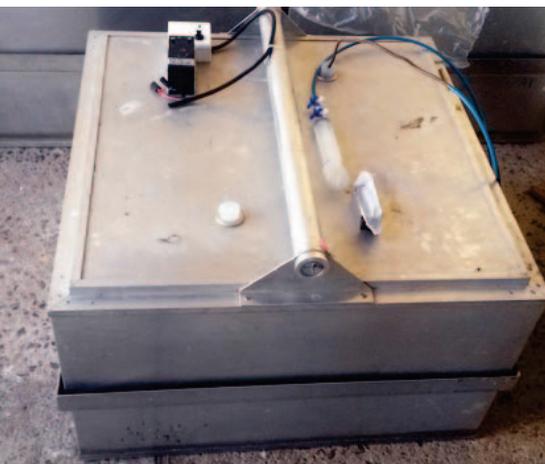


Protocolo para medições de fluxos de gases de efeito estufa em sistemas aeróbicos e alagados de produção de grãos – Rede Fluxus



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agrobiologia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 306

Protocolo para medições de fluxos de gases de efeito estufa em sistemas aeróbicos e alagados de produção de grãos – Rede Fluxus

*Bruno José Rodrigues Alves
Walkyria Bueno Scivittaro
Claudia Pozzi Jantalia
Rogério Oliveira de Sousa
Cimélio Bayer
Renato de Aragão Ribeiro Rodrigues
Robert Michael Boddey
Segundo Urquiaga
Beata Eموke Madari*

Embrapa Agrobiologia
Seropédica, RJ
2017

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agrobiologia

BR 465, km 7, CEP 23.891-000, Seropédica, RJ

Caixa Postal 74505

Fone: (21) 3441-1500

Fax: (21) 2682-1230

Home page: www.embrapa.br/agrobiologia

Comitê de Publicações

Presidente: Bruno José Rodrigues Alves

Secretária-Executivo: Carmelita do Espírito Santo

Membros: Ednaldo da Silva Araújo, Janaina Ribeiro Costa Rouws,

Luc Felicianus Marie Rouws, Luis Cláudio Marques de Oliveira,

Luiz Fernando Duarte de Moraes, Marcia Reed Rodrigues Coelho,

Maria Elizabeth Fernandes Correia, Nátia Élen Auras

Supervisora editorial: Maria Elizabeth Fernandes Correia

Normalização bibliográfica: Carmelita do Espírito Santo

Tratamento de ilustrações: Maria Christine Saraiva Barbosa

Editoração eletrônica: Maria Christine Saraiva Barbosa

Fotos da capa: Bruno José Rodrigues Alves

1ª edição

1ª impressão (2017): 50 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Embrapa Agrobiologia

PROTÓCOLO para medições de fluxos de gases de efeito estufa em sistemas aeróbicos e alagados de produção de grãos – Rede Fluxus. Bruno José Rodrigues Alves et al. — Seropédica : Embrapa Agrobiologia, 2017.

55 p.; (Embrapa Agrobiologia. Documentos 306).

ISSN: 1517-8498.

1. Gases de Efeito Estufa. 2. Coleta. 3. Equipamentos. 4. Transporte. 5. Armazenamento. 6. Cromatografia. 7. Rede de Pesquisa. I. Alves, Bruno José Rodrigues. II. Scivittaro, Walkyria Bueno. III. Jantália, Claudia Pozzi. IV. Sousa, Rogério Oliveira de. V. Bayer, Cimélio. VI. Rodrigues, Renato de Aragão Ribeiro. VII. Boddey, Robert Michael. VIII. Urquiaga, S. IX. Madari, Beata Eموke. X. Embrapa Agrobiologia. XI. Série. 363.7 CDD 23.ed.

Autores

Bruno José Rodrigues Alves

Claudia Pozzi Jantalia

Robert Michael Boddey

Segundo Urquiaga

Pesquisadores da Embrapa Agrobiologia,
BR 465, Km 07, CEP 23890-000, Seropédica,
RJ. E-mails: bruno.alves@embrapa.br; claudia.
jantalia@embrapa.br; robert.boddey@embrapa.br
e segundo.urquiaga@embrapa.br

Walkyria Bueno Scivittaro

Pesquisadora da Embrapa Clima Temperado,
BR-392, Km 78, 9º Distrito, Monte Bonito,
Caixa Postal 403, CEP: 96010-971, Pelotas, RS.
E-mail: walkyria.scivittaro@embrapa.br

Rogério Oliveira de Sousa

Professor da FAEM/UFPeL, Campus Universitário
s/n, CEP 96010-610, Capão do Leão, RS.
E-mail: rosousa@ufpel.edu.br

Cimélio Bayer

Professor da UFRGS, Av. Bento Gonçalves,
7712 - CEP 91540-000, Porto Alegre, RS.
E-mail: cimelio.bayer@ufrgs.br

Renato de Aragão Ribeiro Rodrigues

Pesquisador da Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1.024, Bairro Jardim Botânico, CEP 22460-000, Rio de Janeiro, RJ.
E-mail: renato.rodrigues@embrapa.br

Beata Eموke Madari

Pesquisadora da Embrapa Arroz e Feijão, Rodovia GO-462, Km 12, Fazenda Capivara, Zona Rural, Caixa Postal 179, CEP 75375-000, Santo Antônio de Goiás, GO. E-mail: beata.madari@embrapa.br

Apresentação

As mudanças do clima tem sido o principal fenômeno ambiental em discussão por governos, empresas, ONGs e pela sociedade em geral. A severidade dos seus efeitos e sua abrangência global afeta a economia causando a perda de milhares de vidas humanas direta ou indiretamente. Os acordos internacionais visam, principalmente, à redução imediata das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEEs), com o objetivo de reduzir a médio e longo prazo os efeitos sobre o clima.

