pelo apoio prestado.

## Reflexão

Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo,  
à sombra do Onipotente descansará.  
Direi do Senhor: Ele é o meu Deus, o meu refúgio,  
a minha fortaleza, e nele confiarei.  
Porque ele te livrará do laço do passarineiro, e da peste perniciosa.  
Ele te cobrirá com as suas penas, e debaixo das suas asas estarás seguros;  
a sua verdade será o teu escudo e broquel.  
Não terás medo do terror de noite nem da seta que voa de dia,  
Nem da peste que anda na escuridão,  
nem da mortandade que assola ao meio-dia.  
Mil cairão ao teu lado,  
e dez mil à tua direita, mas tu não serás atingido.  
Somente com os teus olhos contemplarás,  
e verás o castigo dos ímpios.  
Porque tu, ó Senhor, és meu refúgio.  
No Altíssimo fizeste a tua habitação.  
Nenhum mal te sucederá,  
nem praga alguma chegará à tua tenda.  
Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito,  
para te guardarem em todos os teus caminhos.  
Eles te sustentarão em suas mãos,  
para que não tropeces com o teu pé em pedra.  
Pisarás o leão e o áspide;  
calcarás o filho do leão e da serpente.  
Porquanto tão encarecidamente me amou,  
também eu o livrarei;  
pô-lo-ei em retiro alto, porque conheceu o meu nome.  
Ele me invocará, e eu lhe responderei;  
estarei com ele na angústia; dela o retirarei, e o glorificarei.  
Fartá-lo-ei com lonjura de dias, e lhe mostrarei a minha salvação.

**Salmo 91**

## Sumário

Agradecimentos .....	iv
Reflexão .....	v
Lista de Figuras .....	viii
Lista de Tabelas .....	x
Resumo .....	11
Abstract .....	13
1. Introdução .....	14
2. Objetivos .....	17
3. Motivação .....	18
4. Revisão Bibliográfica .....	20
4.1 Solos e Suas Propriedades .....	23
4.2 O Ciclo do Carbono .....	28
4.3 O Ciclo do Nitrogênio .....	32
4.4 Técnicas Fototérmicas .....	38
4.5 O Efeito Fotoacústico .....	39
4.6 A Espectroscopia Fotoacústica em Gases .....	43
4.6.1 O Laser de Cascata Quântica (QCL) .....	45
4.6.2 A Célula Fotoacústica .....	47
4.7 O Analisador Infravermelho URAS .....	49
5. Metodologia Experimental .....	51
5.1 Metodologia empregada no Estágio 1 .....	57
5.1 Metodologia empregada no Estágio 1 .....	57
5.2 Metodologia empregada no Estágio 2 .....	58
6. Resultados e Discussões .....	60

6.1 Resultados e Discussões do Estágio 1 .....	64
6.2 Resultados e Discussões do Estágio 2 .....	68
7. Conclusões.....	72
REFERÊNCIAS .....	74

## Lista de Figuras

Figura 1: Contribuição Estufa dos Principais Gases na Atmosfera .....	21
Figura 2: Média Percentual dos componentes que constituem os solos brasileiros .....	23
Figura 3: Principais processos de formação dos Solos.....	24
Figura 4: Perfil dos Solos e as Principais Composições de cada um dos Horizontes .....	25
Figura 5: Ciclo moderno do carbono, com indicativo de diversas atividades humanas.....	29
Figura 6: Temperatura da superfície terrestre correspondente ao período de 1870 a 2003 .....	30
Figura 7: Curva de aumento na concentração de CO <sub>2</sub> atmosférico medido em Mauna Loa, Havaí, EUA.....	31
Figura 8: Ciclo Esquemático do Nitrogênio .....	32
Figura 9: Área cultivada no planeta de 1960 a 2000 e o consumo de fertilizantes nitrogenados no mesmo período.....	34
Figura 10: Perdas de nitrogênio ao longo de uma cadeia destinadas à produção vegetal no Brasil.....	36
Figura 11: Perdas de nitrogênio ao longo de uma cadeia destinadas à agropecuária no Brasil .....	36
Figura 12: Variação da Concentração de N <sub>2</sub> O desde 1980 a 2008.....	37
Figura 13: O Fofone inventado por Bell.....	39
Figura 14: Desenho esquemático do detalhamento das etapas para obtenção do Sinal Fotoacústico.....	40
Figura 15: Montagem Experimental do Espectrômetro Fotoacústico.....	44
Figura 16: Tunelamento de elétrons através dos poços quânticos presentes na banda de condução de um laser de cascata quântica .....	46
Figura 17: A Célula Fotoacústica Diferencial e se respectivo desenho esquemático.....	47



Figura 18: Esquema de detecção do Analisador Infravermelho URAS.....	49
Figura 19: Foto da Área Experimental no Campus Dr. Leonel Miranda / UFRRJ, onde foram realizadas as coletas das amostras gasosas de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> .....	52
Figura 20: Desenho Esquemático da divisão da Área Total (At) em A <sub>1</sub> e A <sub>2</sub> e suas respectivas sub- áreas do Estágio 1 e do Estágio 2.....	53
Figura 21: Cúpulas de vidro e suas especificações métricas que foram utilizadas para o armazenamento das amostras gasosas de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> nos solos da região Norte Fluminense.....	55
Figura 22: Canister Portátil utilizado para captura das amostras gasosas, provenientes das emissões dos solos, contidas no interior das cúpulas estáticas. ....	56

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Total do Aporte de Nitrogênio em 2007 no planeta devido às diversas atividades humanas e pela fixação da vegetação nativa .....	19
Tabela 2: Crescimento Relativo e Absoluto dos Principais gases Estufas nos últimos 250 anos .....	21
Tabela 3: Fixação de nitrogênio na floresta amazônica e em algumas atividades agrárias. ....	35
Tabela 4: Análise Física e Química do solo utilizado para efetuar as coletas das amostras.....	52
Tabela 5: Precipitação Pluviométrica em mm, observada no posto climatológico do Campus Dr. Leonel Miranda em Campos dos Goytacazes.....	59
Tabela 6: Concentração de N <sub>2</sub> O dos quatro dias de experimento do Estágio 1....	66
Tabela 7: Concentração de CO <sub>2</sub> dos quatro dias de experimento do Estágio 1....	67
Tabela 8: Concentração de N <sub>2</sub> O do Estágio 2.....	70
Tabela 9: Concentração de CO <sub>2</sub> (ppmV).....	70

## Resumo

Atualmente um dos maiores desafios da humanidade é solucionar os problemas ambientais referentes ao aquecimento global antrópico, devido às mudanças climáticas, por consequência das queimadas, desmatamentos, além da crescente produção de poluentes industriais a partir do final do século XIX. Esse quadro se agravou nos últimos 70 anos com o aumento da quantidade de gases estufas como dióxido de carbono (**CO<sub>2</sub>**), os óxidos de nitrogênio (**NO<sub>x</sub>**), óxido nitroso (**N<sub>2</sub>O**) e metano (**CH<sub>4</sub>**). Outra questão relevante do aquecimento global é o uso excessivo de fertilizantes nitrogenados na agricultura, principalmente no cultivo da cana-de-açúcar como matéria prima para produção do etanol (bicombustível) e açúcares. Esses fertilizantes, por meio de processos biológicos e físicos - químicos têm sido fontes antrópicas importantes de emissões do **óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>)**.

Sendo assim, através de Técnicas Fototérmicas, em especial a Espectroscopia Fotoacústica, foi utilizado o laser diodo de cascata quântica (QCL-N<sub>2</sub>O) e o analisador no infravermelho – URAS para mensurar as concentrações de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. O Efeito Fotoacústico consiste basicamente na absorção da luz, pela amostra analisada, fornecida por uma fonte (normalmente laser) modulada ou pulsada e consequente liberação de energia sob a forma de calor gerando uma diferença de pressão no interior da cavidade ressonante (célula fotoacústica) e a geração resultante de ondas acústicas. Portanto, após coletar os dados fornecidos pelo sistema fotoacústico, foi possível quantificar as concentrações de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> no intervalo de 400 a 2100 ppbV e 600 a 9700 ppmV, respectivamente. Esse projeto vigente é uma parceria do Laboratório de Ciências Física (LCFIS) da Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF com a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), a fim de avaliarem as emissões dessas espécies químicas presentes nos solos cultivados com cana-de-açúcar (base da economia) na região Norte Fluminense.

**Palavras Chaves:** Espectroscopia Fotoacústica // Laser de Cascata Quântica (QCL) // Emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O em solos // Fertilizantes Nitrogenados.

## Abstract

Currently one of humanity's greatest challenges is to tackle the environmental problems relating to anthropogenic global warming due to climate change as a consequence of fires, deforestation, and increasing the production of industrial pollutants from the late nineteenth century. This picture has worsened over the past 70 years with the increased amount of greenhouse gases such as carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) and methane ( $\text{CH}_4$ ). Another important issue of global warming is the excessive use of nitrogen fertilizers in agriculture, especially in the cultivation of sugar cane as feedstock for production of ethanol (biofuel) and sugars. These fertilizers, through biological and physical processes - chemicals have been important sources of anthropogenic emissions of nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ).

Thus, among photothermal techniques, in particular the Photoacoustic Spectroscopy, used diode laser quantum cascade (QCL- $\text{N}_2\text{O}$ ) and infrared analyzer - URAS to measure the concentrations of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ . The photoacoustic effect is basically the light absorption by the sample, supplied by a source (usually laser) modulated or pulsed and consequent release of energy in the form of heat generating a pressure difference within the resonant cavity (photoacoustic cell) and resulting generation of acoustic waves. Therefore, after collecting the data provided by photoacoustic system, it was possible to quantify the concentrations of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  in the range from 400 to 2100 ppbV and 600 to 9700 ppmV, respectively. The current project is partnership of the Laboratory for Physical Sciences (LCFIS) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro with the Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) in order to assess the emissions of these chemical species in soils planted with sugarcane sugar-(base of the economy) in the North Fluminense.

## 1. Introdução

A natureza em bilhões de anos tem demonstrado à humanidade como preservar seus recursos e favorecer condições necessárias à vida de espécies da fauna e flora que compõem a biosfera terrestre, por meio dos seus ciclos biogeoquímicos e físicos. Os seres vivos necessitam que determinadas condições ambientais (por exemplo, o clima) estejam adequadas para sua sobrevivência. Os processos naturais com toda sua complexidade e dinamismo nos impõem algumas restrições: como não poluir o meio ambiente. Porém o homem moderno o desafia para manter seu conforto e desenvolvimento científico e tecnológico, aliado a uma ação predatória dos recursos naturais disponíveis em nosso planeta (Mano 2005). Nas últimas três décadas (a partir de 1980), tornou-se constante a preocupação social com a preservação ambiental, buscando alternativas para diminuir as degradações observadas em muitos países, principalmente os mais desenvolvidos. Algumas dessas iniciativas têm caráter amplo e integrado como os relatórios do IPCC (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas) e metas de reduções gasosas, causadoras do efeito estufa antropogênico, propostas pelo Protocolo de Kyoto (Mano 2005 and Baird 2002).

As mudanças climáticas antrópicas globais estão associadas às atividades humanas, devido às queimadas, desmatamentos, provocando a formação de ilhas de calor, além da crescente produção de poluentes industriais a partir do final do século XIX. Esse quadro se agravou nos últimos 70 anos com o aumento da quantidade de gases estufas como dióxido de carbono (**CO<sub>2</sub>**), os óxidos de nitrogênio (**NO<sub>x</sub>**), óxido nitroso (**N<sub>2</sub>O**) e metano (**CH<sub>4</sub>**), principalmente (IPCC 1995). A poluição ambiental é todo tipo de degradação do ambiente, consistindo em mudanças nas características físico, química ou biológica do ar, água e solo, afetando a saúde, sobrevivência ou as atividades humanas e de outros organismos vivos, criando condições adversas às atividades sócio-econômicas na

produção de matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais (Lei Federal nº 6938/81).

Tendo em vista o aumento desses gases responsáveis pela intensificação do efeito estufa, o IPCC a partir de 1988 publicou o primeiro relatório referente aos gases estufas, por meio de uma rede de estações meteorológicas situadas em diversas partes dos cinco continentes, começou as medidas da temperatura média global. Nos últimos 100 anos a variação foi de 0,74 °C (1906 a 2005), sendo que a maior parte desse aquecimento ocorreu na segunda metade do século XX e início do XXI, sobretudo no Hemisfério Norte (IPCC 2001) (Marengo 2002) (Wigley, et al., 1998).

Atualmente, é possível observar que as práticas desenvolvidas tanto na **agricultura**, quanto na pecuária tem sido fontes antrópicas importantes de emissões do óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Além disso, podemos destacar a significativa contribuição que os **solos** apresentam como fontes emissoras desses mesmos gases estufas. Antes da revolução industrial, a quantidade N<sub>2</sub>O emitida à atmosfera era, aproximadamente, em média 11 x 10<sup>12</sup> g Nitrogênio / ano. Esses dados foram obtidos por meio de análises feitas em bolhas de gás presas em geleiras seculares (Machida et al., 1995). Mas os valores atuais mostram uma mudança considerável, quanto as emissões de óxido nitroso, segundo Kroeze e Matson (Kroeze et al., 1999, and Matson et al., 1996) esses valores aumentaram em torno de 4 a 7 x 10<sup>12</sup> g Nitrogênio / ano e esse fator está diretamente relacionado às mudanças nos sistemas de produção de alimentos, devido a intensificação do uso de fertilizantes nitrogenados na agricultura por causa da forte demanda de alimento com o crescimento populacional das últimas décadas que alcançou o valor de 6 bilhões de pessoas no mundo. Esta intensificação da expansão do uso de fertilizantes pode ter conseqüências no balanço do óxido nitroso, como será discutido no ciclo do nitrogênio.

Sob essas perspectivas a presente Dissertação de Mestrado, por meio do Laboratório de Ciências Física (LCFIS) da Universidade Estadual do Norte

Fluminense - UENF, em parceria com a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Campus Dr. Leonel Miranda, situado no Município de Campos dos Goytacazes, com a utilização de técnicas FOTOTÉRMICAS avançadas, principalmente a Espectroscopia Fotoacústica de acordo com Robert F. (Robert F., et al, 2009), com a utilização Laser de Cascata Quântica (QCL) como fonte de luz e o Analisador Comercial no Infravermelho – URAS, tornou-se vigente analisar e quantificar as emissões de  $N_2O$  e  $CO_2$  em solo. Mensurar a concentração dessas espécies químicas permitirá uma reflexão sobre as emissões gasosas provenientes das atividades antrópicas ao meio ambiente, principalmente pelo uso de fertilizantes nitrogenados como forma de adubação em cultura de cana de açúcar, sendo essa a principal atividade econômica dessa região.



## 2. Objetivos

1. Desenvolver uma metodologia para avaliação das emissões gasosas de  $N_2O$  (óxido nitroso) e  $CO_2$  (dióxido de carbono) em solo com cultura de cana de açúcar.
2. Monitorar e quantificar as concentrações das espécies químicas de  $N_2O$  e  $CO_2$ , devido às emissões provenientes do solo.

### 3. Motivação

O aquecimento Global é um dos principais problemas a ser estudado e solucionado nos dias atuais, principalmente por causa das mudanças climáticas e suas conseqüências: aumento da temperatura média global de 0,74 °C nos últimos 120 anos; na taxa de variação do nível do mar de 1,8 mm/ano para 3,1mm/ano; na freqüência, permanência e intensidade do fenômeno EL Niño; redução aproximada de 40% na espessura da camada de gelo do Ártico, com uma diminuição de 2,7% a cada década, além de secas intensas e prolongadas desde 1970 nas regiões tropicais e subtropicais (IPCC AR4 2007).

As práticas agrícolas têm contribuído significativamente para o aquecimento global, devido ao uso excessivo de fertilizantes nitrogenados nas lavouras. O N<sub>2</sub>O apresenta um potencial estufa 210 vezes maior que o CO<sub>2</sub>, podendo permanecer por até 125 anos na atmosfera (Crutzen, P.J., 2007) e (Baird, C., 2002).

A utilização de fertilizantes a base de nitrogênio sintético tem crescido substancialmente nos últimos anos, principalmente no Brasil que tem como as principais atividades agrícolas o cultivo da cana-de-açúcar, como matéria prima para produção de **ETANOL** (Biocombustível) e de grãos, como a soja, o milho, arroz e o feijão podendo alcançar 100,9 milhões de toneladas (Conab 2002). Segundo Gonçalves (Gonçalves 2002), a produção de grãos no Brasil atingida nos períodos de safras teve os seguintes valores, em média: 32,73 x10<sup>6</sup> toneladas de soja, 32,32 x10<sup>6</sup> toneladas de milho, 11,13 x10<sup>6</sup> toneladas de arroz e 3,06 x10<sup>6</sup> toneladas de feijão (IBGE, 2002). Com isso, necessitou-se a utilização de milhares de toneladas de fertilizantes na produção agrícola, destacando-se a utilização da uréia, amônia, o sulfato de amônio e o nitrato anidro de amônio como os principais fertilizantes da agricultura brasileira (Anda 1997). Segundo Gonçalves (Gonçalves 2002), “o consumo total de fertilizantes nitrogenados sintéticos no Brasil, em 2000 foi de 17,8 x 10<sup>6</sup> toneladas, sendo que o principal estado consumidor foi São Paulo, seguido dos Estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais e Paraná. De

acordo com Anda (Anda 2001) o consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil em 2000 foi de  $2,28 \times 10^6$  toneladas para uréia;  $1,87 \times 10^6$  toneladas para o sulfato de amônio,  $1,83 \times 10^6$  toneladas para o momo amoníaco fosfato (MAP) e  $0,72 \times 10^6$  toneladas para o nitrato de amônio (ANDA, 2001)". A tabela 1 ilustra o balanço de nitrogênio disponibilizado ao planeta pela ação do homem entre os ambientes terrestres e sua maior fonte, a atmosfera, em 2007:

**Tabela 1: Total do Aporte de Nitrogênio em 2007 no planeta devido às diversas atividades humanas e pela fixação da vegetação nativa (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil 2008).**

<b>FONTES Emissoras e Fixação Vegetação Nativa</b>	<b>QUANTIDADE (<math>10^{12}</math> g/ano)</b>
Fertilizantes Diversos	85
Cultivo de Plantas Leguminosas	30
Queima de Combustíveis Fósseis	30
Processos Industriais	15
Fixação pela Vegetação Nativa	110
<b>Total do Aporte de Nitrogênio</b>	<b>270</b>

Algumas medidas, quanto às avaliações das emissões de gases estufas são favoráveis ao controle dessas espécies químicas e conseqüente preservação do meio ambiente, proporcionando um efetivo trabalho para minimizar os gases de caráter estufa e poluentes. Uma dessas medidas foi estabelecida pelo Protocolo de Kyoto, assinado no Japão e permitiu o encontro de 160 países em 1997, para discutir as limitações desses gases estufas nos países mais desenvolvidos, a partir de 2008 até o ano de 2012, obedecendo á taxa de redução de 5,2 % referente ao ano de 1990, com base no primeiro relatório apresentado pelo IPCC no mesmo ano (Scientific American Brasil 2009).

#### 4. Revisão Bibliográfica

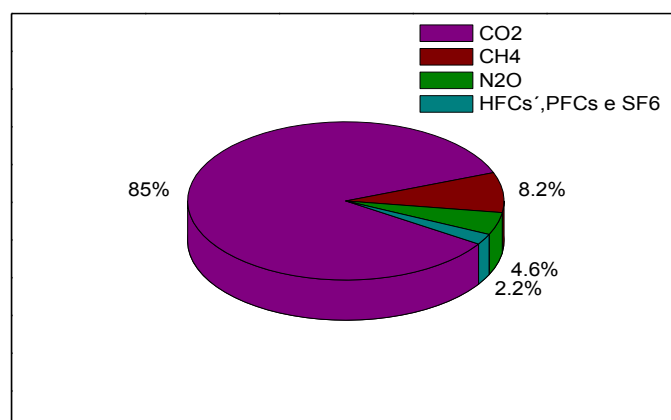
No atual estágio do conhecimento científico e tecnológico, o ser humano desempenha o papel de protagonista nas questões ambientais, não somente por suas características e necessidades, mas também pela capacidade de modelar o ambiente ao seu conforto e segurança. A vida dos seres vivos e a economia dependem dos recursos naturais fornecidos pelas reservas da Terra, porém a maneira insustentável de aproveitamento desses recursos exaure e degrada o capital natural fornecido pelo planeta. Esse descontrole acarreta diversos problemas ambientais: desperdício de recursos naturais; poluição do ar, água e terra, também ocasionados pelo abrupto crescimento populacional (Graedel, Allenby, 1995). Por essas razões, necessitamos promover uma transição para uma sociedade mais consciente e sustentável, ou seja, caracterizada pela tomada de decisões com o objetivo de almejar os mesmos benefícios vividos fazendo uso coerente dos recursos, principalmente os naturais, por meio da integração de todos os aspectos econômicos, sociais, políticos e ambientais (Ling 1996).

Segundo o Programa de Vigilância Global da Atmosfera (VAG) as últimas análises das observações feitas mostram novos valores das concentrações de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> de 385,2 ppm (partes por milhão), 321,8 ppb (partes por bilhão) e 1797 ppb, respectivamente. Esses gases apresentam valores com elevações de (38, 19 e 157) %. O aumento percentual de cada um desses gases tem como referência a estimativa dos dados obtidos pelo IPCC antes do período da revolução industrial de 1750. Essas espécies químicas apresentavam concentrações de 280 ppm, 270 ppb e 700 ppb respectivamente (IPCC AR4 2007). As taxas do aumento das concentrações dessas três espécies químicas são as maiores registradas pela *Administración Nacional Del Oceano y de La Atmosfera* (NOAA) de 1750 a 2008, como mostra a tabela 2:

**Tabela 2: Crescimento Relativo e Absoluto dos Principais gases Estufas nos últimos 250 anos (OMM 2009).**

Espécies Químicas / Ano de Referência	CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)	N <sub>2</sub> O (ppb)
Concentração Mundial em 2008	385,2	1797	321,8
Acréscimo desde 1950	38%	157%	19%
Crescimento Absoluto de 2007 a 2008	2,0	7	0,9
Crescimento relativo de 2007 a 2008	0,52%	0,39%	0,28%
Crescimento absoluto anual nos último dez anos	1,93	2,5	0,78

A figura 1 representa a efetiva contribuição “estufa” dos principais gases do aquecimento global:



**Figura 1: Contribuição Estufa dos Principais Gases na Atmosfera (EPA 2009).**

A existência dessas espécies químicas na atmosfera permite uma temperatura média global de 15 °C, o que representa o Efeito Estufa Natural. Porém, se não houvesse esses gases estufas para promover o aquecimento natural da Terra, a média da temperatura global seria em torno de -18°C tornando-se imprópria as condições de sobrevivência de várias espécies no planeta (Hartmann 1994).

Como nosso material de estudo será o solo, é fundamental estudar algumas das suas principais características como: composição e perfil; trocas gasosas e catiônicas; além dos ciclos do **Carbono (C)** e **Nitrogênio (N<sub>2</sub>)**, responsáveis pela formação dos gases analisados nessa dissertação (**CO<sub>2</sub>** e **N<sub>2</sub>O**), respectivamente, mas também relevantes ciclos biogeoquímicos e físicos responsáveis pela vida humana, da fauna e flora, além das formações geológicas.

## 4.1 Solos e Suas Propriedades

Na literatura existem diversas definições sobre Solo, afinal existem inúmeras formas e composições que podem representar cada tipo. Sendo assim, os solos são considerados um sistema dinâmico, complexo e heterogêneo, formados de alterações biogeoquímicas, físicas e da organização do material original como rochas, sedimentos ou outros tipos de solos, sob a ação da vida, seja ela por meio de animais, plantas ou vegetais e das trocas de energia que se manifestam durante toda a sua formação (Sposito 2008). Dessa forma ele é constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água das zonas não saturada e saturada, ar e organismos vivos (Cetesb 2010). A figura 2 representa a média percentual dos componentes que constituem os solos existentes na superfície que recobre todo território nacional:



Figura 2: Média Percentual dos componentes que constituem os solos brasileiros (Fonte Cetesb: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/propriedades.asp>)

Devido a essas variabilidades e fases que contribuem para formação dos solos, esses se tornam sistemas importantes à manutenção das espécies, tendo relevantes funções: sustentação da vida e do "habitat" para pessoas, animais, plantas e outros organismos; manutenção do ciclo da água e dos nutrientes; proteção dos lençóis freáticos; conservação das reservas de minerais e matérias

primas; produção de alimentos e meio para manutenção da atividade sócio-econômica. Portanto, o solo tem propriedades fundamentais, dentre elas é constituído por três fases: sólida, líquida e gasosa. A primeira é composta por um tipo de material denominado “parental” (rocha), podendo ser encontrado no local (origem) ou transportado (proveniente de outro lugar) e material orgânico, originário da decomposição de vegetais e animais, por meio de fungos e bactérias. A fase líquida, a água ou a solução do solo (elementos orgânicos e inorgânicos concentrados em solução), e a fase gasosa, de composição variável ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e outros), são constituídas de acordo com os gases produzidos e consumidos pelas raízes das plantas e dos animais. As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo são determinadas pelo processo geológico de sua formação, origem dos minerais, e sua evolução dependendo diretamente do clima e relevo locais, além dos organismos vivos que o habitam (Cetesb 2010) e (Sposito 2008). A figura 3 evidencia os principais processos de formação dos solos:

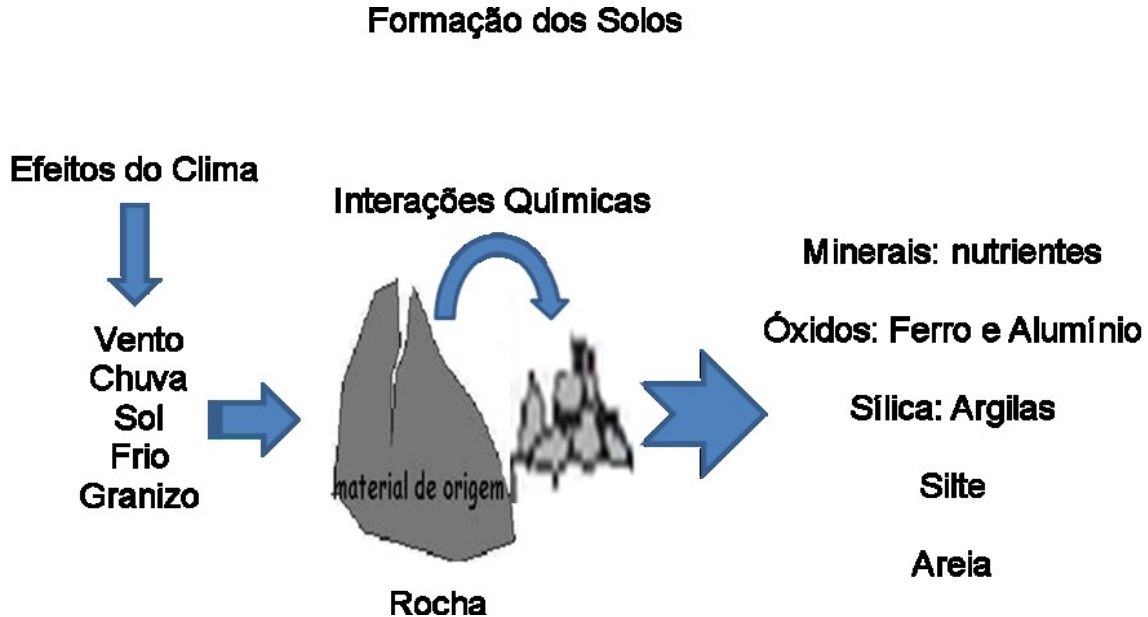


Figura 3: Principais processos de formação dos Solos (Adaptação do Cetesb: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/propriedades.asp>)



A diversidade de solos depende das espécies mineralógicas e dos mecanismos que contribuem para sua formação, como exemplo Intemperismo (forma de degradação do solo), assim como dos fenômenos de transporte. Com isso, é possível encontrar na natureza diferentes conteúdos das frações: areias, siltes (argilas). Essas por sua vez, apresentam tamanhos variados relativos aos grãos, também conhecidos como texturas e suas medidas são através da granulometria (escala granulométrica), que orienta a classificação da textura dos solos. Além disso, os solos são divididos em camadas conhecidas como “horizontes”, as quais se diferenciam apresentando diferentes colorações de acordo com o grau de hidratação do ferro, dos teores de cálcio e óxido de silício, além do teor de matéria orgânica nas camadas superficiais. O perfil do solo é o conjunto dos horizontes e/ou camadas que abrangem, verticalmente, desde a superfície até o material originário, podendo apresentar uma grande variedade ao longo de uma mesma região ou distintas. A figura 4 ilustra o perfil das principais camadas que compõem a diversidade dos solos brasileiros:

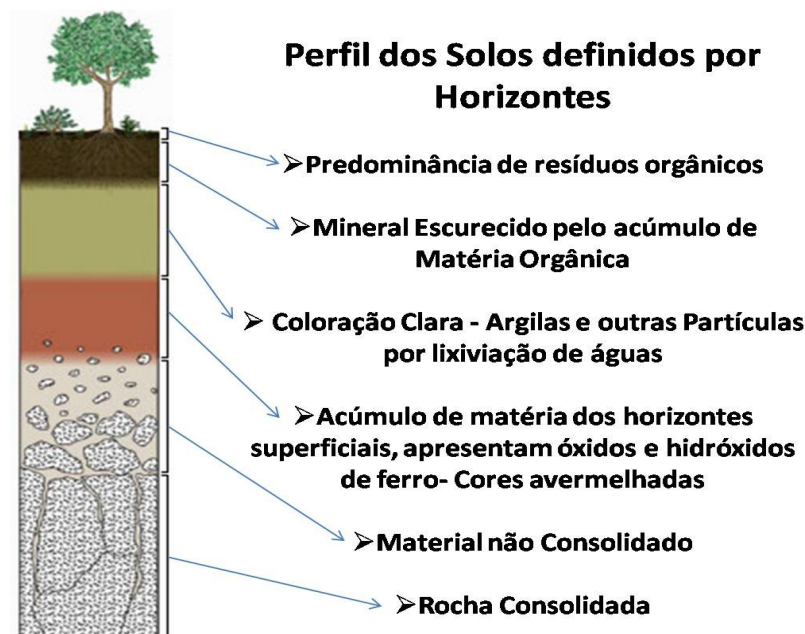


Figura 4: Perfil dos Solos e as Principais Composições de cada um dos Horizontes (Fonte Cetesb: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/propriedades.asp>).

As classificações dos solos podem ser também determinadas devido ao seu posicionamento geográfico, com isso existem solos tropicais, os quais são mais profundos e quentes que os de clima temperado. Possuem mais alumínio que sílica e apresentam uma capacidade de troca catiônica - CTC- menor que aqueles formados nas regiões temperadas. Além disso, nas regiões tropicais a decomposição da matéria orgânica, também é mais rápida e as plantas absorvem um volume maior de solução aquosa.

Outro fator importante a ser considerado é: como há maior lixiviação de cátions em solos ácidos, arenosos, com baixo teor de matéria orgânica e baixa CTC, há maior possibilidade de uma substância atingir a água subterrânea, permitindo a contaminação com substâncias nocivas á vida (metais pesados, componentes tóxicos, etc), ou enriquecimento dos lençóis freáticos com minerais. Quanto à vegetação que desenvolve nesses solos, elas possuem a capacidade de absorver poluentes e muitas vezes produzir safras aparentemente normais, mas que podem apresentar riscos ao consumo humano e de outros animais. O tipo de material constituinte e sua granulometria influem nas propriedades do solo e os mecanismos de atenuação e transporte de poluentes (Cetesb 2010) e (Sposito 2008).

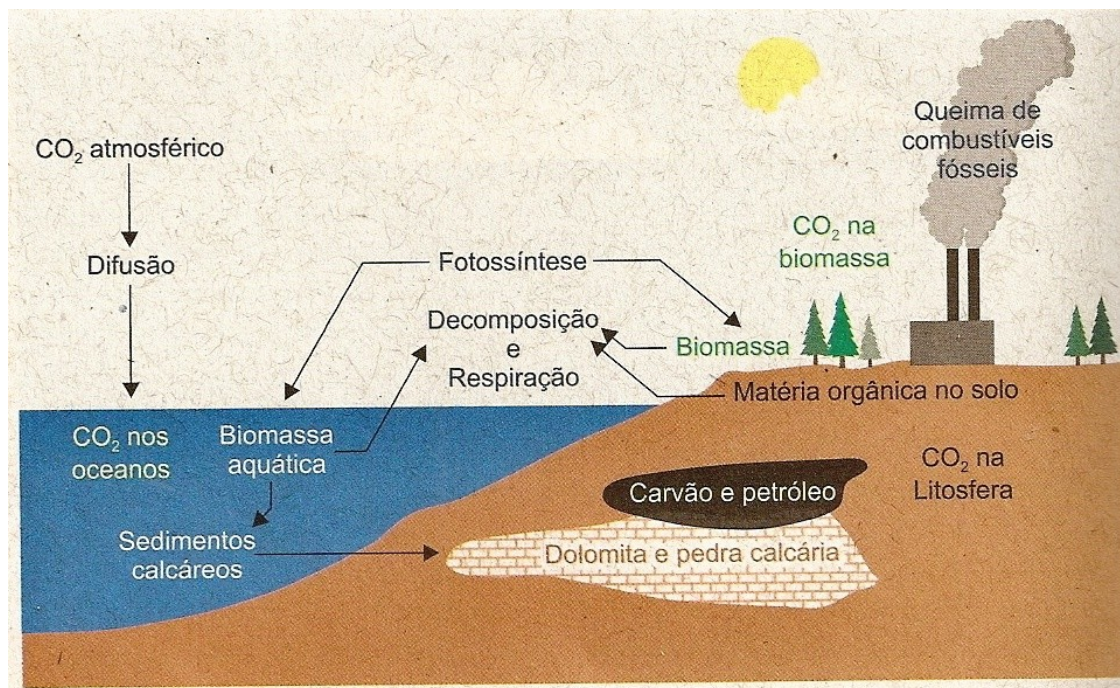
As propriedades físicas do solo (textura, estrutura, densidade, porosidade, permeabilidade, fluxo de água, ar e calor) são responsáveis pelos mecanismos de atenuação física de poluentes, como filtração e lixiviação, possibilitando ainda condições para que os processos de atenuação química e biológica possam ocorrer. O movimento da água e das espécies gasosas nos solos decorre do fluxo por meios porosos heterogêneos, onde as dimensões, a forma e as conexões entre os “vazios” do solo e a viscosidade do fluído determinam a velocidade de passagem. Assim, o transporte e mobilidade de poluentes no solo dependem também da forma e dimensão das partículas que compõem um dado solo, assim como do seu grau de compactação. As propriedades químicas dos solos (pH, teor de nutrientes, capacidade de troca iônica, condutividade elétrica e matéria

orgânica) são, em consonância com a atividade biológica, responsáveis pelos principais mecanismos de atenuação de poluentes nesse meio. Entre estes podem ser destacados a adsorção, a fixação química, precipitação, oxidação, troca e a neutralização que invariavelmente ocorrem no solo e através do manejo de suas propriedades podem ser incrementados (Cetesb 2010).

## 4.2 O Ciclo do Carbono

O carbono pode ser encontrado na natureza sob diferentes formas, seja elementar (carbono amorfo, diamante e grafite), ou molecular que está associado a outros elementos como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Na segunda forma, também chamada de não elementar, o carbono pode assumir estados de oxirredução, os quais variam de -4 a +4 ( $\text{C}^{-4}\text{H}_4$  e  $\text{C}^{+4}\text{O}_2$ ). Por essa razão o ciclo do carbono pode ser entendido como uma série de reações de oxirredução (Biologia e Mudanças Climáticas, 2008).