Desta forma, monitorar as emissões de GEEs de maneira criteriosa e com embasamento científico é fundamental para que as iniciativas globais de redução das emissões sejam bem sucedidas. Embora a comunidade científica já tenha validado as metodologias de avaliação das emissões, para alguns agroecossistemas são necessárias adaptações ao protocolo, como no caso das planícies inundáveis.

A publicação “Protocolo para Medições de Fluxos de Gases de Efeito Estufa em Sistemas Aeróbios e Alagados de Produção de Grãos-Rede Fluxus” apresenta uma descrição detalhada dos equipamentos e procedimentos da etapa de amostragem até a etapa de cálculo de emissões, bem como de avaliações complementares para o entendimento deste fenômeno. Este protocolo é resultado da pesquisa conduzida pela Rede Fluxus, liderada pela Embrapa, cujo objetivo

é avaliar a emissão de GEEs e balanço de carbono em sistemas de produção de grãos em quatro biomas brasileiros.

Boa leitura!

Gustavo Ribeiro Xavier

Chefe Geral da Embrapa Agrobiologia

Sumário

Introdução	9
Descrição dos Sistemas Coletores	10
Câmaras para coleta de gases em sistemas aeróbicos.....	13
Câmaras para coleta de gases em sistemas alagados	16
Câmaras para coleta de gases em cultivos de terras baixas	20
Procedimentos para coleta de amostras de ar	23
Tempo de incubação durante a coleta	25
Horário da coleta	26
Acondicionamento, transporte e armazenamento das amostras ...	27
Detalhes da coleta em sistemas alagados	29
Análise Cromatográfica	30
Cálculo dos fluxos de GEE	32
Cálculo da emissão no período de monitoramento	36
Cálculo do fator de emissão	37
Análise de variáveis complementares relacionadas às emissões de gases de efeito estufa	38
Avaliações complementares para sistemas alagados.....	39
Avaliações complementares para sistemas aeróbicos	44
Quantificação da volatilização de amônia	46
Considerações finais	50
Referências	51

Protocolo para medições de fluxos de gases de efeito estufa em sistemas aeróbicos e alagados de produção de grãos – Rede Fluxus

Bruno José Rodrigues Alves; Walkyria Bueno Scivittaro; Cláudia Pozzi Jantalia; Rogério Oliveira de Sousa; Cimélio Bayer; Renato de Aragão Ribeiro Rodrigues; Robert Michael Boddey; Segundo Urquiaga; Beata Eموke Madari

Introdução

O aumento dos gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera representa uma ameaça para a sustentabilidade da vida no planeta. A agricultura é uma atividade antrópica que muito contribui na emissão desses gases. Com vistas a entender o processo em sistemas de produção de grãos no Brasil, gerar números para avaliar o impacto dos sistemas de produção e desenvolver estratégias de mitigação, a Embrapa criou a rede de pesquisa denominada Rede Fluxus, cujo objetivo é avaliar a emissão de GEE e balanço de carbono em sistemas de produção de grãos.

A Rede tem atividades em quatro biomas brasileiros, Amazônia, Cerrados, Mata Atlântica e Pampa. Este último está localizado na região extremo Sul do Brasil, ocupando mais da metade do estado do Rio Grande do Sul, além de todo o Uruguai e cerca de um terço da Argentina.

Essa rede reúne grupos de pesquisa de diferentes unidades da Empresa e também de instituições parceiras e, portanto, foi necessário definir e padronizar protocolos de medição dos fluxos de GEEs em condições de campo e de variáveis relacionadas aos processos, particularmente aqueles envolvidos na emissão de metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O), e de variáveis auxiliares.

Este protocolo traz a descrição dos procedimentos de coleta para diferentes sistemas de produção de grãos: aeróbicos, inundados e terras baixas (áreas sujeitas ao alagamento temporário). Portanto, os aspectos específicos de cada sistema de produção serão apresentados em tópicos separados. Serão apresentados também procedimentos comuns como o armazenamento e transporte das amostras, dos cálculos e da análise de variáveis associadas aos processos de emissão de GEE do solo. No final são descritos também os procedimentos para quantificar a volatilização de amônia usando o coletor semiaberto estático. A amônia volatilizada é considerada fonte indireta de N_2O , uma vez que pode se depositar no solo ou em espelhos d'água e ser transformada biologicamente.

Descrição dos Sistemas Coletores

Para as atividades da Rede Fluxus, ficou definido que na coleta de amostras de ar para avaliação de gases de efeito estufa em cultivos para produção de grãos seria utilizado o método da câmara estática manual fechada, tanto por razões técnicas quanto financeiras e operacionais. No entanto, as dimensões e o material de construção das câmaras utilizadas para a coleta de amostras de ar liberado do solo não foram padronizados, porque a disponibilidade de material variou de acordo com a região ou a cultura a ser estudada.

Embora ainda não exista uma forma de testar se o desenho da câmara reproduz fluxos reais, os seguintes 5 critérios gerais de formato e componentes destas câmaras são considerados como os mais adequados para o bom funcionamento do sistema (ROCHETTE e ERIKSEN-HAMEL, 2008; DE KLEIN e HARVEY, 2012), e detalhes destes itens serão melhor exemplificados nos tópicos que descrevem as câmaras:

- 1) **Altura do topo:** A câmara muito alta implica em pobre mistura de ar em seu interior, e além do ambiente heterogêneo, é mais difícil conseguir um fluxo mínimo detectável sem estender demasiadamente o tempo de incubação. Por outro lado, a câmara muito baixa tem maior impacto sobre as condições

ambientais em seu interior. A inércia da temperatura, umidade e concentração de gás diminui com a redução da altura da câmara. Assim, a altura ideal da câmara deve ser aquela que permite a obtenção de um fluxo mínimo detectável (o que vai depender das condições de análise) com a mínima alteração do ambiente interno da câmara. Um indicador para expressar esta condição é a razão entre a altura da câmara e o tempo de incubação (cm h^{-1}). De acordo com a literatura, fluxos de gás que não podem ser medidos com uma câmara de 20 cm de altura em um intervalo de 30 minutos não são significativos. Tendo isso em conta, câmaras que apresentem índice de altura de pelo menos 20 cm h^{-1} são consideradas boas a excelentes.