A ação do homem tem alterado o ciclo natural desse elemento por meio de queimadas, desmatamentos e os diversos tipos de poluição da água, ar e terra, pois a utilização de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo), provoca um deslocamento do carbono contido em compartimentos estáveis para aquelas de ciclagem rápida. Com isso o carbono sob a forma orgânica armazenado nos depósitos sedimentares de combustíveis fósseis a centenas de milhares de anos, tem sofrido um deslocamento para a atmosfera em aproximadamente dois séculos, devido às intensas atividades humanas para obtenção de energia, ocasionando uma mudança substancial no tempo de residência desse elemento e suas variações moleculares (Cox, P.M, et al, 2002) . O ciclo do carbono moderno está representado pela figura 5:



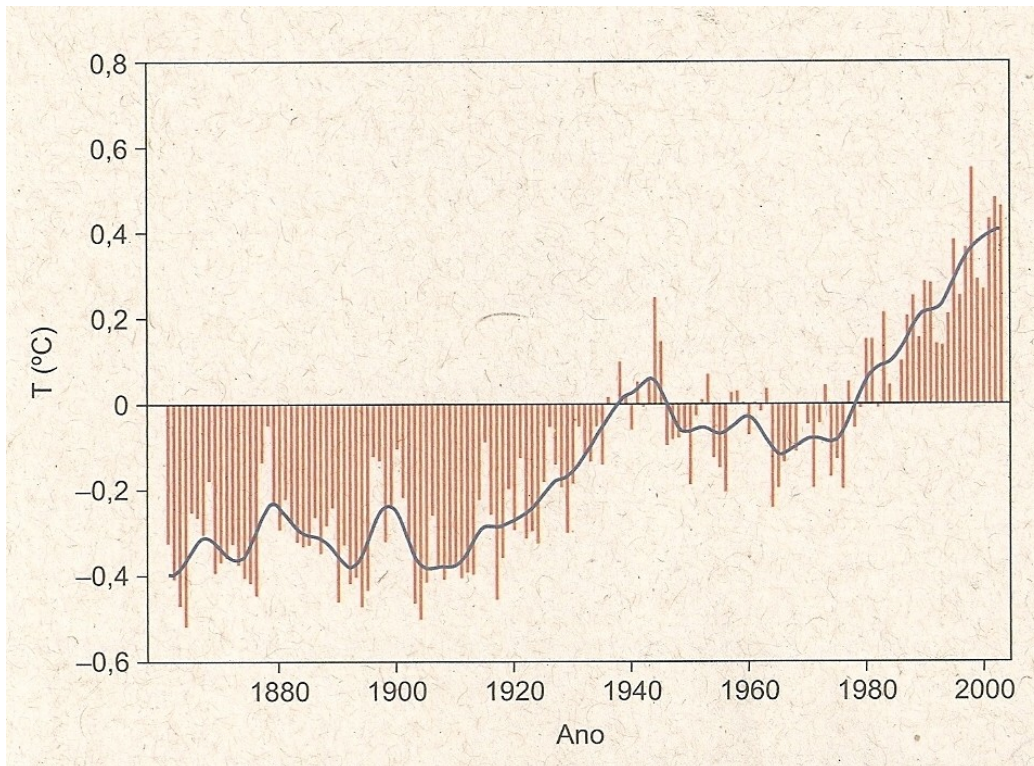
**Figura 5: Ciclo moderno do carbono, com indicativo de diversas atividades humanas (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil 2008).**

Além disso, outras atividades antropogênicas como a ampliação das áreas agrárias, são responsáveis pela transferência do carbono estocado nos tecidos da vegetação original, promovendo um acréscimo na concentração do gás dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera. Essas atividades, em especial, são responsáveis por 20% do total desse gás lançados para a troposfera, principalmente por países subdesenvolvidos nas regiões de vegetação equatorial e subtropical (Ometto 2005) e (Sarmiento 2006).

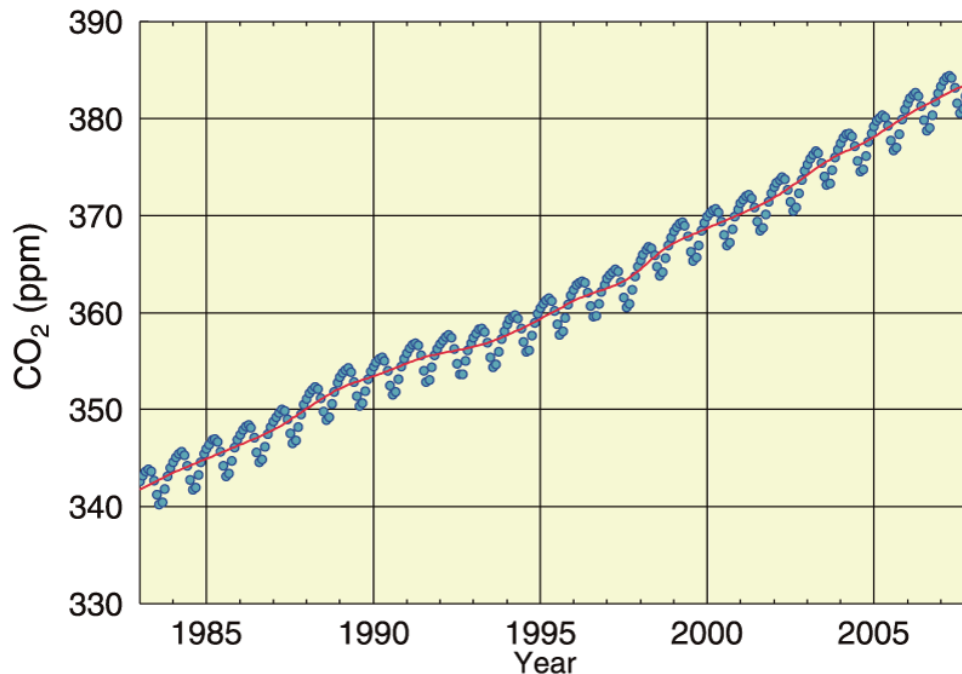
A concentração média global de  $\text{CO}_2$  é determinada pelas interações da atmosfera e a superfície terrestre através dos ciclos carbonato-silicato, trocas gasosas com os oceanos e a biosfera, essa ocorre por meio da fotossíntese, respiração e decomposição, conforme figura 5. Esses fatores de trocas gasosas estão intimamente ligados a variação do clima, por consequência dos processos biogeoquímicos específicos das interações. Sendo assim, há interferência direta na média global da temperatura, uma vez que o  $\text{CO}_2$  é o principal gás do efeito estufa antrópico, pois consegue absorver a radiação irradiada da superfície terrestre na frequência do infravermelho (Sabine, et al, 2004) e (Schlesinger 1997)



(Sarmiento 2006). Com base nessas informações o Instituto Hadley Center da Inglaterra publicou alguns dados em 2005 correspondentes as variações ocorridas na temperatura da superfície da Terra de 1870 a 2000 e sucessivos acréscimos na concentração de  $\text{CO}_2$  (UK Met Office, 2005), conforme as figuras 6 e 7, respectivamente:



**Figura 6: Temperatura da superfície terrestre correspondente ao período de 1870 a 2003 (Departamento de meteorologia da Inglaterra - UK Met Office, 2005).**



**Figura 7: Curva de aumento na concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico medido em Mauna Loa, Havai, EUA (Charles Keeling, 2005. <http://scrippco2.ucsd.edu/>).**

A interferência humana no processo de ciclagem do carbono nos últimos 250 anos alertou a comunidade científica quanto às progressivas mudanças nas concentrações dos principais gases estufas que compõem atmosfera, promovendo um descontrole nos sistemas naturais de ciclagem e os incapacitando de absorver os excedentes emitidos pelo homem (IPCC 2001) e (IPCC 2007).

Recentemente, em 2008, a OMM (OMM 2009) conseguiu estabelecer a razão da média mundial da molécula de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) presente na atmosfera, assim como a VAG, onde obteve o valor de 385,2 ppmV (número de moléculas de um determinado gás por milhão de moléculas de ar seco), o que significou um aumento de 2,0 ppmV em relação a 2007. O CO<sub>2</sub> é o protagonista do efeito estufa antrópico contribuindo com 85 % da absorção da energia radiativa irradiada pela superfície terrestre para o aquecimento global e a figura 7 ilustra a curva do aumento em sua concentração variando de 1980 a 2008, principalmente devido às emissões causadas pela queima de combustíveis fósseis, o desmatamento e as mudanças quanto ao uso inapropriado da terra para o plantio (Cox, P. M. et al, 2000) e (Baird, 2002).

### 4.3 O Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio (N) é um dos principais elementos à vida, pois está presente no DNA, RNA e proteínas dos seres vivos. Assim como o carbono, ele pode sofrer variações de oxirredução e alterar sua carga iônica de -3 a +5 nas moléculas nitrogenadas [(N<sup>+4</sup>)<sub>2</sub>O, H(N<sup>+5</sup>)O<sub>3</sub>, etc). Os processos nos quais as reações de oxirredução ocorrem no ciclo biogeoquímico do nitrogênio são essencialmente intermediados por microorganismos (bactérias), os quais adquirem energia proveniente das transformações desse elemento nos diferentes compostos nitrogenados (Schlesinger 1997). O ciclo do nitrogênio pode ser representado através da figura 8 abaixo:

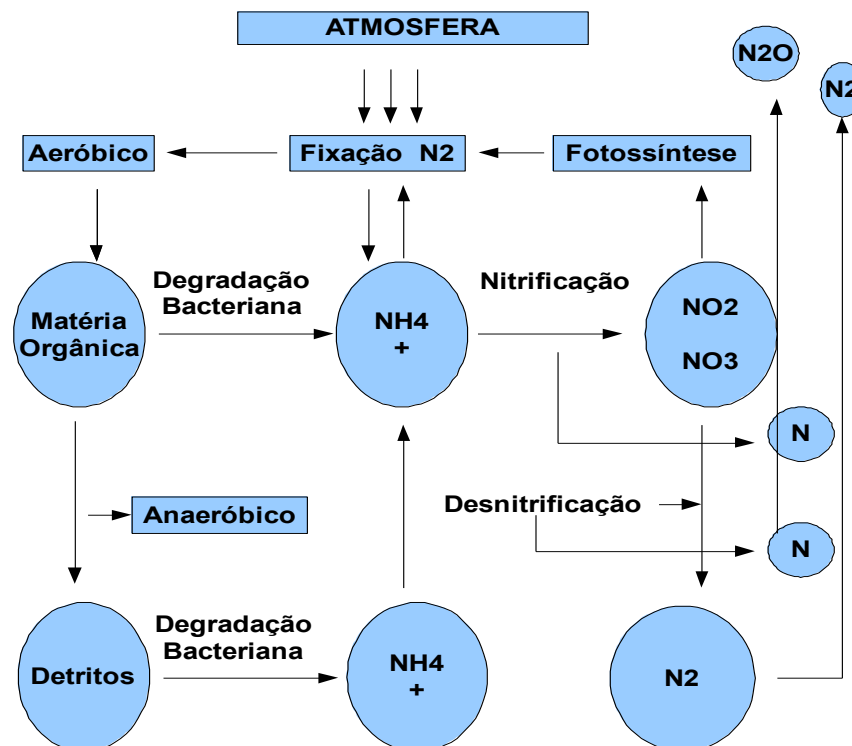


Figura 8: Ciclo Esquemático do Nitrogênio (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil, 2008).

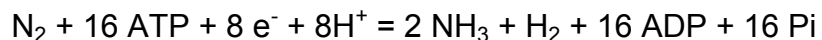
A atmosfera representa o maior reservatório de nitrogênio sob a forma gasosa  $N_2$ , em torno de 78% de toda a sua composição. No entanto, devido à forte ligação química existente entre seus átomos, torna-se um gás inerte e sua transferência a biosfera terrestre ocorre naturalmente por meio de



microorganismos e descargas elétricas. Sendo assim, para que o  $N_2$  possa ser utilizado pela fauna e flora ele precisa ser transformado quimicamente, tendo como subprodutos dessas reações o amônio  $(NH_4)^+$ , amônia  $(NH_3)^-$  ou nitrogênio orgânico como a uréia  $[(NH_2)_2CO]$  (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil, 2005).

Em relação às transformações biológicas que ocorrem no ciclo do nitrogênio pode-se caracterizá-las da seguinte forma:

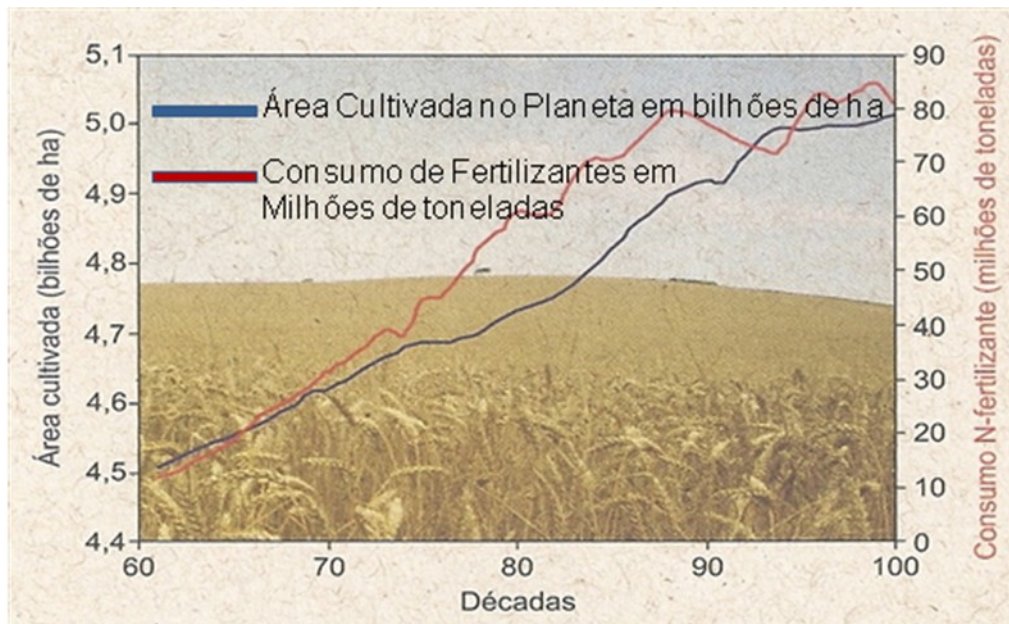
1. **Fixação:** são os processos necessários as transformações de  $N_2$  em compostos nitrogenados como amônio e amônia. Isso ocorre graças a uma enzima denominada nitrogenase presentes em alguns organismos vivos como as cianobactérias que são seres autotróficos (seu metabolismo energético é decorrente de processos fotossintéticos) e as bactérias do gênero *Rhizobium*, encontradas nas raízes de espécies vegetais, como as leguminosas (Galloway e Cowling, 2006). Essas reações podem ocorrer na presença de um sistema enzimático à temperatura ambiente e à pressão atmosférica pela seguinte equação:



Onde,  $[e^-]$  - elétron e  $[Pi]$  - o fosfato inorgânico.

2. **Nitrificação:** processo no qual há oxidação da amônia  $(NH_3)$  ou do amônio  $(NH_4)^+$  para o nitritos  $(NO_2)$  ou nitrato  $(NO_3)^-$  por uma bactéria visando a obtenção de energia.
3. **Amonificação:** ocorre a quebra de compostos orgânicos nitrogenados em amônia  $(NH_3)^-$  ou amônio  $(NH_4)^+$ .
4. **Desnitrificação:** a redução do nitrato  $(NO_3)^-$  para algumas formas gasosas do Nitrogênio  $N_2$  ou  $N_2O$ , tendo a formação de amônio em um processo intermediário.

O ciclo natural do nitrogênio foi mantido até o começo do século XX, porém processos reativos fixadores como o de Haber-Bosch, no último século, fizeram aumentar a concentração desse elemento e suas diferentes formas nitrogenadas na atmosfera proporcionando acúmulo nos reservatórios naturais e interferindo diretamente em diversos processos ecológicos (Galloway and Cowling, 2002 e Marinho 1993). Esse quadro se agravou a partir da conhecida “Revolução Verde”, onde o emprego de fertilizantes para maximizar as práticas agrárias e ampliar as fronteiras de plantio na agricultura fez reduzir a fome na Ásia, em especial a China (Shilu Wang, et. al., 2008). Contudo, essa prática de adubação utilizando nitrogênio de origem sintética ocasionou o acúmulo de 70% da proteína consumida, em média, pela população mundial. A figura 9 mostra a evolução da área cultivada no planeta e do consumo de fertilizantes nitrogenados nos últimos 40 anos e :



**Figura 9: Área cultivada no planeta de 1960 a 2000 e o consumo de fertilizantes nitrogenados no mesmo período (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil 2008).**

A preocupação com a possível escassez desse elemento para suprir as atividades agrárias e com isso deixar de sustentar bilhões de pessoas foi suficiente para que práticas como o processo de Haber - Bosch fossem utilizadas

em grande escala. Esse processo tem como finalidade a produção de fertilizantes sintéticos por meio da reação do nitrogênio gasoso  $N_2$  com o hidrogênio a alta pressão (200 atm) e temperatura (450°C), obtendo como subproduto a amônia ( $NH_3$ )<sup>-1</sup> (Tromp, T. K., et al. 2003 e Schultz, M. G., et al. 2003), através da reação química:



Segundo Marcos S. Bucteridge (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil, 2005), a ação humana tem modificado o ciclo natural do nitrogênio, por meio da adubação com fertilizantes sintéticos, mas também com a queima de combustíveis fósseis, gerando óxido nítrico (NO) e nitritos  $NO_2$ . Atualmente, cerca de  $30 \times 10^6$  toneladas de nitrogênio foram adicionadas ao planeta e usadas no cultivo de plantas fixadoras (Kruijt, et. al., 2004). A tabela 3 resume o quanto de nitrogênio pode ser fixado em algumas das principais atividades agrárias do mundo e na floresta amazônica:

**Tabela 3: Fixação de nitrogênio na floresta amazônica e em algumas atividades agrárias (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil 2008).**

<b>SOJA</b>	<b>70 a 250 Kg de nitrogênio fixados por ano / há</b>
<b>Floresta Amazônica</b>	<b>7 a 25 Kg de nitrogênio fixados por ano / ha</b>
<b>Cana de Açúcar</b>	<b>70 Kg de nitrogênio fixados por ano / há</b>
<b>Pastagem</b>	<b>15 Kg de nitrogênio fixados por ano / há</b>

Além disso, existe outro aspecto negativo e preocupante no que diz respeito ao uso de fertilizantes nitrogenados na produção vegetal e na agropecuária, é o

desperdício que cada atividade representa e conseqüente ineficiência quanto ao uso desse elemento ao longo de cada cadeia produtiva (Vitousek, et. al., 1997), como ilustram a figura 10 e a figura 11, respectivamente:

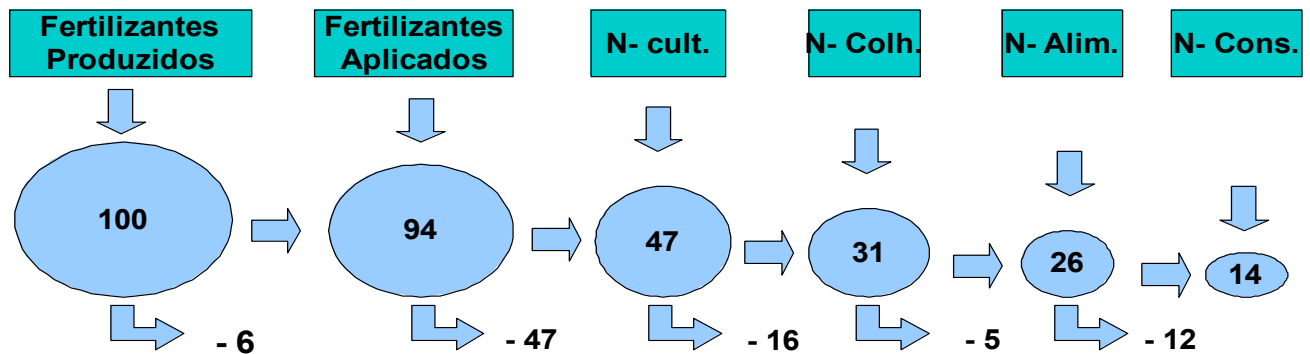


Figura 10: Perdas de nitrogênio ao longo de uma cadeia destinadas à produção vegetal no Brasil (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil 2008).