- 2) **Dimensões da base:** Uma vez que o fluxo é proporcional à área e as chances de vazamentos aumentam com o perímetro da câmara, outro índice de qualidade pode ser estabelecido. Neste caso, a razão área (cm^2)/perímetro (cm) deve ser pelo menos igual a 6,26 cm, tendo em conta a literatura, sendo as melhores câmaras aquelas com índice pelo menos igual a 10 cm. Quanto maior a relação, menor a influência das bordas no fluxo medido.
- 3) **Inserção das paredes da base no solo:** Deve ser em média de 7 cm, dependendo da textura do solo, podendo ser um pouco menor para solos argilosos (não menos que 5 cm) e maior para solos arenosos.
- 4) **Dispositivo para tomada de ar do interior da câmara:** Para amostragem do ar interno da câmara, é recomendável que seja instalado um dispositivo que permita amostrar diferentes porções do ar no volume interno da câmara, visando uma amostra mais representativa.
- 5) **Regulador da pressão interna:** Sistema que permita aliviar a pressão interna, como um suspiro, sem ocorrer significativa mudança na concentração do gás (em inglês é denominado *vent*). Existem recomendações para as dimensões do *vent*, que variam em função da câmara e das condições ambientais. Recomenda-se consultar Hutchinson e Mosier (1981) para obter detalhes de como dimensionar o dispositivo.

É essencial que a câmara seja construída usando-se materiais inertes aos gases a serem medidos e que sejam leves, resistentes a impactos e que proporcionem pequeno aumento da temperatura em seu interior, perturbação mínima ao local de instalação e, na medida do possível, de baixo custo (COSTA et al., 2006; MINAMIKAWA et al., 2015). Em geral, o material usado na confecção e o formato da câmara estão associados ao custo e facilidade de aquisição, podendo ser funcionais e bem aceitos pela comunidade científica desde que seguidas as recomendações técnicas.

A forma e o tamanho da câmara variam com o material a ser utilizado. Assim, câmaras retangulares e quadradas são normalmente construídas em chapas de acrílico, aço galvanizado ou alumínio, enquanto que as circulares se adequam melhor ao PVC, ou mesmo, ao acrílico (MINAMIKAWA et al., 2015). O uso de câmaras maiores gera estimativas mais representativas de fluxos. Contudo, podem tornar-se limitantes quanto ao custo e operacionalidade (COSTA et al., 2006). Assim, o recomendável é que se utilizem câmaras com tamanho mínimo para fornecer medidas representativas dos fluxos em avaliação.

As câmaras estáticas mais comuns são as constituídas de duas partes, do tipo base-topo (Figura 1), sendo estas recomendadas em protocolos para medição de gases de efeito estufa.

O topo é acoplado à base, de forma a permitir vedação do sistema, somente no momento das medições de fluxos. A vedação pode ser feita com água (é necessário prevenir o molhamento do solo, evitando

Ilustração: Bruno J. R. Alves

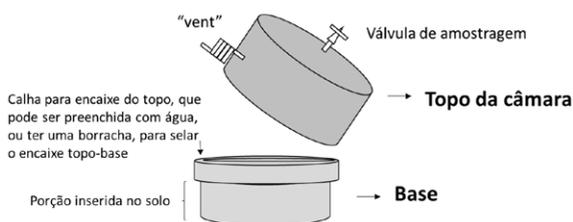


Fig. 1. Esquema da câmara estática do tipo cilíndrica, base e topo, com detalhes da válvula de amostragem para retirada das amostras de ar, e do “vent” para estabilização da pressão interna.

alterações em sua umidade atual) ou com uso de borrachas inertes para o selamento do contato base-topo. O topo deve ser isolado termicamente para evitar o aquecimento excessivo do ambiente interno da câmara (uma camada de isopor, espuma ou cortiça coberta com outra de manta asfáltica ou manta isolante aluminizada, além de tinta isolante térmica produzem bom isolamento). De qualquer forma, a utilização do *vent* (suspiro) é recomendada para impedir alterações de pressão interna por variações de temperatura, acoplamento do topo e amostragens do gás, que podem levar a sérios erros nas medições (HUTCHINSON e LIVINGSTON, 2001).

Câmaras para coleta de gases em sistemas aeróbicos

A base deve ter suas paredes inseridas no solo (Figura 2: quanto mais arenoso, mais profunda a inserção) e mantida no local durante o período de avaliação (semana, safra, ano etc.).

A base é normalmente preparada por profissional de serralheria, uma vez que requer o uso de soldas, dobras e cortes com ferramentas especiais. Deve-se atentar para que a base tenha medidas e sistema de acoplamento compatível com as medidas e formatos do topo. O uso de canaleta na base não é uma condição, pois pode-se optar por usar uma superfície plana, sendo o topo dotado de algum material, que em contato com a base permita o selamento das duas partes. É importante, no entanto, que a canaleta ou parede da base exposta à superfície não provoquem um efeito de barreira para a circulação do ar. Recomenda-se que a canaleta não ultrapasse 5 cm de altura.