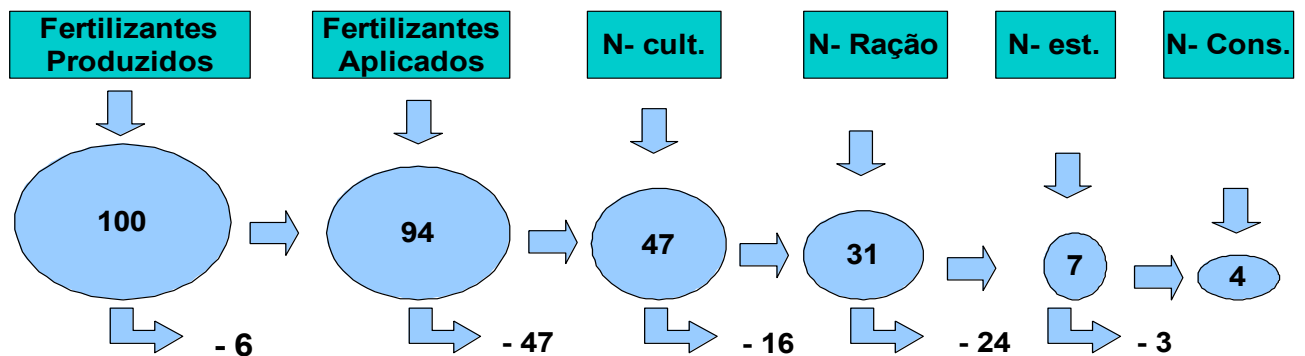


Figura 11: Perdas de nitrogênio ao longo de uma cadeia destinadas à agropecuária no Brasil (Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil 2008).

Podemos perceber que dos 100% de fertilizantes produzidos destinados a aplicação na produção vegetal (figura 10), apenas 14% é utilizado pelo consumidor representando um desperdício percentual de 86% ao longo de toda essa cadeia. Esse quadro torna-se mais agravante, quando nos referimos à utilização de fertilizantes na pecuária (figura 11), principalmente na produção de rações bovinas, suínas, caprinas, etc, onde dos 100% produzidos, apenas 4%

chega ao consumidor, ou seja, 96% são desperdiçados ao longo dessa cadeia produtiva.

Por meio dos estudos efetuados pela OMM (OMM, 2009) também foi possível quantificar a concentração atual de óxido nitroso ( $N_2O$ ) presente na atmosfera, representada pela figura 12. A média global dessa espécie química atingiu a concentração de 321,8 ppbV, representando um aumento de 0,9 ppbV em relação a 2007. Esse óxido, assim como o  $CO_2$  é um gás potencialmente estufa, o qual contribui com a absorção de 6,2% da energia irradiada da Terra, contribuindo para o aumento do aquecimento global. Esse gás teve um aumento de 19% desde 1750 (período pré-industrial), sendo assim sua concentração nesse período era de 270 ppbV e atualmente atingiu os 321,8 ppbV. Apesar da concentração desse gás ser pequena na atmosfera, uma vez comparada ao dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o óxido nitroso ( $N_2O$ ) é 208 vezes mais estufa que o  $CO_2$  (Baird, 2002). As maiores fontes emissoras podem ser tanto naturais – oceanos e solos, quanto antrópicas- queima da biomassa, uso de fertilizantes nitrogenados sintéticos e processos industriais (Louise Barton, et al, 2007).

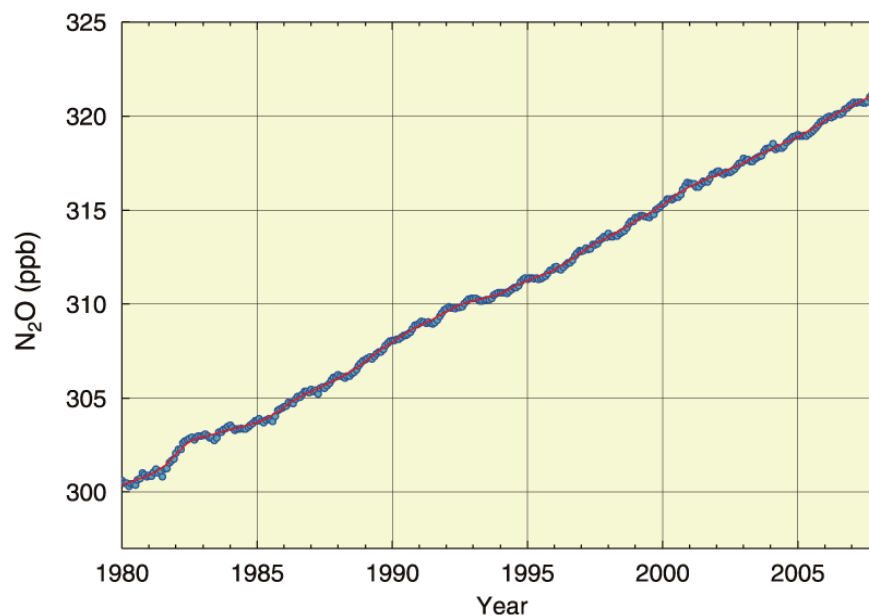


Figura 12: Variação da Concentração de  $N_2O$  desde 1980 a 2008 (OMM 2009).

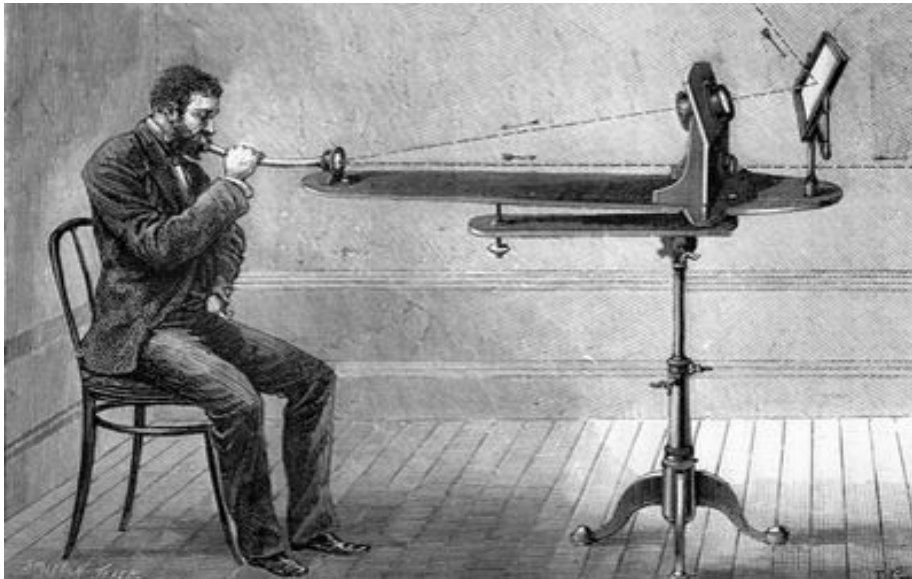
#### 4.4 Técnicas Fototérmicas

Tendo em vista a relevância que essas duas espécies químicas gasosas ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ) desempenham na natureza, principalmente como agravantes do efeito estufa antropogênico, fez-se uso das Técnicas Fototérmicas, através da **Espectroscopia Fotoacústica** e do Analisador no Infravermelho - URAS para analisar e quantificar as concentrações de gases  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , presentes nas emissões do solo da região estudada uma vez que são dois gases que tem como características a absorção de luz na faixa espectral do infravermelho. Essa técnica é capaz de converter energia óptica, proveniente de uma fonte de radiação - o laser, em energia térmica (calor), por meio da absorção pela amostra estudada de forma direta ou indireta, esse fenômeno é chamado de Efeito Fototérmico (Almond, D. P. and Patel, P.M., 1996). A Espectroscopia Fotoacústica e o Analisador no Infravermelho- URAS são exemplos de Técnicas Fototérmicas.

Essa técnica estuda a interação da radiação com a matéria através de um fenômeno conhecido como Efeito Fotoacústico, tendo aplicações no campo da física, química, medicina, engenharia e biologia. Além disso, permite a caracterização de substâncias transparentes, opacas, líquidas, gasosas, sólidas, por meio dos espectros de absorção óptica específicos de cada substância. Há estudos das propriedades térmicas dos materiais e uma das principais características dessa técnica é não ser destrutiva, permitindo a realização de estudos em materiais biológicos (vivos).

## 4.5 O Efeito Fotoacústico

Quando se refere às técnicas fototérmicas, em especial a espectroscopia fotoacústica, é fundamental estudar o seu principal fenômeno denominado Efeito Fotoacústico. Este consiste basicamente na absorção da luz pela amostra analisada, fornecida por uma fonte (normalmente laser) modulada ou pulsada e conseqüente liberação de energia sob a forma de calor gerando uma diferença de pressão e a geração resultante de ondas acústicas (Kreuzer 1972). A primeira ocorrência desse fenômeno do Efeito Fotoacústico foi observada por Alexander G. Bell, por volta de 1880, ele foi capaz de produzir som por meio da incidência de luz em uma membrana contendo um diafragma de selênio, presa a um tubo ressonador (BELL, 1880). A figura 13, representa uma das suas invenções o fotofone que utiliza como princípio básico a produção de som através da luz:



**Figura 13: O Fotofone inventado por Bell (Bell 1880).**

Os estudos sobre as teorias de geração e detecção de sinais fotoacústicos em amostras gasosas foram apreciadas por Kreuzer (Kreuzer, et al 1972). O fenômeno fotoacústico decorre da incidência de radiação modulada ou pulsada em amostra gasosa, por conseguinte há absorção dos fótons da radiação incidente pelas moléculas contidas no gás, com isso ocorre excitação dos níveis

vibracionais, rotacionais e/ou eletrônicos. O decaimento energético ou relaxamento dessas espécies gasosas analisadas pode ser radiativo ou não radiativo. O decaimento radiativo, para pressão de 1 atm, ocorre em um tempo considerado longo entre  $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  s, enquanto para mesma pressão o decaimento não radiativo ocorre, aproximadamente, no intervalo de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  s. Esse por sua vez, está associado as colisões entre as moléculas e consiste no menor tempo de vida do fenômeno, ou seja, é rápido podendo ser medido em tempo real (Hess et al, 1983) e (Sigrist, et al, 2001).

Como a energia do fóton incidente é muito baixa para induzir reações químicas e o tempo de decaimento radiativo é muito longo, o processo de relaxação não radiativo é o processo dominante favorecendo o efeito fotoacústico e, assim, praticamente toda energia absorvida é convertida em calor, na forma de energia cinética translacional das moléculas do gás (SIGRIST, et al, 2001; MIKLÓS, 2001 e SIGRIST,1994) . A figura 14 representa um desenho esquemático das principais etapas para ocorrência do efeito fotoacústico:

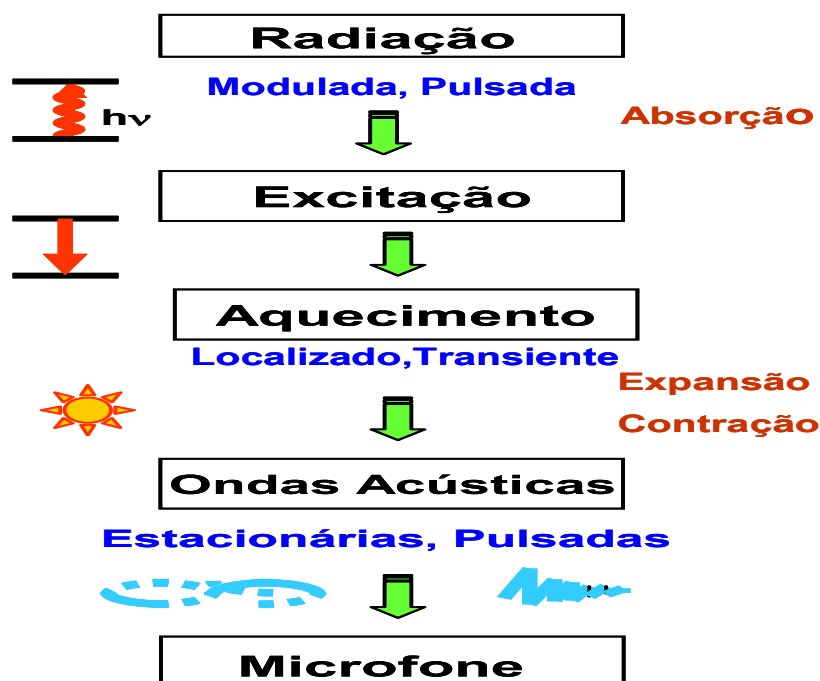


Figura 14: Desenho esquemático do detalhamento das etapas para obtenção do Sinal Fotoacústico.



Portanto, o sinal fotoacústico  $S(\lambda)$  gerado por uma única amostra gasosa capaz de absorver os fótons emitidos pela fonte de luz (laser-QCL) pode ser obtido pela expressão matemática da equação (1):

$$S(\lambda) = C \cdot P(\lambda) \cdot N_{total} \cdot c \cdot \sigma(\lambda) \quad (1)$$

onde  $C$  representa a constante da célula fotoacústica,  $P(\lambda)$  é a potência do laser emitido no comprimento de onda  $\lambda$ ,  $N_{total}$  é a densidade total de moléculas contidas dentro da célula fotoacústica,  $c$  é a fração molar do gás e  $\sigma(\lambda)$  representa a seção de choque de absorção da amostra absorvedora (SIGRIST, et al, 2001). A concentração mínima ( $c_{min}$ ) de uma espécie gasosa a ser detectada é determinada pela expressão matemática (2):

$$c_{min} = \frac{S_{min}}{C \cdot P(\lambda) \cdot N_{total} \cdot \sigma(\lambda)} \quad (2)$$

onde  $S_{min}$  representa o sinal mínimo detectável pelo amplificador *lock in*. Esse sinal pode ser obtido deixando passar pela célula fotoacústica um fluxo de gás inerte e não absorvedor (comumente nitrogênio sintético- $N_2$ ), com isso os ruídos- que são absorção e espalhamento de radiação pelas paredes do ressonador da célula e por moléculas contidas em seu interior, é captado pelo microfone, além de perturbações externas por ondas eletromagnéticas e acústicas (Sigrist, et al, 2001).

Contudo, há possibilidade de analisar amostras gasosas contendo várias espécies químicas diferentes ao mesmo tempo (ar ambiente, gases de sistemas biológicos), para isso é fundamental considerar cada uma dessas espécies absorvedoras e a análise do sinal fotoacústico considera as contribuições das amostras absorvedoras. Essa mistura gasosa com multicomponentes (chamamos de  $G$  esse total) apresentará comprimentos de onda de absorção diferentes ( $\lambda_i$ ),

com  $l = 1, 2, \dots, L$ , analisados nos respectivos espectros de absorção, mediante a seguinte equação (3):

$$I = I_0 \exp\left(-\sum_{l=1}^L \sigma_{(lg)} c_g \lambda_l\right) \quad (3)$$

Nessa equação  $P_{(\lambda_l)}$  é a potência do laser referente à linha de emissão de comprimento de  $\lambda_l$ ,  $c_g$  é a concentração do gás e  $\sigma_{(lg)}$  corresponde à seção de choque de absorção do gás para uma determinada linha do laser  $l$ .

## 4.6 A Espectroscopia Fotoacústica em Gases

A Espectroscopia Fotoacústica destaca-se por ser seletiva e sensível podendo medir em nível de traço partes por trilhão (ppt). Essa técnica difundiu-se por volta de 1970, em consonância ao desenvolvimento científico da eletrônica (microfones e amplificadores) das últimas décadas, permitindo um aumento em sua demanda e utilização, pois desempenha atividades na caracterização de propriedades térmicas, ópticas e estruturais de maneiras qualitativas e quantitativas de diferentes materiais e meios biológicos (Bobert, et al 2009), (Da Silva, et al, 2005) e (Capasso F, et al, 2001).

O arranjo experimental representado pela figura 15 é utilizado para a detecção do gás  $N_2O$  e  $CO_2$ . Essa configuração é basicamente formada por uma fonte de corrente contínua, um *canister*, um gerador de pulsos, uma chave distribuidora, um Laser de Cascata Quântica (fonte de radiação), uma célula fotoacústica diferencial, uma lente convergente, fluxômetros (para regular a quantidade de gás que passa pela célula fotoacústica diferencial), um medidor de potência (para controlar a potência de entrada e saída do laser), um amplificador *lock-in* (responsável pela amplificação do sinal fotoacústico gerado na célula) e um computador para aquisição dos dados experimentais.

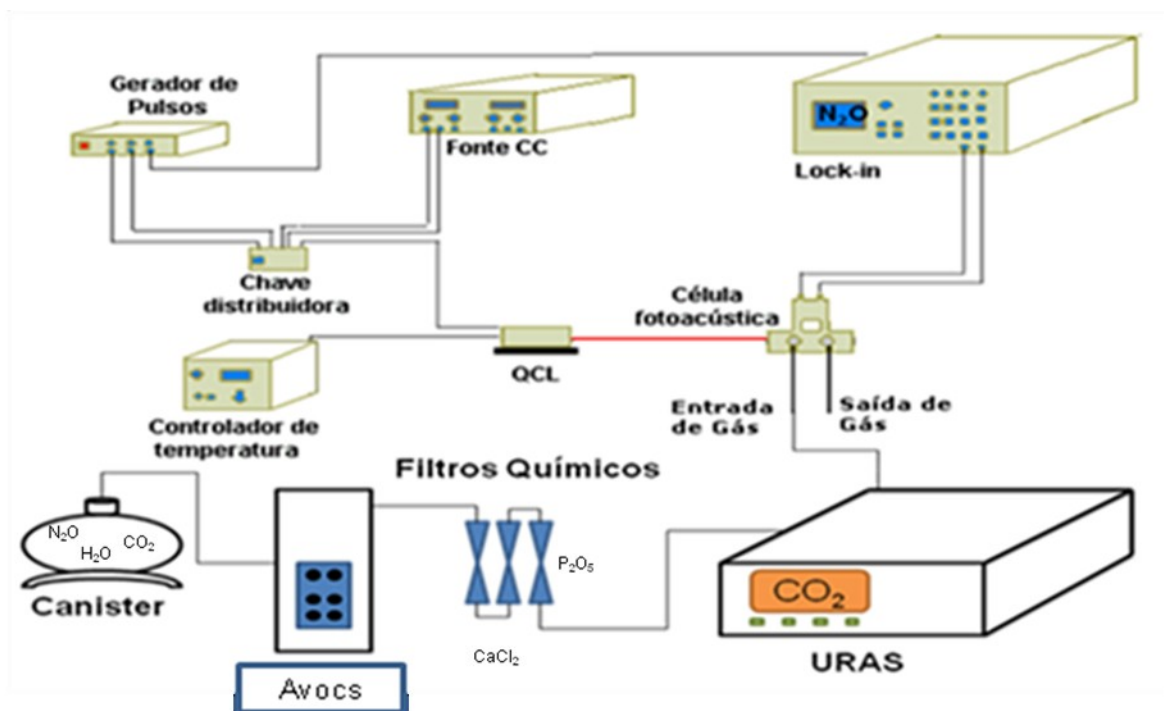


Figura 15: Montagem Experimental do Espectrômetro Fotoacústico.