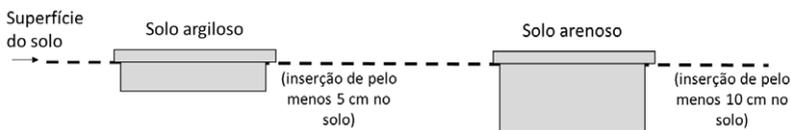


Fig. 2. Esquema da inserção das paredes da base ao solo em função da textura do solo.

Por último, o cálculo dos fluxos de gás exige o conhecimento da temperatura interna da câmara para correções de concentração do gás de interesse. A utilização de um termômetro ou mesmo de um termo-higrômetro (permite mensurar a temperatura e a umidade relativa do ar) é recomendável (Figura 5A).

Fotos: Bruno J. R. Alves

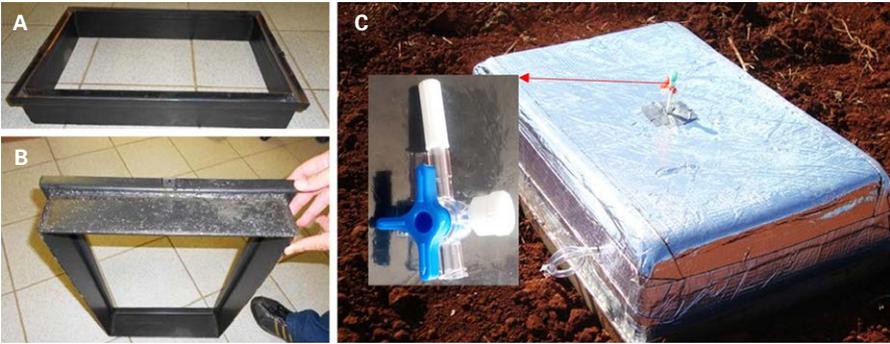


Fig. 4. Câmara estática com aproximadamente 40 cm largura x 60 cm comprimento, exibindo a calha para encaixe do topo (A), com paredes de inserção no solo de 7 cm (B), e com o topo (12 cm de altura) isolado com uma camada de espuma e outra de manta asfáltica aluminizada, com "vent" lateral (tubo de PVC com 4 mm diâmetro interno e 15 cm de comprimento) e válvula "luer-lock" (detalhe) para amostragem do ar do interior da câmara (C).

Fotos: Bruno J. R. Alves

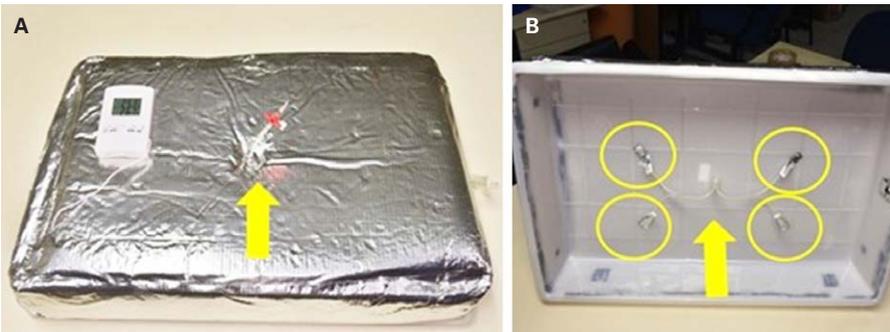


Fig. 5. Visão superior externa da câmara estática com a seta apontando o local de tomada de amostra, com a válvula "luer-lock" (A) e visão interna (B) onde se observam multiportas de coleta de ar que confluem para uma única saída.

Câmaras para coleta de gases em sistemas alagados

Em cultivos alagados, onde as plantas são mantidas no interior das câmaras, essas devem apresentar altura compatível para abrigá-las, sem as danificar durante as coletas. A maior parte do metano emitido em solos inundados cultivados com arroz ocorre pelos aerênquimas das plantas (LE MER e ROGER, 2001), o que torna indispensável incluir a planta de arroz dentro da câmara.

Assim, as câmaras destes sistemas compreendem a base, um ou mais extensores e topo, estabelecendo um sistema coletor hermético (Figura 6), que é uma adaptação do sistema proposto por Mosier et al. (1998).

Ilustração: Thiago Verneti da Silva

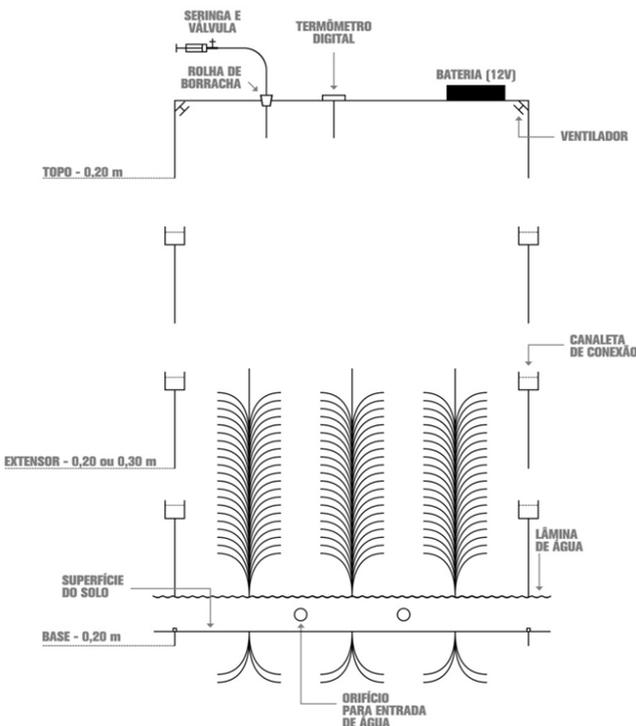


Fig. 6. Representação de câmara estática fechada, base, extensor e topo, com detalhes da disposição dos orifícios para circulação de água, das canaletas para conexão das partes constituintes, dos ventiladores, do termômetro e da válvula de amostragem para retirada de amostras de ar.