Os gases armazenados dentro do *canister* é bombeado para as linhas do espectrômetro fotoacústico, através de uma bomba (Avocs) e levados aos filtros químicos de Cloreto de Cálcio ( $CaCl_2$ ) e Peróxido de Fósforo ( $P_2O_5$ ), com a finalidade de reter água, possivelmente contida dentro do *canister* sob a forma gasosa. Sendo assim, o fluxo dessa amostra passa pelo analisador no Infravermelho URAS, onde também ocorre o efeito fotoacústico. Com isso é determinada a concentração de  $CO_2$ . Logo após, a amostra chega à célula diferencial fotoacústica e é submetida à radiação do laser de cascata quântica, após a ocorrência do efeito fotoacústico dentro da célula diferencial, microfones contidos dentro da célula capturam sinais decorrentes da formação de ondas acústicas, que são amplificados pelo *lock in*. A partir desse processo torna-se possível mensurar a concentração de  $N_2O$ .

#### 4.6.1 O Laser de Cascata Quântica (QCL)

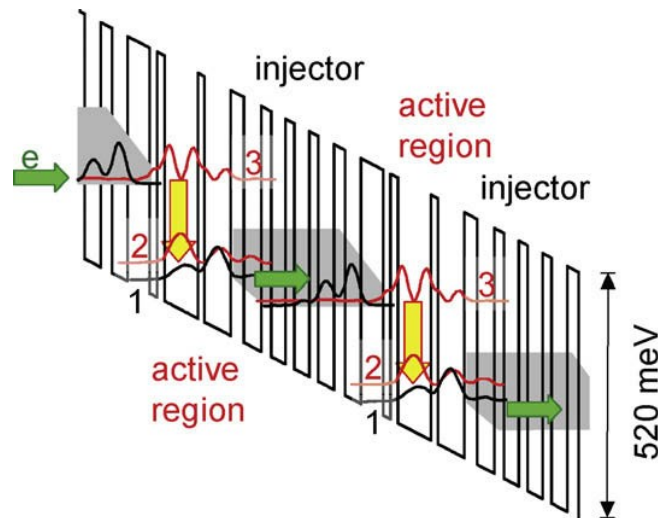
O Laser de Cascata Quântica (QCL), também denominado diodo laser unipolar, foi a fonte de radiação utilizada nesse projeto. Ele se destaca pelas pequenas dimensões proporcionando montagens compactadas e versáteis, funcionamento a temperatura ambiente, ótima portabilidade e aparato experimental, além de cobrir uma faixa espectral no infravermelho de 2 a 22  $\mu\text{m}$  (Capasso F, et al, 2001). Em particular utilizamos o Laser de  $\text{N}_2\text{O}$  para efetuar as medidas das amostras coletadas em solo no Campus Dr. Leonel Miranda - UFRRJ na Região Norte Fluminense, a fim de quantificar as possíveis moléculas de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) presentes em cada composição de ar coletadas nos solos adubados e não adubados (testemunha). Esse laser por sua vez abrange uma faixa espectral de 7685 nm a 7695 nm em comprimentos de ondas.

O QCL possui uma diferença relevante comparado com os outros tipos de lasers semicondutores convencionais. Por exemplo, nos lasers convencionais há transição do elétron da banda de condução com um buraco da banda de valência, produzindo a emissão de um fóton (energia sob a forma de calor), sendo assim essa energia depende do *gap* (espaçamento entre as bandas de condução e valência), ficando limitado a alguns tipos de materiais semicondutores, enquanto no QCL não existe interação do elétron com um buraco (da banda de valência) (Capasso F, et al, 2001) (Harren 1997). Os lasers de cascata quântica são construídos agrupando-se várias camadas de poucos átomos de espessuras nanométricas de material semicondutor, as quais se comportam como poços quânticos. Variando-se a espessura das diversas camadas, é possível selecionar o comprimento de onda específico no qual o laser irá emitir luz, permitindo a construção de emissores de raios laser perfeitamente adaptados a cada necessidade (Capasso F, et al, 2001) e (Harren, et al 1997).

Quando uma corrente elétrica flui através de um laser de cascata quântica, os elétrons se movimentam perpendicularmente à interface das camadas é quantizado e caracterizado pelos níveis de energia, cujas diferenças

são determinadas pela espessura dos poços e pela altura da barreira de energia que os separa (CURL, 2010). Nos laser de cascata quântica os elétrons permanecem na banda de condução depois de emitir um fóton e é reaproveitado ao ser injetado em uma região ativa adjacente idêntica, onde ocorre a emissão de outro fóton. O efeito em cascata de fótons acontece quando as regiões ativas são intercaladas com as regiões injetoras aplicando-se uma diferença de potencial nos terminais do laser.

A organização de estágios sucessivos de regiões ativas e injetoras dá origem a uma escada de energia, na qual fótons são emitidos cada vez que um elétron atravessa uma região ativa. Geralmente estes lasers possuem de 20 a 35 estágios, mas podem ter até 100 estágios. Estes elétrons são sucessivamente submetidos a processos de confinamento em poço quântico e tunelamento de barreira como mostra a figura 16, de forma que um só elétron emite vários fótons, (CURL, 2010).



**Figura 16: Tunelamento de elétrons através dos poços quânticos presentes na banda de condução de um laser de cascata quântica (Robert 2009).**

Este processo em cascata, ou seja, de amplificação permite ao laser semiconductor uma alta potência de saída a partir de um dispositivo muito pequeno (Claire Gmachl, et al, 2008). Porém, o processo de tunelamento acontece tão rapidamente, na escala de nano segundos, que não tinha sido possível observá-lo diretamente (Phillip and Ben Stein, 2007).

### 4.6.2 A Célula Fotoacústica

A célula fotoacústica diferencial foi projetada com a finalidade de garantir uma alta sensibilidade e evitar ruídos eletrônicos e acústicos provenientes de fontes externas. As características principais dessa célula é possuir dois tubos ressonantes cilíndricos com comprimento de 4 cm e diâmetros de 5,5 mm alinhados paralelamente. Dentro de cada tubo encontra-se um microfone de alta sensibilidade a fim de captar as ondas mecânicas, provenientes da diferença de pressão da excitação e relaxamento das moléculas de gás contidas dentro dos dois tubos como mostra a figura 17:

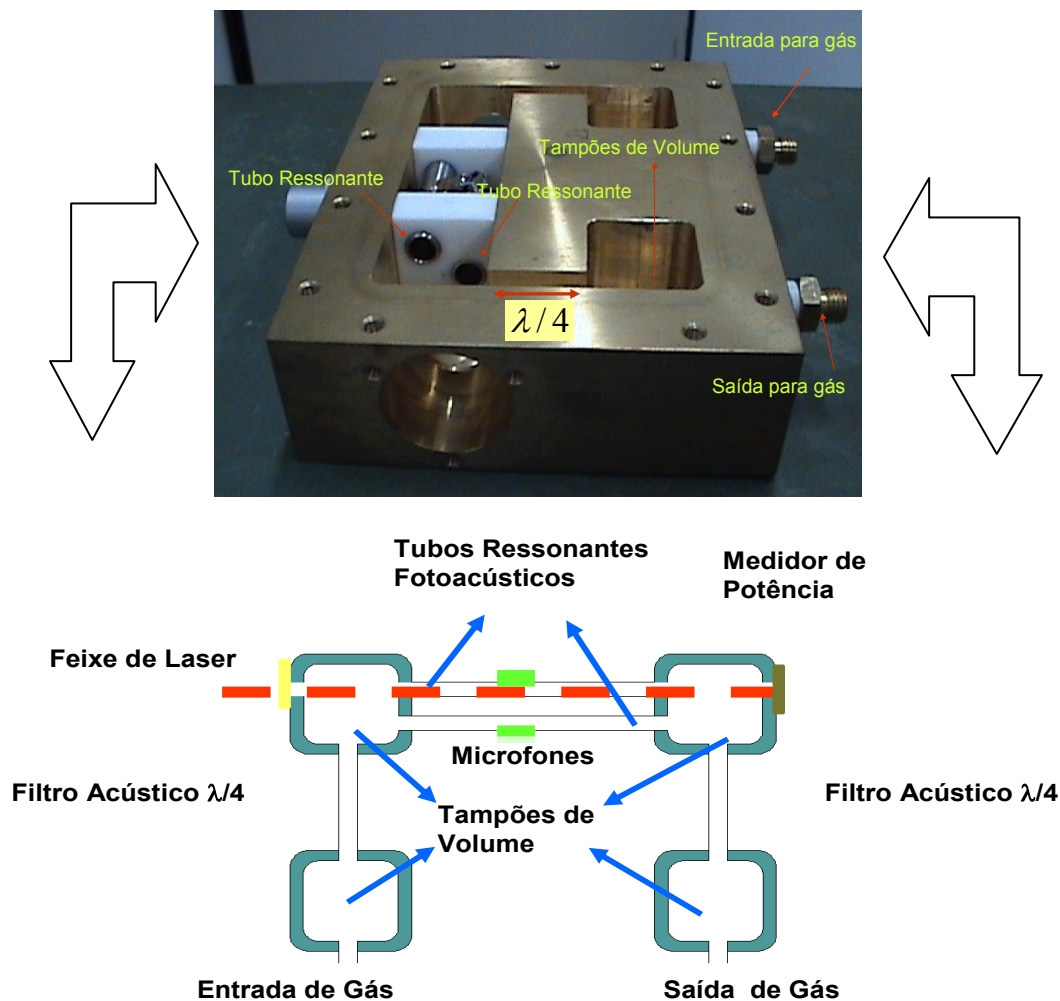


Figura 17: A Célula Fotoacústica Diferencial e se respectivo desenho esquemático.

O feixe de luz do laser QCL passa por apenas um dos tubos, dessa maneira é possível mensurar o ruído e o sinal de fundos detectados pelos microfones, porém o sinal fotoacústico é produzido no tubo por onde é incidido o laser. Portanto, a diferença entre os sinais de fundo e ruído pelo sinal fotoacústico permite estabelecer uma relação sensível desse fenômeno, ainda que completa (Groot, T., et al, 2001) e (Miklós, et al, 2001) .



## 4.7 O Analisador Infravermelho URAS

O Analisador Infravermelho URAS tem como finalidade estudar as concentrações de espécies químicas gasosas, cuja absorção ocorra na faixa espectral do infravermelho próximo. Seu funcionamento também é fundamentado pela Espectroscopia Fotoacústica. O esquema de detecção do URAS, basicamente é constituído de duas células separadas, sendo que uma contém uma amostra de gás inerte (nitrogênio –  $N_2$ ), enquanto a outra é utilizada para analisar a espécie gasosa de interesse (nosso caso o  $CO_2$ ). Uma fonte de radiação infravermelha, modulada por um *chopper*, passa por ambas as células. Na célula que contém o nitrogênio, a radiação é transmitida praticamente em sua totalidade, uma vez que o gás nitrogênio não absorve a radiação na faixa espectral da luz incidente, mas na outra célula ocorre absorção da radiação pela molécula estudada ( $CO_2$ ). Um desenho esquemático do analisador URAS está representado pela figura 18:

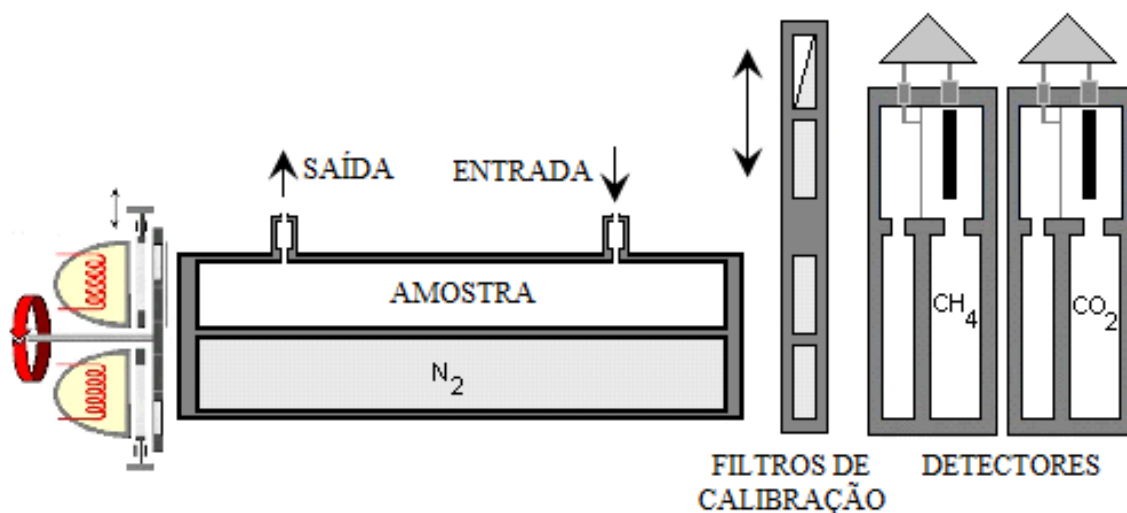


Figura 18: Esquema de detecção do Analisador Infravermelho URAS.

A radiação, depois de atravessar as colunas das duas células, alcança duas câmaras. Como a radiação chega de maneira diferenciada nas duas câmaras, permite que o sinal fotoacústico gerado em seu interior também seja diferenciado. Uma membrana capacitiva entre as câmaras é defletida em virtude da diferença

de pressão e um microfone transforma o sinal acústico em sinal elétrico. Com esse sinal, podemos obter a concentração da espécie gasosa desejada. Portanto, se as câmaras detectoras possuírem diferentes gases, cada um deles com distintas faixa de absorção no infravermelho, o URAS é capaz de detectar e quantificá-los. Há uma série de compostos que podem ser medidos por esse aparelho:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4$ .

## 5. Metodologia Experimental

O presente estudo possui um caráter inovador. Está é a primeira vez que se utiliza a espectroscopia fotoacústica para analisar e quantificar amostras gasosas emitidas de solos cultivados com cana-de-açúcar e estabelecer os valores das concentrações de óxido nitroso -  $N_2O$  e dióxido de carbono -  $CO_2$ , correspondentes às emissões das sub áreas adubadas com uréia, sulfato de amônio e não adubadas (testemunha). Esse trabalho foi dividido em dois estágios (Estágio 1- Inverno e Estágio 2 - Primavera), após um período de chuva, onde se precipitaram 17 mm no mês de julho (Estágio 1) e 54 mm no mês de novembro (Estágio 2), um dia anterior ao início das medições em cada um dos estágios, respectivamente.

O estudo foi desenvolvido no Campus Experimental Dr. Leonel Miranda da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, situado no município de Campos dos Goytacazes. Para o desenvolvimento desse trabalho dissertativo, foi disponibilizada uma área experimental total  $A_t = 1520 \text{ m}^2$ , ilustrada na figura 19, tendo as seguintes especificações métricas: **(8m x 190m)**, largura e comprimento, respectivamente.



**Figura 19: Foto da Área Experimental no Campus Dr. Leonel Miranda / UFRRJ, onde foram realizadas as coletas das amostras gasosas de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.**

Antes de iniciarmos as coletas e possivelmente as medidas das concentrações gasosas das espécies químicas de interesse, foi efetuada uma análise física e química das principais características dessa área pelo laboratório de análises químicas e físicas de solos da UFRRJ - e os resultados estão dispostos na tabela 4 abaixo:

**Tabela 4: Análise Física e Química do solo utilizado para efetuar as coletas das amostras.**

Análise Física do Solo								
Granulometria								
Areias Totais (g/Kg)		Silte (g/Kg)			Argila (g/Kg)			
180		385			435			
Análise Química do Solo								
pH	P	K	Fe	Cu	Zn	Mn	Mat. Org.	C
—	mg/dm <sup>3</sup>							%
6,1	132	121	88,2	8,2	8,3	53,4	30,7	1,78
Ca	Mg	Al	H + Al	Na	S.B.	T	T	m/ V
cmol / dm <sup>3</sup>								%
9,9	3,5	0	3,1	0,14	13,8	16,9	13,8	0 82
Legenda								
S.B. = Soma de Bases		m = Saturação de Alumínio			t = CTC Efetiva		T = CTC a pH 7	
Conversões		mg/dm <sup>3</sup> = ppm		cmol c / dm <sup>3</sup> = meq / 100 cm <sup>3</sup>			g/ dm <sup>3</sup> = % x 10	

Além disso, esse tipo de solo havia sido cultivado com a variedade de cana-de-açúcar RB 855536 em 4<sup>a</sup> folha, tendo a colheita sido realizada no mês de maio em 2010 ([www.campuslm.ufrrj.br](http://www.campuslm.ufrrj.br)).

O presente trabalho foi dividido em dois estágios como descrito acima, sendo o primeiro realizado no inverno, especificamente no mês de julho e o segundo na primavera, referente ao mês de novembro. O objetivo dessa divisão em dois estágios distintos foi analisar e fazer um estudo comparativo das emissões gasosas dos solos adubados com Uréia, Sulfato de Amônio e aqueles destinados a serem Testemunhas, durante as duas estações do ano citadas acima, uma vez

que houve uma variação na quantidade de chuva que precipitou. Além disso, foram realizadas coletas nos turnos da manhã e tarde em todos os dias de experimento.

Sem assim, foi necessário efetuar uma divisão da área total ( $A_t$ ) em duas outras áreas idênticas  $A_1 = A_2 = 272 \text{ m}^2$ , a fim de que essas duas ( $A_1$  – Estágio 1 e  $A_2$  - Primavera) fossem subdivididas em outras pequenas sub áreas (U, T, S) – Estágio 1 e (U', T', S') – Estágio 2, conforme a figura 20.

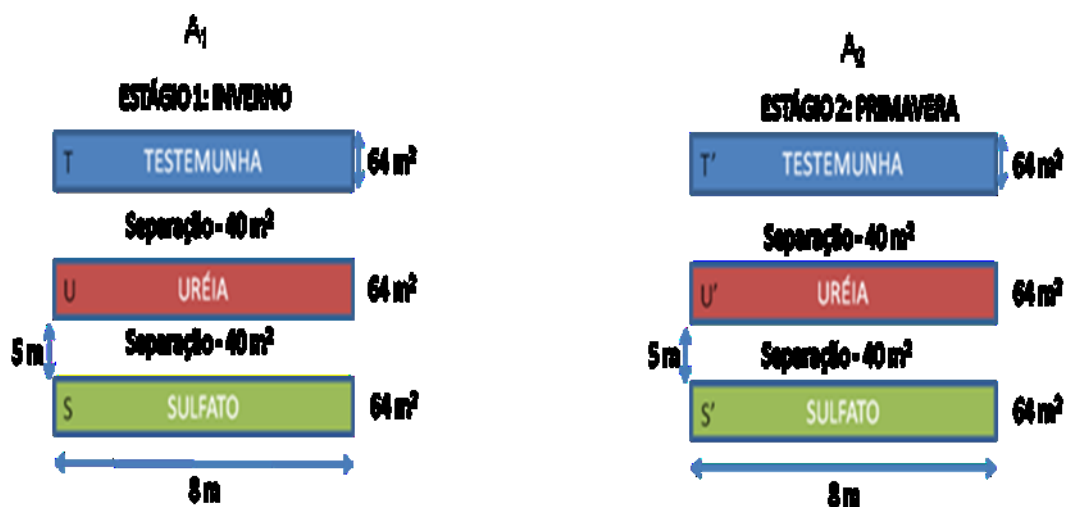


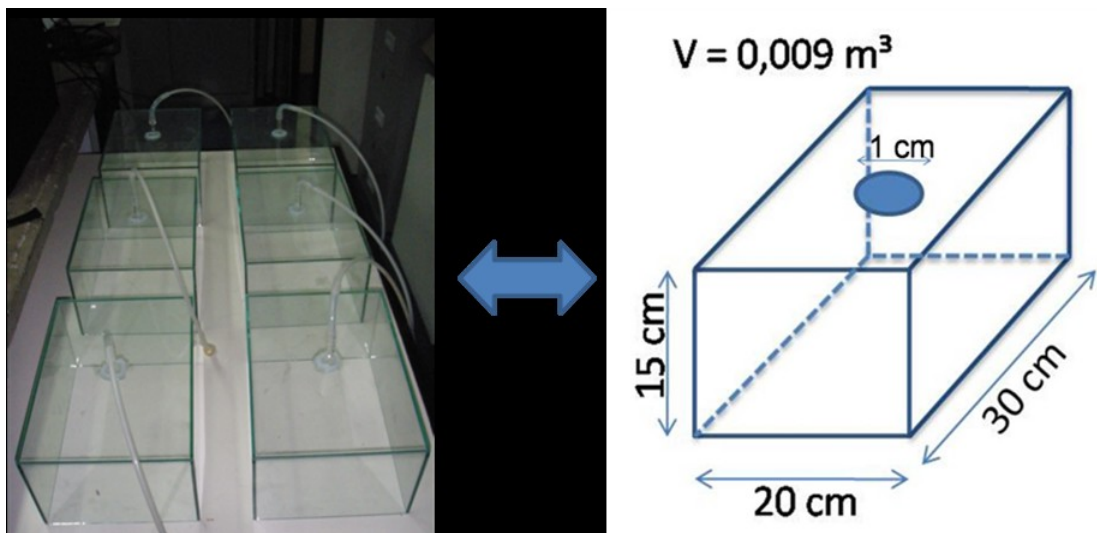
Figura 20: Desenho Esquemático da divisão da Área Total ( $A_t$ ) em  $A_1$  e  $A_2$  e suas respectivas sub-áreas do Estágio 1 e do Estágio 2.

Cada uma dessas sub-áreas tem  $64 \text{ m}^2$  ( $8 \text{ m} \times 8 \text{ m}$ ) e todas elas foram separadas umas das outras por uma região de fronteira de  $40 \text{ m}^2$  ( $5 \text{ m} \times 8 \text{ m}$ ) para evitar qualquer tipo de contaminação, ou interferência de uma área para outra.

As análises referentes ao fluxo de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) emitido pelos solos cultivados com cana de açúcar – adubados (Uréia e Sulfato de Amônio) e não adubados (Testemunha) foram feitas mediante ao método conhecido como “cúpula estática”, que consiste no armazenamento dos gases dentro de uma cúpula que pode ser confeccionada com os seguintes materiais: PVC, vidro, metálico ou acrílico, podendo variar de tamanho

dependendo da cultura a ser estudada (Christensen, et al, 1983). Esse método de cúpula estática, usualmente é o mais utilizado e referido na literatura (Matson et al. 1996), (Khalil et al. 1998) e (Alvalá, et al 1995). Segundo Hutchinson (Hutchinson et al., 2000) há três procedimentos básicos a serem seguidos para evitar a maior quantidade de erros possíveis e determinar com coerência as concentrações dos gases provenientes das emissões dos diferentes tipos de solos.

O primeiro procedimento refere-se às dimensões da cúpula a ser utilizada, pois ela deve apresentar uma altura mínima acima da superfície do solo, a fim de obter-se vedação suficiente e evitar a formação de uma atmosfera artificial (modificada) no interior da armadilha (cúpula). O segundo procedimento está relacionado à colocação da cúpula e a retirada do gás capturado, porque como se trata de amostras gasosas as taxas de recuperação do gradiente desses fluxos é lenta, contudo deve-se ter cautela ao efetuar esse procedimento de coleta, a fim de evitar alterações na pressão interna suficientes para causarem fluxos para dentro do solo ou a partir dele. O terceiro e último procedimento tem como objetivo precaver quanto ao uso sucessivo do local de coleta, uma vez que se deve respeitar o tempo necessário para a recuperação e estabilização do gradiente dessas amostras a níveis de traço, ou seja, partes por milhão (ppm) ou bilhão (ppb). A figura 21 representa os modelos e as especificações métricas das cúpulas de vidro foram utilizadas na coleta das amostras, a fim de armazenar os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  emitidos pelos solos das sub áreas após um período de 1 hora de armazenamento:



**Figura 21:** Cúpulas de vidro e suas especificações métricas que foram utilizadas para o armazenamento das amostras gasosas de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  nos solos da região Norte Fluminense.

As amostras foram coletadas *canisters* portáteis feitos de aço inoxidáveis, que não permitem interações químicas, adsorção e quaisquer tipos de reações, com as espécies coletadas. A representação de um modelo do *canister* utilizado esta representada na figura 22, onde ele está conectado a uma das cúpulas de vidro. Eles foram conectados às cúpulas, por meio de um orifício de saída (bico) de 1 (um) centímetro de diâmetro, através de mangueiras de borracha sintética (Marinho 1993).





**Figura 22: Canister Portátil utilizado para captura das amostras gasosas, provenientes das emissões dos solos, contidas no interior das cúpulas estáticas.**

Antes de serem enviados aos locais de coleta, os *canisters* foram evacuados por uma bomba mecânica e outra turbo molecular para a retirada de qualquer resíduo de amostras anteriores. Esta despressurização tem a função de permitir a injeção natural das amostras de óxido nítrico ( $N_2O$ ) e gás carbônico ( $CO_2$ ) no sistema de coleta (*canister*).



## 5.1 Metodologia empregada no Estágio 1

Um dos nossos objetivos foi realizar uma varredura de cada uma das sub áreas, ao efetuar coletas em pontos diferentes dentro de uma mesma sub área, a fim de estimar as emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O nas regiões adubadas (Uréia - U e Sulfato de Amônio - S) e não adubadas (Testemunha - T). Nesse Estágio 1 (Julho - Inverno):

1) Foram coletadas duas amostras em cada uma das três sub - áreas especificadas na figura 20 acima. No primeiro dia de coleta nós não adubamos as sub áreas com uréia e sulfato de amônio para termos uma referência de quanto o solo estava emitindo na parte da manhã. O período de armazenamento foi das 9 h às 10 h. Após ter sido coletada as amostras, foi realizada a adubação das sub áreas U e S pelos técnicos da UFRRJ. Sendo assim, no turno da tarde os solos já tinham sido adubados, exceto a sub área testemunha e por conseguinte fora feito a segunda coletada no período das 15 h às 16 h.

2) Foram utilizadas 460 g uréia e 1040 g de sulfato de amônio, para efetuar a adubação das sub áreas U e S.

3) Essa primeira parte foi realizada após um período de chuva em que foram acumulados 17,0 mm no mês de julho. Após a adubação não houve precipitação de chuva no decorrer do experimento. Essas informações foram cedidas pela estação meteorológica que fica situada dentro do campus Leonel Miranda ([www.campuslm.ufrj.br](http://www.campuslm.ufrj.br)).

4) As coletas realizadas na UFRRJ e as respectivas medidas no laboratório LCFIS na UENF das concentrações das amostras gasosas perduraram por quatro (4) dias consecutivos, sendo que eram coletadas 12 amostras diárias totalizando 48 amostras no final do Estágio 1.

## 5.2 Metodologia empregada no Estágio 2

No estágio 2, procedemos de maneira diferente, uma vez que já tínhamos os resultados das amostras coletadas no Estágio 1 e percebemos que não haveria necessidade de utilizarmos duas cúpulas por sub área, então usamos apenas uma, totalizando seis (6) amostras diárias, onde três no turno da manhã e três no turno da tarde em um período de três dias, dessa forma tivemos um total de 18 amostras no final do Estágio 2.

1. Primeiro fizemos a adubação das sub áreas correspondentes a uréia e sulfato de amônio e deixamos novamente uma sub área como testemunha, após um período chuvoso que precipitaram-se 54 mm de chuva no mês de novembro.
2. Tanto no turno da manhã, quanto no turno da tarde foram coletadas três amostras, um em cada sub área, acumulando seis (6) amostras diárias. Esse período de concentração foi o mesmo do Estágio 1, manhã (9h às 11h) e tarde (13h às 15h).
3. No final do Estágio 2, tivemos um total de 18 amostras coletadas e analisadas.

A tabela 5 representa a precipitação de chuva no Campus Dr. Leonel Miranda mesurada pela estação meteorológica contida dentro do Campus de 2006 a 2010 durante os doze meses de cada respectivo ano:

**Tabela 5: Precipitação Pluviométrica em mm, observada no posto climatológico do Campus Dr. Leonel Miranda em Campos dos Goytacazes ([www.ufrj.br](http://www.ufrj.br)).**

Precipitação Pluviométrica (mm)													
Ano	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
<b>2010</b>	<b>0</b>	<b>55,7</b>	<b>113,5</b>	<b>97</b>	<b>34,6</b>	<b>24,6</b>	<b>54</b>	<b>7,6</b>	<b>12,4</b>	<b>95,2</b>	<b>137,8</b>	<b>123,6</b>	<b>756</b>
2009	141,2	55	128,6	127,6	21,2	53,2	22,4	21,2	37,6	246,7	32	140,4	1027,1
2008	241,4	146,5	66,7	245,2	6,2	34,7	13,2	6,6	56,8	74,2	427,7	316,6	1635,8
2007	388	13,9	45,2	97,4	121,8	13	9,4	5,8	14,5	218,7	191,4	115,6	1234,7
2006	119	67,2	74,4	69,8	21	27,4	7,8	47,9	31,9	124,6	211,2	51,4	853,6

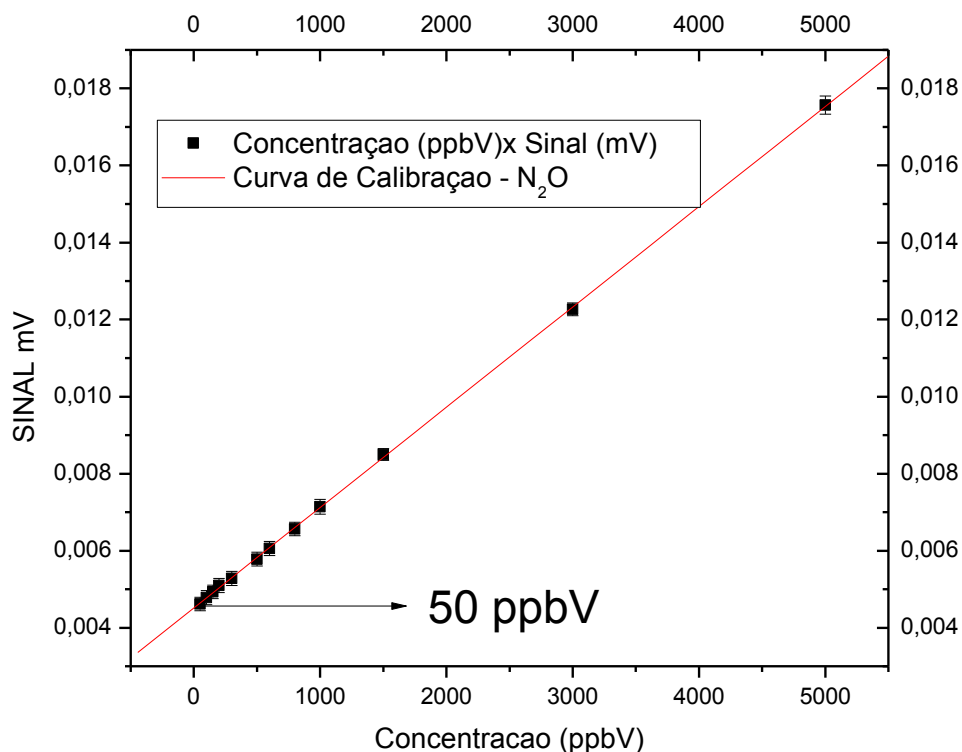
Observamos que em 2010 o maior índice precipitado de chuva foi em novembro, no entanto, nossas medidas foram realizadas antes que tais níveis fossem alcançados, lembrando que em julho e novembro as medidas foram realizadas após um período de chuva, onde se precipitou 17 mm e 54 mm. Podemos também mediante os dados da tabela acima ressaltar que 2010 foi o ano que menos choveu dentre os demais (2006, 2007, 2008 e 2009) e que 2008 foi o recordista em chuva alcançando a marca de 1635,8 mm anual.

Portanto, os resultados das concentrações das amostras gasosas coletadas no Campus e os procedimentos adotados no laboratório da física (LCFIS - UENF) estão descritos no próximo capítulo.

## 6. Resultados e Discussões

O primeiro procedimento antes de efetuar as medidas das amostras coletadas no campus, foi fazer a calibração do sistema fotoacústico para determinar o limite de detecção da concentração de  $N_2O$ . No entanto, essa etapa não precisou ser desenvolvida para determinar a concentração de  $CO_2$ , uma vez que o URAS fornece diretamente o valor da concentração dessa espécie química, quando conhecida. Esse processo de calibração foi realizado tomando como amostra uma bala de gás de  $N_2O$  pura concentrada em 5 ppmV e outra bala contendo  $N_2$  sintético puro ambas certificadas e fornecidas pela Empresa White Martins.

Por meio de fluxômetros e válvulas deixava-se circular pelas linhas do espectrômetro fotoacústico o gás contido na bala de  $N_2O$  até alcançar a célula diferencial em um fluxo de 0,6 litro / hora. No primeiro momento, o sinal obtido pelo *lock in* foi referente à concentração de 5 ppmV. Em seguida, diminuía-se o fluxo de  $N_2O$  e aumentava o de  $N_2$  na razão de 0,12 litro / hora, permitindo passar pela célula fotoacústica, tanto o gás da bala de  $N_2O$ , quanto o gás de arraste da bala de  $N_2$ . Dessa forma, conseguimos obter os sinais em mV referentes as concentrações de  $N_2O$  e por conseguinte plotar a curva e calibração do sinal fotoacústico pela concentração. A figura 23 demonstra o gráfico referente ao Sinal fotoacústico (mV) x concentração (ppmV) de  $N_2O$  obtidos no processo de calibração do sistema para uma temperatura de  $-14,22\text{ }^\circ\text{C}$ , uma vez que essa forneceu o melhor sinal no *lock in* de 0,016 mV:

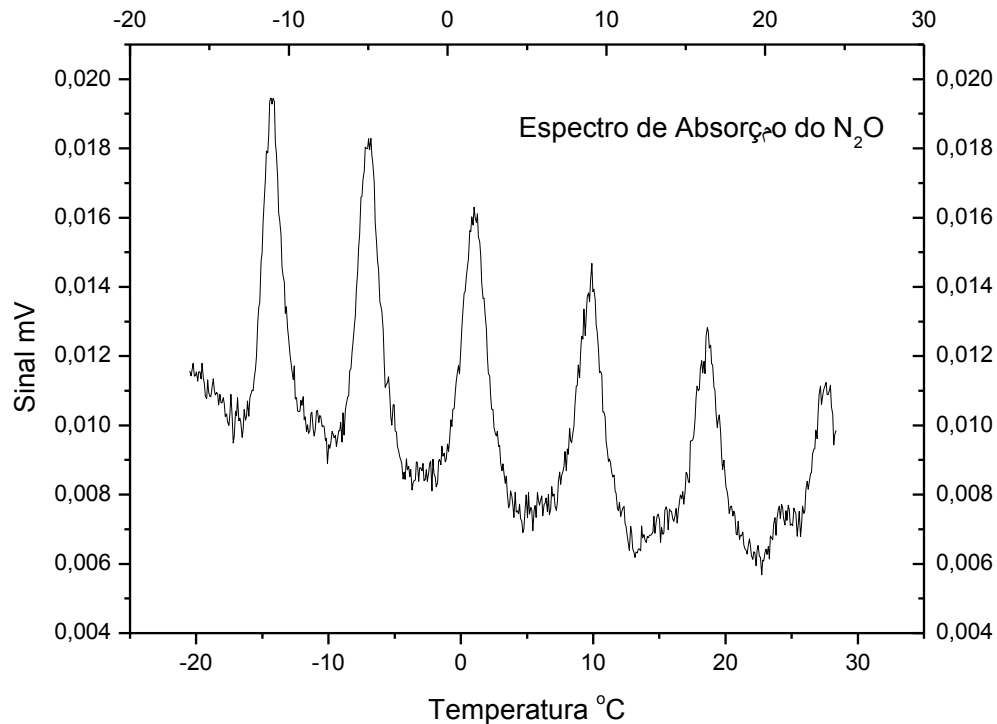


**Figura 23: Gráfico da Curva de Calibração do N<sub>2</sub>O.**

Foi possível determinar a sua sensibilidade na faixa de 50 ppbV, como está indicado no gráfico acima. Esse sinal representa o fluxo total de 2,39 litros / hora N<sub>2</sub> e 0,024 litro / hora de N<sub>2</sub>O dentro da célula fotoacústica. A partir desse momento efetuamos medidas utilizando uma bala de N<sub>2</sub>O pura e certificada pela empresa White Martins na concentração de 5 ppmV, a fim de obter o espectro de absorção desse gás.