Na Rede Fluxus, as câmaras indicadas para a cultura de arroz irrigado por inundação do solo normalmente são confeccionadas em alumínio; eventualmente utiliza-se aço galvanizado, o que reduz o custo, mas aumenta bastante seu peso, dificultando o transporte. Outros materiais mais comumente utilizados na construção de câmaras utilizadas em sistemas alagados podem ser o cloreto de polivinil (PVC) ou acrílico. A base é uma estrutura vazada com seção transversal quadrada (64 cm x 64 cm) e 20 cm de altura, construída em chapa de parede simples com 2,5 mm de espessura. Imediatamente acima da superfície do solo, as bases apresentam em duas laterais opostas dois orifícios de cerca de 20 mm de diâmetro, para permitir a circulação de água entre o ambiente externo (lavoura de arroz) e o sistema coletor, exceção feita para os períodos de amostragem de ar, em que os orifícios são vedados com rolhas de borracha.

Na parte superior, a base apresenta uma canaleta com 4 cm de altura e 4 cm de largura, para o acoplamento do topo ou do extensor da câmara (Figura 7). Para garantir o fechamento hermético da câmara durante as coletas, a canaleta é preenchida com água anteriormente ao acoplamento do topo (GOMES et al., 2009). Quando se utilizam extensores, sua conexão à base e ao topo é feita da mesma forma.

Foto: Walkyria Bueno Scivittaro



Fig. 7. Base de câmara estática fechada em alumínio, instalada em lavoura de arroz antecedendo a inundação do solo, ilustrando os orifícios para circulação de água entre o ambiente externo e o sistema coletor e a canaleta superior onde é feito o acoplamento da base ao topo e/ou extensor.

O extensor é uma estrutura estabelecida para aumentar a altura da câmara, sendo disposto entre a base e o topo da câmara quando o porte das plantas presentes no interior da base excede a altura do conjunto formado pela base e o topo. Trata-se de uma estrutura vazada, com dimensões e desenho semelhantes ao da base, devendo ser confeccionado em chapa de parede simples, com espessura menor que a da base (2 mm). O extensor também deve ser dotado de canaleta com aproximadamente 4 cm de altura e 4 cm de largura na parte superior (Figura 8). Considerando-se a estatura média das cultivares de arroz irrigado do tipo moderno atualmente em uso na região subtropical do Brasil, é necessário o uso de um ou dois extensores, em função da fase de desenvolvimento da cultura (Figura 9).

Por sua vez, o topo ou câmara coletora, que apresenta fechamento superior, deve ser construído em chapa de parede dupla de 1 mm de espessura. As dimensões são pouco menores que às da base e extensores, ou seja, 20 cm de altura e 60 cm de comprimento e de largura. Internamente, são requeridos três suportes para o acoplamento de ventiladores. Externamente, a parte superior do topo deve dispor de uma alça para facilitar as operações de abertura e fechamento e o transporte, bem como três orifícios com aproximadamente 15 mm

Foto: Mario Felipe Mezzari



Fig. 8. Extensor de câmara estática fechada em alumínio com canaleta superior para o acoplamento de topo ou de outro extensor, distinguindo-se da base pela ausência de orifícios laterais.

Foto: Walkyria Bueno Scivittaro

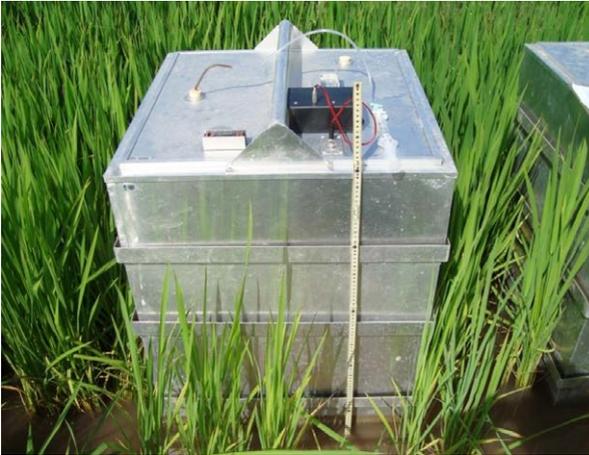


Fig. 9. Câmara estática fechada em alumínio composta por base, dois extensores e topo em lavoura de arroz irrigado durante amostragem.

de diâmetro. Um desses orifícios é vedado com um septo (rolha de borracha perfurada) por onde passa a fiação que conecta uma bateria de 12 V (apoiada sobre o topo durante as coletas) a três ventiladores dispostos no interior da câmara. Os ventiladores são acionados nos momentos de amostragem para homogeneizar o ar no interior do sistema coletor. O segundo orifício é fechado por uma rolha de borracha vazada, na qual é conectado um termômetro digital do tipo espeto, utilizado para a medição da temperatura do ar no interior da câmara. O acoplamento do termômetro ao topo deve ocorrer imediatamente após o fechamento do sistema coletor com o topo, evitando o aprisionamento de ar. Por sua vez, o terceiro orifício é vedado com uma rolha de borracha por onde passa o dispositivo para a tomada de amostras de ar (Figura 10).

O dispositivo para a coleta de amostras de ar consiste em um tubo de PVC com 5 mm de diâmetro externo, 3 mm de diâmetro interno e cerca de 60 cm de comprimento transpassando uma rolha de borracha perfurada. Na extremidade do tubo que fica do lado de fora da câmara, deve-se conectar uma válvula de três vias do tipo “luer lock”, para o acoplamento das seringas utilizadas nas coletas de amostras de ar.