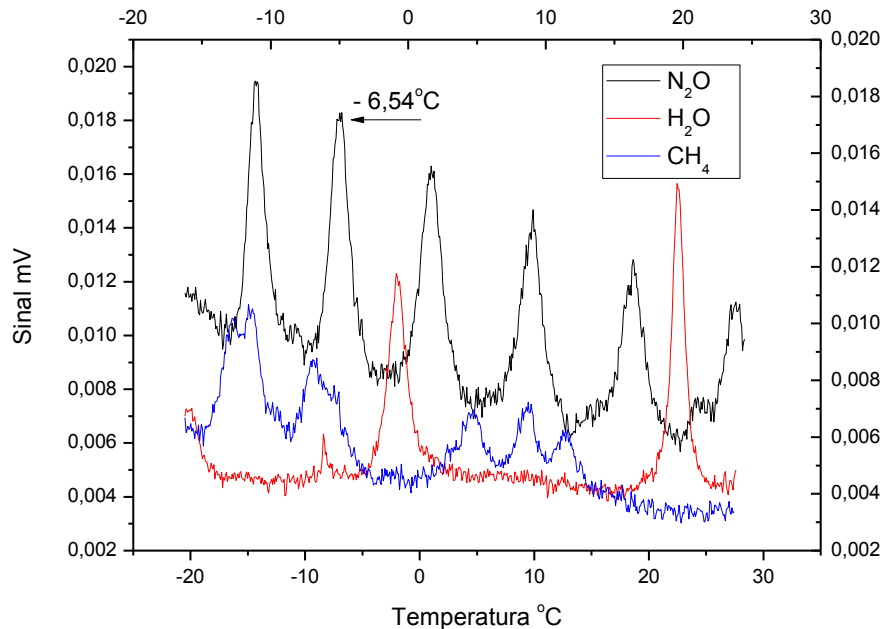
O procedimento adotado para obter o espectro de absorção do N<sub>2</sub>O teve que ser efetuado em etapas distintas. A primeira foi deixar passar pela célula diferencial o gás pressurizado da bala de N<sub>2</sub>O a 5 ppmV, em uma vazão de 1 litro / hora, por cerca de 20 minutos. Uma vez que, a célula fotoacústica estava saturada de N<sub>2</sub>O, fizemos o controlador de temperatura variar a temperatura do laser, através de um dispositivo chamado *peltier* que fica dentro de laser, de -20 °C a +30 °C, a fim de efetuar uma varredura dos comprimentos de onda do laser de

cascata quântica, utilizado dentro da faixa espectral de 7685 nm a 7695 nm. Portanto, conseguimos obter o seguinte espectro conforme a figura 24:



**Figura 24: Espectro de Absorção do N<sub>2</sub>O.**

Tivemos o cuidado de analisar o espectro de outras duas espécies químicas importantes o metano (CH<sub>4</sub>) e a molécula de água (H<sub>2</sub>O), porque ambas possuem características semelhantes ao N<sub>2</sub>O, ou seja, também absorvem na faixa espectral do infravermelho próximo. Portanto, foi feito um processo semelhante à diluição do gás N<sub>2</sub>O para essas duas moléculas, isso permitiu obter o espectro de absorção da água e do metano para o mesmo intervalo de temperatura que foi feito para o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) de (– 20 a 30) °C, como foi representado na figura 25. Os três espectros de absorção (água – H<sub>2</sub>O, metano – CH<sub>4</sub> e óxido nitroso – N<sub>2</sub>O), foram plotados juntos no gráfico representado na figura 25:



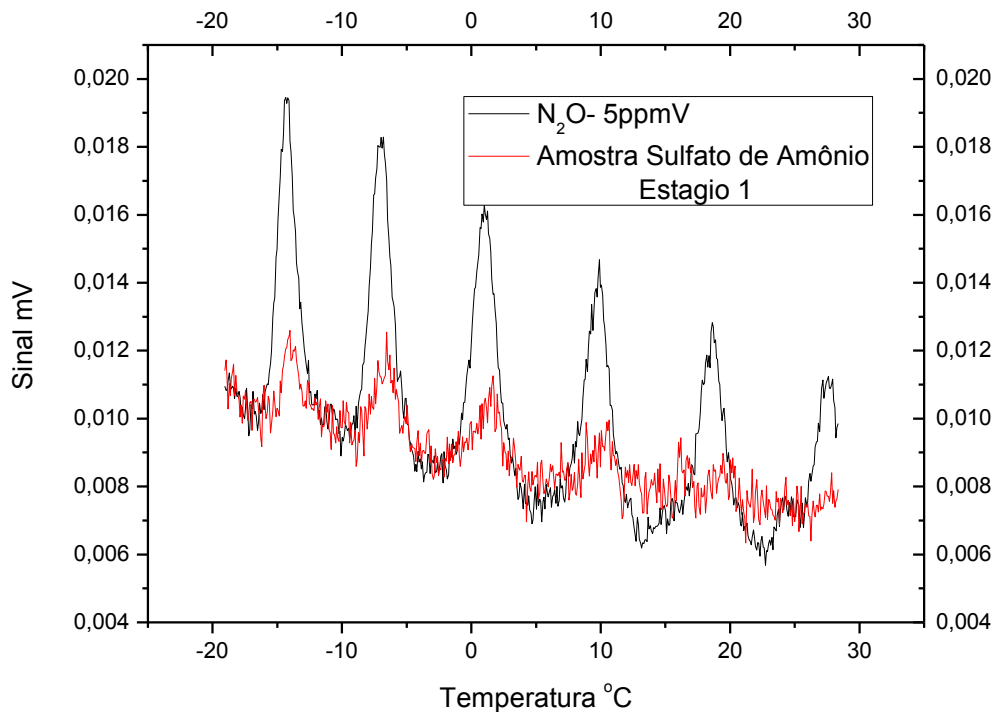
**Figura 25: Espectros de Absorção do N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> e da H<sub>2</sub>O.**

Por meio desse gráfico, observamos que a potência do laser diminui com o aumento da temperatura e por essa razão não poderíamos escolher uma temperatura alta (próximo a ambiente), porque não tínhamos certeza da concentração que mediríamos. A partir da análise desse gráfico observamos que poderíamos escolher e programar no controlador de temperatura, o valor de **- 6,54 °C**, porque representa uns dos picos máximos de absorção do N<sub>2</sub>O e não tem superposição das moléculas de H<sub>2</sub>O e o sinal da concentração de CH<sub>4</sub> era muito baixo para essa temperatura, ou seja, menor que 50 ppbV.

Contudo, outras providências foram tomadas para evitar que houvesse qualquer interferência de água dentro da célula fotoacústica mesmo sabendo que não houve absorção na temperatura considerada. Essas medidas consistiram na adição de dois filtros químicos de CaCl<sub>2</sub> (Cloreto de Cálcio) e um de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na saída da bomba Avocs, antes que as amostras fossem analisadas no URAS e no espectrômetro fotoacústico.

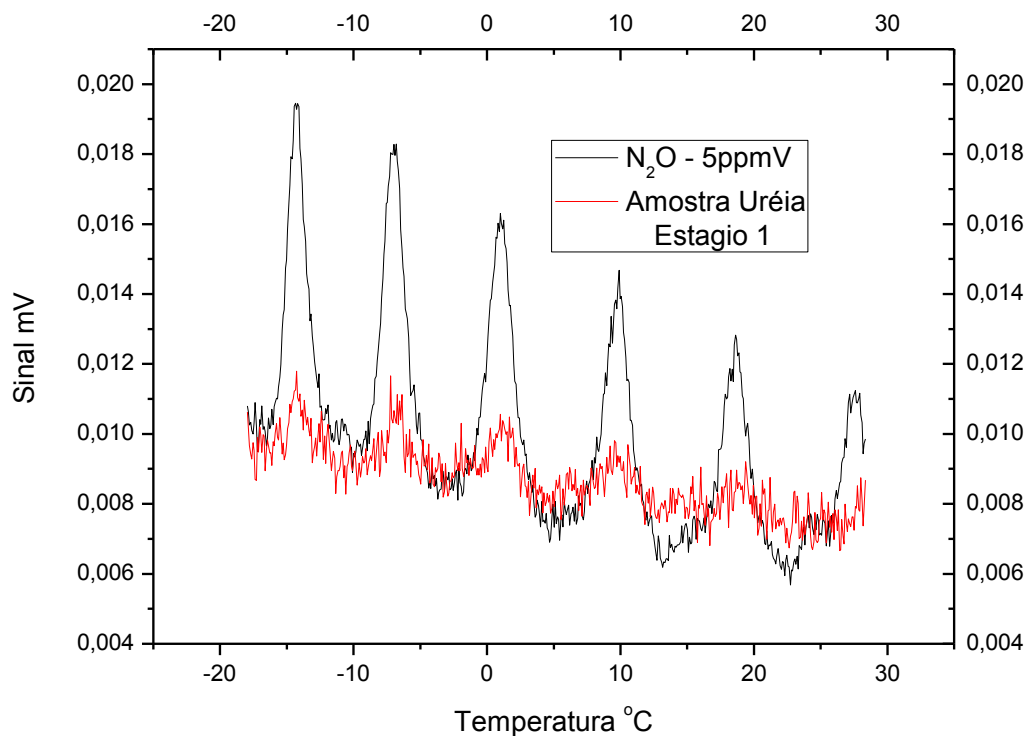
## 6.1 Resultados e Discussões do Estágio 1

As figuras 26 e 27 representam os espectros de absorção do óxido nitroso –  $N_2O$  da amostra padrão de 5 ppmV e da amostra coletada de Sulfato de Amônio – coletada no segundo dia na parte da manhã, além dos espectros de absorção do óxido nitroso –  $N_2O$  da amostra padrão de 5 ppmV e da amostra de Uréia – coletada no terceiro dia na parte da tarde. Esses dois gráficos permitem concluir que as amostras medidas no espectrômetro fotoacústico realmente são de  $N_2O$  (óxido nitroso), porque seus respectivos espectros de absorção coincidem com o do  $N_2O$  medido diretamente da bala (5 ppmV) certificada pela White Martins.



**Figura 26: Espectros de absorção do óxido nitroso –  $N_2O$  da bala de 5 ppmV e de uma amostra de Sulfato de Amônio no Estágio 1.**





**Figura 27: Espectros de absorção do óxido nitroso – N<sub>2</sub>O da bala de 5ppmV e de uma amostra de Uréia no Estágio 1.**

Após efetuar uma série de procedimentos, foi possível quantificar as concentrações de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> das amostras coletadas no Campus Dr. Leonel Miranda - UFRRJ no Estágio 1. Portanto, obtivemos os seguintes resultados nessa primeira etapa e estes estão expressos nas tabelas 6 e 7 a seguir:

Tabela 6: Concentração de N<sub>2</sub>O dos quatro dias de experimento do Estágio 1.

Amostras	1º DIA		2º DIA	
	Manha	Tarde	Manha	Tarde
Sulfato	612 – 580 (sem adubo)	1031 -1250	402 – 443	970 – 952
Testemunha	455 – 479	482 – 390	425 – 434	467 – 461
Uréia	482 – 488 (sem adubo)	1064 – 1085	479 – 443	843 – 867
Amostras	3º DIA		4º DIA	
	Manha	Tarde	Manha	Tarde
Sulfato	449 – 443	658 – 694	485 – 464	518 – 524
Testemunha	464 – 464	494 – 467	449 – 470	397 – 395
Uréia	470 – 452	579 – 634	473 – 473	488 – 512

Com os resultados das concentrações de N<sub>2</sub>O obtidos nos quatro dias de experimento foi possível perceber que as regiões adubadas apresentaram uma maior emissão desse gás, e uma conseqüente diminuição no decorrer dos dias, devido à diminuição das atividades bacterianas presentes nos solos. A sub área testemunha manteve um intervalo entre (350 a 490) ppbV, enquanto a sub área com sulfato de amônio apresentou 1500 ppbV e uréia 1485 ppbV em concentração, devido as emissões.

Tabela 7: Concentração de CO<sub>2</sub> dos quatro dias de experimento do Estágio 1.

Amostras	1º DIA		2º DIA	
	Manha	Tarde	Manha	Tarde
Sulfato de Amônio	700 – 1700 (sem adubo)	800 – 900	800 – 1800	500 – 900
Testemunha	800 – 700	700 – 800	500 – 500	700 – 800
Uréia	800 – 1600 (sem adubo)	700 – 1700	1000 – 1400	600 – 800
Amostras	3º DIA		4º DIA	
	Manha	Tarde	Manha	Tarde
Sulfato de Amônio	700 – 1000	600 – 600	600 – 500	800 – 700
Testemunha	600 – 600	600 – 500	600 – 600	500 – 500
Uréia	700 – 1000	700 – 1100	800 – 700	600 – 700

As concentrações de CO<sub>2</sub> também foram maiores para as regiões adubadas em que as sub áreas adubadas com sulfato de amônio variou de 700 a 1700 ppmV e a uréia de 600 a 1600 ppmV. Assim como o N<sub>2</sub>O foi possível perceber um decréscimo no decorrer dos dias dessas concentrações.

## 6.2 Resultados e Discussões do Estágio 2

As figuras 28 e 29 representam os gráficos referentes aos espectros de absorção de  $N_2O$  da amostra padrão de 5 ppmV e das amostras de uréia e sulfato de amônio coletadas no Estágio 2, pode-se observar as mesmas correspondências do espectro de absorção da amostra  $N_2O$  contida na bala de 5 ppmV. Esses gráficos estão em consonância com os das amostras do Estágio 1:

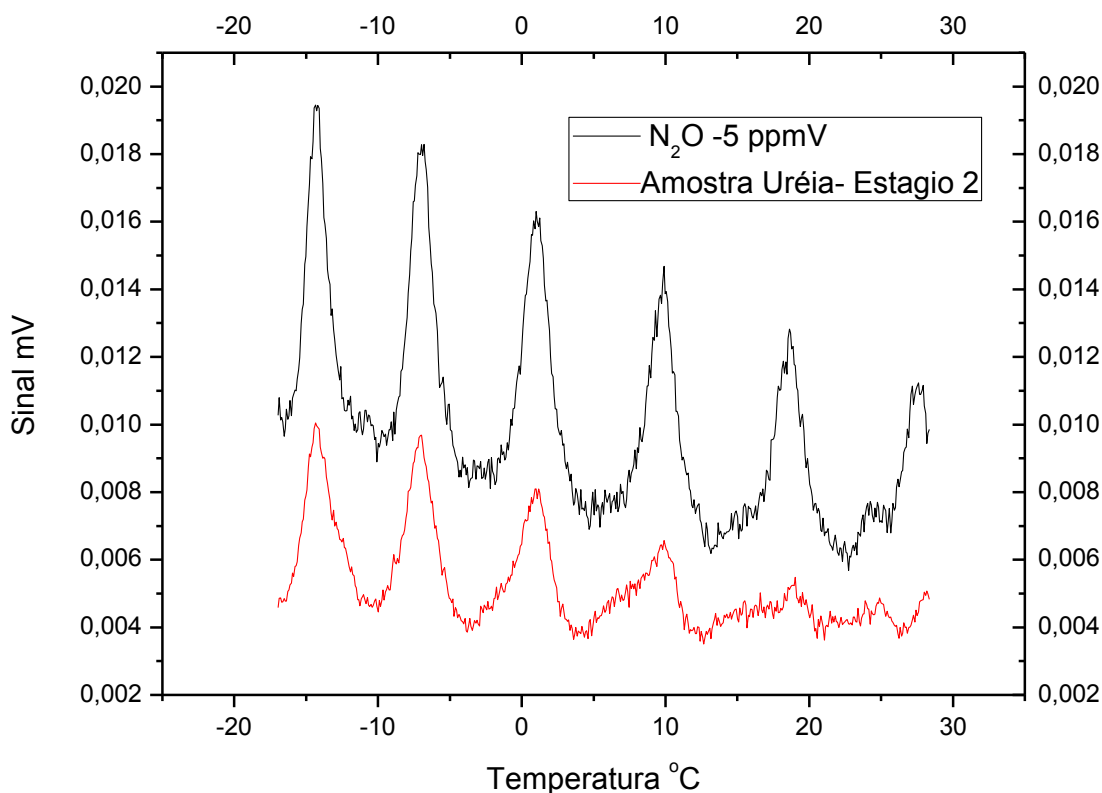
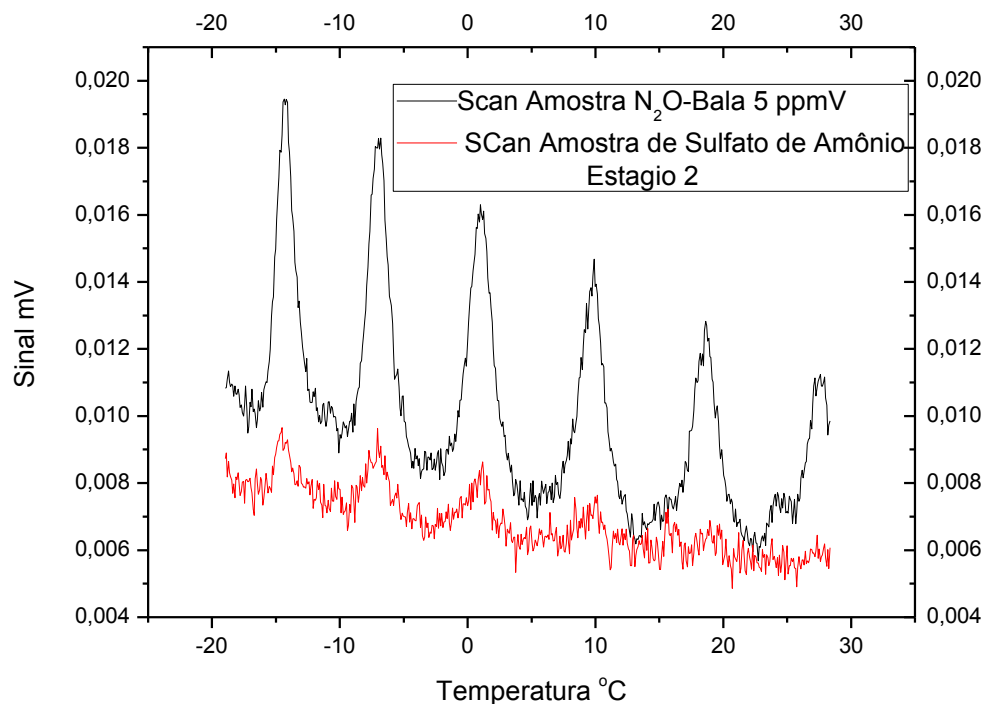


Figura 28: Espectro de Absorção da Amostra de Uréia do Estágio 2.



**Figura 29: Espectro de Absorção da Amostra de Sulfato de Amônio do Estágio 2**

Portanto, foi possível quantificar, assim como no Estágio 1, as concentrações de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> das amostras coletadas no Campus Dr. Leonel Miranda – UFRRJ desse Estágio 2 e os resultados estão expressos nas tabelas 8 e 9, respectivamente:

Tabela 8: Concentração de N<sub>2</sub>O do Estágio 2.