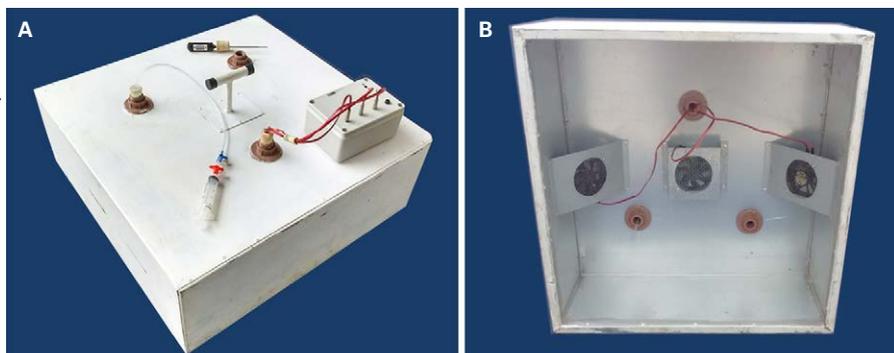


Fig. 10. Vistas de topo de câmara estática em aço galvanizado, com acabamento em pintura de cor branca, ilustrando externamente alça para o manuseio da câmara e orifícios para o acoplamento de termômetro digital tipo espeto, de dispositivo para tomada de amostras de ar com seringa acoplada e de fiação que liga os ventiladores internos à bateria **(A)** e internamente tubo para a coleta de amostras de ar e ventiladores para homogeneização do ar no interior da câmara, instalados em suportes específicos **(B)**.

Câmaras para coleta de gases em cultivos de terras baixas

A exploração agrícola no ambiente de terras baixas inclui além do tradicional binômio arroz/pecuária, sistemas de diversificação de culturas, incluindo rotações de arroz irrigado com espécies de sequeiro.

Devido ao relevo predominantemente plano e à presença de horizonte subsuperficial impermeável e à baixa condutividade hidráulica dos solos de terras baixas, é relativamente frequente a ocorrência de condição de solo saturado, ou mesmo com presença de lâmina de água durante o período de cultivo das espécies de sequeiro. Por essa razão, o modelo de câmara utilizado em cultivos de sequeiro desenvolvidos para o ambiente de terras baixas distingue-se em alguns aspectos daqueles descritos para os sistemas aeróbios.

A base é uma estrutura vazada com seção transversal retangular (80 cm x 40 cm) e 9 cm de altura, construída em chapa de parede dupla com 2,5 mm de espessura e dotada, na parte superior, de canaleta com

Foto: Walkyria Bueno Scivittaro



Fig. 11. Vista superior de base de câmara estática fechada em aço galvanizado com pintura em cor verde, ilustrando canaleta superior onde é feito o acoplamento da base ao topo.

aproximadamente 4 cm de altura e 4 cm de largura, para o acoplamento do topo da câmara (Figura 11). É mais comum o uso de aço galvanizado para a confecção desses sistemas coletores, pelo menor custo em relação ao alumínio. Porém, para aumentar sua durabilidade, o recobrimento com fundo de Galvanite® de coloração escura, normalmente verde, tem se mostrado uma boa opção. A base deve ser inserida no solo até a profundidade de 5 cm, ficando exposta, apenas, a canaleta superior onde é acoplado o topo ou câmara. Assim como para o sistema coletor utilizado em cultivos de arroz irrigado, para garantir o fechamento hermético da câmara durante as coletas, a canaleta superior da base deve ser preenchida com água previamente ao acoplamento do topo (GOMES et al., 2009). Nessa operação é necessário prevenir o molhamento do solo, evitando alterações em sua umidade atual.

O topo utilizado é uma estrutura fechada de seção transversal retangular, com dimensões próximas à da base (77 cm x 37 cm) e 25 cm de altura, construído em chapa de parede dupla de 1 mm de espessura. Quando confeccionada em aço galvanizado, recomenda-se o recobrimento com o fundo Galvanite® de cor branca, para aumentar sua durabilidade e minimizar a elevação da temperatura do ar no interior da câmara durante as amostragens. Internamente, a parte superior do topo deve conter suportes para a fixação de três ventiladores, utilizados para a homogeneização do ar no interior da câmara durante

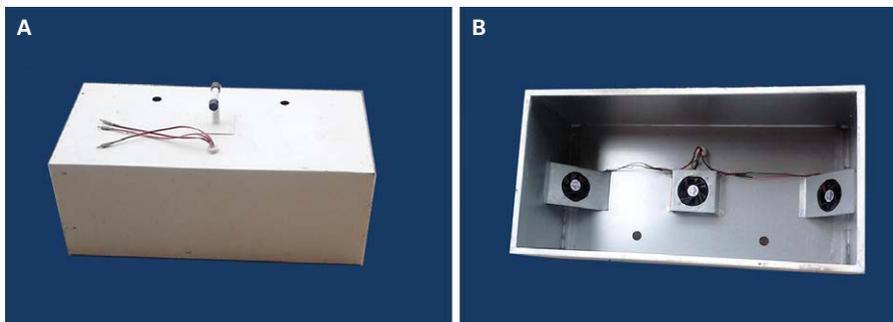


Fig. 12. Vistas de topo de câmara estática em aço galvanizado, com acabamento em pintura de cor branca, ilustrando externamente alça para o manuseio da câmara, fiação que liga os ventiladores internos à bateria e orifícios para o acoplamento de termômetro digital tipo espeto e dispositivo para tomada de amostras de ar (A) e internamente ventiladores para homogeneização do ar no interior da câmara, instalados em suportes específicos (B).

as coletas. Externamente, o topo deve dispor de alça para auxiliar em seu manuseio e três orifícios para a conexão de rolhas de borracha perfuradas. A cada rolha será acoplado um dispositivo para a coleta de amostras de ar, um termômetro digital tipo espeto e a fiação elétrica ligando a bateria externa de 12 V aos ventiladores internos (Figura 12).

Vale acrescentar que, eventualmente, após eventos de chuva intensa, causando a saturação do solo ou mesmo a formação de lâmina de água na superfície do solo, pode ser necessária a retirada ou mudança temporária de local da base, visto que a base passa a se tornar um obstáculo físico à drenagem superficial da água, estabelecendo um ambiente interno mais úmido que o exterior, o que influenciará na medição de emissões de gases de efeito estufa. Esse fato pode ser comum em ambientes de terras baixas, particularmente devido ao relevo plano a suavemente ondulado e à presença de horizonte subsuperficial impermeável e baixa condutividade hidráulica dos solos.

Procedimentos para coleta de amostras de ar

Independente do sistema a ser avaliado (aeróbico, inundado ou alagado) recomenda-se que a base seja instalada com no mínimo 24 h de antecedência antes da primeira mensuração dos fluxos dos gases (PARKIN e VENTEREA, 2010). Usualmente a base do sistema coletor permanece na área experimental durante todo o período de avaliação. A remoção das bases do solo é realizada somente por ocasião de operações mecanizadas na área, incluindo o preparo do solo, quando previsto, a semeadura e a colheita. Como o volume da câmara é utilizado no cálculo do fluxo de gás, a altura da câmara montada para amostragem deve ser verificada, tomando várias medições dentro do perímetro da câmara para calcular a altura média representativa (medir a altura da base acima do solo e adicionar a altura do topo). Nos casos em que a superfície do solo fica irregular, por exemplo, após preparo com revolvimento, é necessário fazer a verificação antes de cada amostragem.

A restrição proporcionada pela câmara à passagem de ar liberado do solo para a atmosfera permite a medida da alteração na concentração de gás em seu interior, desde que a coleta de amostras de ar seja feita em intervalos de tempo pré-determinados (COSTA et al., 2006). Nas câmaras fechadas não há renovação do ar, portanto, as alterações na concentração de gases são contínuas ao longo do período de amostragem (MATTHIAS et al., 1980). Isso exige a consideração das alterações no microambiente, a partir de sua instalação, para a interpretação dos resultados (HUTCHINSON e LIVINGSTON, 1993).

A frequência de amostragem deve ser estabelecida em função do objetivo do trabalho, da época do ano e da realização de práticas de manejo, bem como da capacidade de amostragem e de análise disponíveis. De forma geral, indica-se frequência mínima semanal entre as amostragens, durante o período de safra, e quinzenal, durante o período de entressafra. Todavia, dependendo do objetivo do estudo, especialmente naqueles envolvendo manejo do solo e da cobertura

vegetal, pode ser necessário adotar frequência mínima semanal também durante o período de entressafra.

Vale destacar que, independentemente da época do ano e do objetivo do experimento, a ocorrência de quaisquer eventos que promovam alterações nos fluxos de gases de efeito estufa do solo, demanda aumento temporário da frequência de amostragens. Avaliações diárias por pelo menos uma semana ou até que o fluxo de gases retorne a níveis basais são recomendadas. Dentre os eventos que podem alterar os fluxos destacam-se as operações de preparo do solo, aporte de resíduos vegetais, adubações, bem como precipitações intensas, irrigações e drenagem da área.

Quando uma fonte de N é monitorada, como fertilizantes e resíduos ricos em N, o monitoramento deve ser iniciado antes da aplicação dessas fontes (se possível, durante dois ou três dias antes), e ser feito diariamente por 5 a 7 dias após sua aplicação. Depois desse período, seguir com uma amostragem a cada dois ou três dias por duas semanas e então reduzir para uma frequência semanal até o fim do monitoramento, lembrando que, com a ocorrência de chuva, a frequência deve ser novamente diária por até três dias após o fim da chuva. O aumento da frequência de coleta após a chuva é especialmente importante para as medições de N_2O e CH_4 , que são produzidos mais intensamente em condições redutoras (o último em condição muito redutora).

No âmbito da Rede Fluxus, preconizam-se avaliações por pelo menos dois anos continuamente, particularmente importantes quando se pretende gerar fatores de emissão de GEE.

Não obstante, para a quantificação das emissões de N_2O existem vários resultados na literatura indicando que tempos menores seriam suficientes para capturar a quase totalidade da emissão provocada pelo uso de fontes de N no solo. Morais et al. (2013) mostram não ser necessário mais do que 3 meses para computar a totalidade dos fluxos

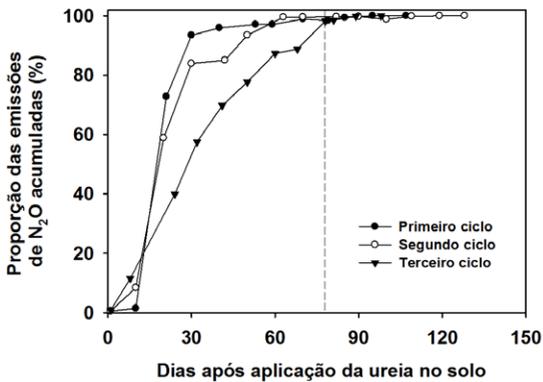


Fig. 13. Proporção das emissões acumuladas de N_2O durante o tempo, monitoradas em solo plantado com capim-elefante em Seropédica, RJ, durante três ciclos da cultura, cada um com a respectiva fertilização com ureia na dose de 80, 100 e 80 $kg N ha^{-1}$, respectivamente para os ciclos 1, 2 e 3 de crescimento. Adaptado de Morais et al. (2013).

de N_2O induzidos pela aplicação de ureia em solo arenoso plantado com capim-elefante, monitorado por três ciclos contínuos, onde foram feitas três aplicações de ureia entre 80 e 100 $kg N ha^{-1}$ (Figura 13).