<b>Concentração N<sub>2</sub>O (ppbV)</b>						
<b>Amostra</b>	<b>DIA 08-11-2010</b>		<b>DIA 09-11-2010</b>		<b>DIA 10-11-2010</b>	
	<b>Manhã</b>	<b>Tarde</b>	<b>Manhã</b>	<b>Tarde</b>	<b>Manhã</b>	<b>Tarde</b>
<b>Testemunha</b>	<b>84,38</b>	<b>103,3</b>	<b>263,86</b>	<b>285,54</b>	<b>292,77</b>	<b>321,67</b>
<b>Sulfato de Amônio</b>	<b>751,17</b>	<b>2066,5</b>	<b>522,39</b>	<b>529,85</b>	<b>388,06</b>	<b>555</b>
<b>Uréia</b>	<b>1041,98</b>	<b>1110,69</b>	<b>507,46</b>	<b>653,73</b>	<b>384,32</b>	<b>477,61</b>
<b>Concentração Ar 380,35 (ppbV)</b>						

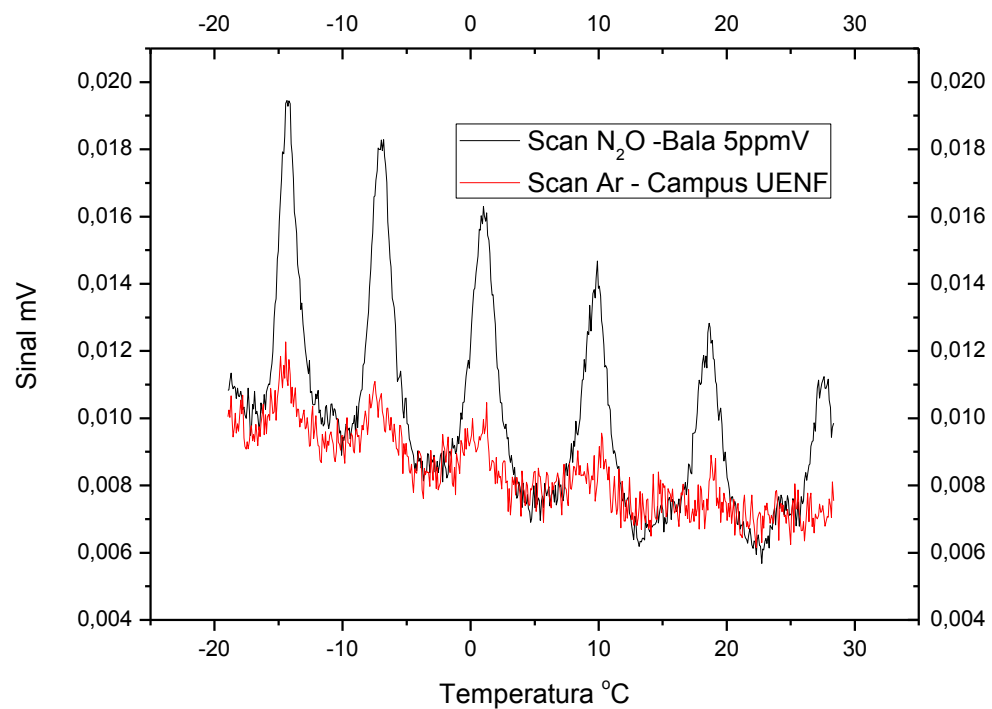
Tabela 9: Concentração de CO<sub>2</sub> (ppmV)

<b>Concentração C<sub>2</sub>O (ppmV)</b>						
<b>Amostra</b>	<b>DIA 08-11-2010</b>		<b>DIA 09-11-2010</b>		<b>DIA 10-11-2010</b>	
	<b>Manhã</b>	<b>Tarde</b>	<b>Manhã</b>	<b>Tarde</b>	<b>Manhã</b>	<b>Tarde</b>
<b>Testemunha</b>	<b>1000</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>1000</b>	<b>1100</b>	<b>800</b>
<b>Sulfato de Amônio</b>	<b>1200</b>	<b>2100</b>	<b>1200</b>	<b>1300</b>	<b>1900</b>	<b>700</b>
<b>Uréia</b>	<b>3900</b>	<b>9700</b>	<b>3300</b>	<b>3500</b>	<b>2300</b>	<b>900</b>
<b>Medidas com Adubo</b>						
<b>Concentração Ar (Campos)</b>						
<b>600 ppmV</b>						

No Estágio 2, é notório perceber uma maior concentração dessas espécies químicas tanto de N<sub>2</sub>O, quanto de CO<sub>2</sub>, uma vez que a umidade e a temperatura nos solos foram fatores preponderantes na variação das concentrações dessas espécies químicas. Sendo assim, tivemos uma maior emissão no período da tarde alcançando (2066 e 1110) ppbV de N<sub>2</sub>O e (2100 e 9700) ppmV de CO<sub>2</sub>, para sulfato de amônio e uréia, respectivamente. Observamos que as emissões

referente à sub área testemunha foi de 321 ppbV de  $N_2O$  e 1000 ppmV de  $CO_2$ , no máximo.

A figura 30 representa o espectro de absorção da amostra de Ar coletada no Campus Universitário da UENF, próximo ao laboratório LCFIS, no período da tarde entre as 15 h e às 15h e 15 min. Podemos concluir, que esse gráfico, também como as amostras acima descritas representa e coincide com o Espectro de absorção da amostra padrão de  $N_2O$  a 5 ppmV, caracterizando a veracidade e coerência das medidas realizadas no decorrer desse trabalho.



**Figura 30: Espectro de Absorção da Amostra de Ar do Campus Universitário da UENF.**

## 7. Conclusões

Esse trabalho faz menção a solo cultivado com cana-de-açúcar. Esta por sua vez é a segunda maior fonte de energia renovável do Brasil com 12,6% de participação na matriz energética atual, onde dos 6 milhões de hectares plantados, cerca de 85% da cana-de-açúcar produzida no Brasil está na Região Centro-Sul (concentrada em São Paulo, com 60% da produção) e os 15% restantes na região Norte-Nordeste. Por exemplo, na safra de 2004 foram para o processo de moagem, aproximadamente, 380 milhões de toneladas de cana e 48 % desse total destinados a produção de álcool, gerando 15, 2 bilhões de litros de ETANOL e 4 GWh de energia elétrica durante a safra, equivalente a 3 % da geração anual de energia produzida no Brasil .

A metodologia desenvolvida nesse estudo mostrou-se eficiente para efetuar as capturas das amostras gasosas com a utilização do método de cúpula estática e todo aparato experimental do Laboratório de Ciências Físicas – LCFIS, porque permitiu determinar as concentrações das espécies químicas de  $N_2O$  e  $CO_2$ , nos dois estágios em dois níveis de traço diferentes: ppmV -  $CO_2$  e ppbV –  $N_2O$ .

Além disso, foi possível observar as variações dessas concentrações nas distintas sub áreas Adubadas (Uréia e Sulfato de Amônio) e Não Adubadas (Testemunhas), onde percebemos que as sub áreas adubadas tiveram concentrações de  $N_2O$  em até 20 vezes maior que a sub área Testemunha, enquanto as concentrações de  $CO_2$  foram até 18 vezes maior nas sub áreas adubadas, uma vez comparada as sub áreas Testemunha. Também foi notório verificar maiores concentrações dessas espécies químicas no Estágio 2, onde ocorreu uma maior precipitação de chuva e promovendo uma atividade biológica mais intensa dos microorganismos, principalmente as bactérias, presentes nos solos.



Diariamente era feito o *scan* de algumas amostras coletadas no Campus Dr. Leonel Miranda - UFRRJ, a fim de compararmos com o espectro de absorção do N<sub>2</sub>O de uma amostra padrão concentrada a 5 ppmV desse mesmo gás, fornecida pela empresa White Martins. Com isso, foi possível constatar a equivalência entre os espectros de absorção das amostras analisadas e da que obtivemos a efetuarmos a mesma medida com a amostra padrão.

Portanto, é fundamental ressaltar a importância do emprego de fertilizantes nitrogenados na agropecuária em nosso país, pois o Brasil é um dos líderes mundial na produção de grãos (soja, milho, feijão, etc) e cana-de-açúcar (**Etanol – Bicomcombustível**) e o uso inconsciente desses produtos químicos (fertilizantes) pode ocasionar uma série de problemas ambientais: como as mudanças climáticas, devido às emissões excessivas de gases de efeito estufa (N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) na atmosfera.

## REFERÊNCIAS

Almond, D.P., Patel, P.M. *Phototherma Science and tecnics*. Ed. Chapman e Hall. London, p. 241. 1996.

Alvalá, P.C. **Observações de metano atmosférico no Brasil**. 107p. (INPE-5969-TDI/573). Tese (Doutoramento em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1995.

Anda- Associação Nacional para Difusão de Adubos. (ANDA) **Anuário estatístico do setor de fertilizantes, 1986-1997**: manual de referência. São Paulo, 1997.

Anda- Associação Nacional para Difusão de fertilizantes. (ANDA) **Evolução do consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil, no período de 1996-2001**, Disponível em: <<http://www.anda.org.br>>. Acesso em: 23 dez. 2001.

Baird, Colin: Química Ambiental/ Colin Baird; trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera-2ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002, CDU 54/549: 574.2/9.

Baptista Filho, Milton: Aplicação da técnica Fotoacústica utilizando o Laser de Cascata Quântica ao estudo da incorporação de traços de Amônia em Zeólitas natural. Dissertação de Mestrado (Curso de Ciências Naturais), CCT-UENF, 2007.

Bell, A. G. Resonat Photoacoustic Spectroscopy. Top. Curr. Chem. 111, 1 – 32 1980.

Biologia e Mudanças Climáticas no Brasil. Organizado por Marcos Silveira Buckeridge- São Carlos: Rima Editora, 2008. 316p. ISBN- 9978-85-7656-143-9.

Capasso, F., Gmachl, C., Sivco, D. L., Cho, A. Y. *Recent Progress in quantum cascade lasers and aplications*. Reports on Progress in Physics, 64: [1533-1601. 2001.

Cetesb: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/propriedades.asp>

Cox, P. M., BETTS, R. A., JONES, C. D., APALL, S. A., TOTTERDELL, I. J., *Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. Nature.* 408: 184-187.2000.

Christensen, S.; Nitrous oxide emission from a soil permanent grass: Seasonal and diurnal fluctuation as influenced by manuring and fertilization, **Soil Biology Biochemistry**, v.15, p.531-536, 1983.

[Claire Gmachl](#), [Alexey Belyanin](#), [Deborah L. Sivco](#), [Vitaly Kocharovskiy](#), [Milton L. Peabody](#), [Nina Owschimikow](#), [A. Michael Sergent](#), [Federico Capasso](#), and [Alfred Y. Cho](#) : *Recent developments in quantum cascade lasers* 2008.

Conab- Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Estimativa da Safra de 2002**, Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>, Acesso em: 23 mar. 2002.

Crutzen, P. J., MOISIER, A. R., SMITH, K. A., and WINIWARTER, W. "N<sub>2</sub>O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. Received: 28 June 2007 – Accepted: 19 July 2007- Published: 1 August 2007 in Atmos. Chem. Phys. Discuss., 7, 11191-11205. 2007.

Da Silva M. Gomes, Oliveira J. G., Vitoria, A. P., Corrêa S. F., Pereira, M. G., Campostrini, E., Santos, E. O., Cavalli A and Vargas, H. *Correlation between ethylene emission and skin colour during papaya (Carica papaya L.) fruit ripening J. Phys. IV 125: 877-879. 2005.*

EPA- *United State Environmental Protection Agency.* Inventory greenhouse gas sinks. <http://www.epa.gov>

Est, *Feature article*, "Kioto Protocol Carbon Targets Could be met with Forest credits", March 1, 1998/ Vol. 32 Issue 5, pp. 125A- 126A.

Galloway, J. N., COWLING, E.B. *Reactive nitrogen and the world: 200 years of change*. *Ambio* 31: 64-71. 2002.

Gonçalves, C. E. A. Estudo da produção de óxido nitroso em cultivo de feijão (*phaseolus vulgaris*) / C. E. A. Gonçalves. – São José dos Campos: INPE, 2002. 89p. – (INPE-12142-TDI/968).

Graedel, T.E., ALLENBY, B. R., “*Industrial Ecology*”, Prentice Hall, 1995.

Groot, T. T. *Trace gas exchange by rice, soil and pers. A study based on laser photoacoustic detections. Thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen, The Netherlands*, p. 147. 2001.

Hans, J. Hellebrand, Volkhard Scholz, Jurguen Kern: *Fertiliser induced nitrous oxide emissions during energy crop cultivation on loamy sand soils. Atmospheric*

Harren, F., Reuss, J. *Photoacoustic Spectroscopy. In: G. L. Trogg (ed.) Encyclopedia of Applied Physics*, v 19, VCH, Weinheim, p. 423-435. 1997.

Hartmann, D.L., *Global Physical Climatology. Academic Press*, 1994. 411p.

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

IPCC 1995. *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*.

*Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [Houghton, J. T.; Meira Filho, L. G.; CALLANDER, B. A.; Harris, N.; Kattenberg, A.; Maskell, K. (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1996. 572p.*

IPCC 2001- Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental on

Climate Change 2001: The Scientific Basis. Cambridge University Press 2001. 881 p.

*IPCC 2007- Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Scientific Basis – Summary for Policymakers.* Disponível em <http://www.ipcc.ch/SPM2feb07.pdf.2007>

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

Kreuzer, L. B., Kenyon, N.P and Patel, C. K. N. *Air pollution: Sensitive detection on ten pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers.* Science 177, 347-349. 1972.

Kroeze C., Mosier A.; Bouwman, L.; Closing the global N<sub>2</sub>O budget: A retrospective analysis 1500-1994. **Global Biogeochemical Cycles**, v.13, p.1-8, 1999.

Kruijt, B., ELBERS, J. A., RANDOW, C. von. ARAÚJO, A. C., OLIVEIRA, P. J., CULF, A., MANZI, A. O., NOBRE, A.D., KABAT, P., MOORS, E. J. *The robustness in eddy correlation fluxes for Amazon rainforest conditions.* Ecol. Appl. 14 (4). 2004.

**Lei Federal N° 6.938, de 31 de agosto de 1981:** “Da Política Nacional do Meio Ambiente”, Artigo 1° - Esta Lei, com fundamento no artigo 8°, item XVII, alíneas "c", "h" e "i", da Constituição Federal, estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismo de formulação e a aplicação, constitui o Sistema Nacional do Meio Ambiente e institui o Cadastro Técnico Federal de Atividades e Instrumentos de Defesa Ambiental.

Ling, J. T., “*An Action Plan to Achieve Sustainable development and Growth*”, *Vital Speeches of the Day, January 1<sup>st</sup>, 1996.*

Louise Barton, Ralf Kiese, David Gatter, Klaus Batterbach-Bahl, Renee Buck, Christoph and Daniel V. Murphy: *Nitrous oxide emissions from a cropped soil in a semi-arid climate. Global Change Biology (2008) 14,177-192, doi:10.1111/j.1365-2486.2007.01474.x*

Machida T.; Nakazawa, T.; Fujii, Y.; Aoki, S.; Watanabe, O. "Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years". **Geophysical Research Letters**. v.22, n.21, p.2921-2924, 1995.

Mano, Eloísa Biasotto, Meio Ambiente, poluição e reciclagem/ Eloísa Biasotto Mano, Élen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, Cláudia Maria Chagas Bonelli. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2005.

Marengo, J. A., Mudanças climáticas globais e regionais: Avaliação do clima atual do Brasil e projeções de cenários climáticos do futuro. Revista Brasileira de Meteorologia. São Paulo, v. 16: 1-18. 2002.

Marinho, E.V.A. **Medidas de óxido nítrico em ecossistemas naturais do Brasil**. São Paulo 114p. Tese de Doutorado (Departamento de Geofísica) - Universidade de São Paulo, 1993.

Markhan, A., "The brief history of pollution". Earth scan Publication Ltd., London, p. 162. 1994.

Matson, P.A.; Billow, C.; Hall, S. Fertilization practices and soil variations control nitrogen oxide emissions from tropical sugar cane, **Journal of Geophysical Research**, v.101, n.D13, p. 18533-18545, 1996.

Miklós, A., Hess, P., Bozoki, Zoltan. *Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology*. Review of Scientific Instrument 72: 1937-1955. 2001.

Moreira, J.R., GOLDEMBERG, J. "O Programa do Alcool", USP/IEE, 1998.

OMM- *Organización Meteorológica Mundial, División de Investigación sobre el medio ambiente atmosférico, Departamento de investigación, Ginebra. Tiempo-Clima-Agua, n°5, 23 de noviembre de 2009. Sitio Web: [www.wmo.int/gaw/](http://www.wmo.int/gaw/) . Correo Electrónico: [AREO-MAIL@wmo.int](mailto:AREO-MAIL@wmo.int).*

Ometto, J. P. H. B., NOBRE, A., ROCHA, H. R., ARTAXO, P., MARTINELLI, L. A., *Amazonia and de modern carbon-cicle: lessons learned. Oceanologia, 143(4), p. 483-500. 2005*

Phillip F. Schewe e Ben Stein: “Boletim de Notícias da Física do Instituto Americano de Física”, número 818, de 5 de abril de 2007.

Robert F. Curl, Federico Capasso, Claire Gmachl, Anatoliy A. Kosterev, Barry McManus, Rafał Lewicki, Michael Pusharsky, Gerard Wysocki, Frank K. Tittel. Quantum cascade lasers in chemical physics. Received 22 December 2009. In final form 29 December 2009. Available online 4 January 2010

Sabine, C. L., FEELY, R. A., GRUBER, N., KEY, R. M., LEE, K., BULISTER, L. L., et al. *The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>, Science, 305, 367-371. 2004.*

Sarmiento, J. L., GRUBER, N., *Ocean Biogeochemical Dinamics. Princeton Univ. Press, Princeton, p 526. 2006.*

Schlesinger, W. H. *Biogeochemistry: an analysis of global change. San Diego: Academic Press, p 588. 1997.*

*Scientific American* Brasil 2009: A próxima geração de biocombustíveis. Biotecnologia-Energia. p.62 a 75. [www.sciam.com.br](http://www.sciam.com.br)

Schultz, M. G., et al. (2003), Air pollution and climate-forcing impacts of a Global hydrogen economy, *Science, 302, 624 – 627.*

Sposito, G. *The chemistry of soils.* New York, Oxford University Press, 2008. 330p.

Tromp, T. K., et al. (2003), Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere, *Science*, 300, 1740-1742.

Vitousek, P. M., MOONEY, H. A., LUBCHENCO, J., MELILLO, J. L. *Human domination of Earth's ecosystems*. *Science*, 277: 494-499. 1997.

Wigley, T. M. L., SMITH, R. L., SANTER, B. D., "Antropogenic influence on the euto correlation atructure of hemispheric – mean temperatures", *Scienc*, 27 November, Vol. 282, pp. 1676-1679, 1998.