Tempo de incubação durante a coleta

É boa prática a utilização de quatro ou mais amostragens do ar do interior da câmara ao longo da incubação, sendo a primeira amostragem a do tempo zero (inicial), retirada da câmara após acoplamento do topo à base. No entanto, a realização de três amostragens é aceitável, sendo adotada em importantes redes de pesquisa de GEE, como a rede americana GRACEnet (PARKIN e VENTEREA, 2010). Existe também a possibilidade de se estimar o fluxo do gás utilizando-se dois momentos de amostragem, ao início e ao fim da incubação (JANTALIA et al., 2008), ou mesmo obter algumas amostras de ar antes do fechamento da câmara e a última retirada da câmara ao final da incubação (DOBBIE et al., 1999). No entanto, a retirada de duas amostras implica em considerar que a acumulação do gás na câmara é sempre linear. Isto tem sido criticado (ROCHETTE e ERIKSEN-HAMEL, 2008), pois, considerando-se a Lei de Fick, a acumulação do gás na atmosfera do interior da câmara durante a incubação implica em uma gradativa redução na diferença entre a concentração do gás no espaço poroso do solo e a concentração na atmosfera da câmara, o que resultaria em um comportamento não linear na acumulação do gás no interior da

câmara (HUTCHINSON e MOSIER, 1981). No entanto, existem estudos que mostram que, dependendo do tempo de incubação, seria razoável assumir o comportamento linear e utilizar duas amostragens durante a incubação, o que permitiria mais repetições de câmaras no campo (FRANZLUEBBERS et al., 2014; LESSA et al., 2014). O comportamento linear poderia ser explicado pelo aumento da concentração do gás no espaço poroso do solo delimitado pelas paredes da base, concomitantemente com o aumento no interior da câmara (CONEN e SMITH, 2000).

É recomendável, porém não incondicional, que ao se optar por três ou mais amostragens durante a incubação, que as mesmas sejam retiradas em intervalos regulares de tempo (por exemplo, no caso de três amostragens, 0, 20 e 40 min). Dependendo do número de câmaras requeridas para o estudo, ajustes nos tempos de amostragem podem ser necessários em função do tempo para percorrer todas as câmaras. Incubações por tempos mais curtos podem ser necessárias quando houver alta taxa de emissão (ex. após a fertilização com N, ou adição de resíduos orgânicos e excretas de animais) e incubações por tempos mais longos, quando baixas emissões são esperadas (ex. períodos de estiagem). O tempo de incubação, no entanto, deve ser suficiente para que mudanças significativas nas concentrações dos gases possam ser registradas.

Em cada tempo de coleta das amostras de ar, devem ser registradas a temperatura do ar no interior da câmara e a temperatura do solo (0-5 cm) e do ambiente externo, utilizando-se termômetros digitais tipo espeto (Figura 14). O termômetro de solo deve ser disposto em área adjacente à dos sistemas coletores, na profundidade de 5 cm.

Horário da coleta

Alves et al. (2012) demonstraram que existe uma relação entre as variações de temperaturas diurnas e a magnitude dos fluxos de N_2O , implicando em altos fluxos durante o dia, quando a temperatura do ar é maior, e baixos fluxos durante a noite, quando a temperatura é menor. Este comportamento senoidal implica na existência de um

Foto: Mario Felipe Mezzari

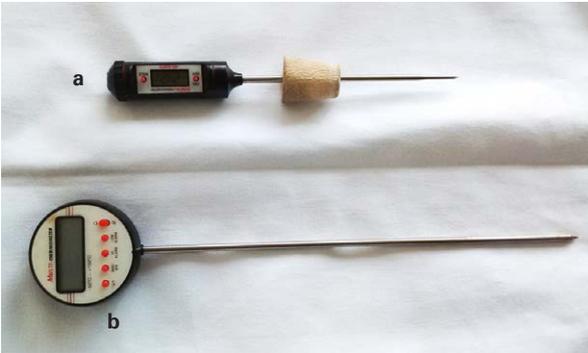


Fig. 14. Termômetros digitais tipo espeto utilizados para o registro da temperatura do ar no interior da câmara (a) e do solo (b) a cada amostragem.

horário do dia em que a concentração do gás equivale à média diária. Ficou demonstrado que a amostragem entre 08:00 e 10:00 h da manhã resultaria em uma concentração do gás próxima do que seria a média diária. Mesmo assim, é interessante realizar esse tipo de exercício para cada localidade de forma a aumentar a certeza sobre a representatividade dos fluxos medidos, uma vez que normalmente se faz apenas uma amostragem por dia. Em sistemas alagados na região de clima temperado, indica-se a realização de amostragens no período da manhã, entre 9:00 e 12:00 horas, por ser o horário representativo da média diária da emissão de metano do solo em cultivos de arroz irrigado (COSTA et al., 2008).

Acondicionamento, transporte e armazenamento das amostras

As amostras de ar devem ser tomadas manualmente, utilizando-se seringas de polipropileno, equipadas com válvula de três vias do tipo “luer-lock” para a retenção das amostras. O volume da seringa a ser utilizado depende do volume do frasco para o qual a amostra será transferida. É importante que o volume de gás transferido para o frasco seja maior do que o volume do frasco, de forma que o gás seja armazenado sob pressão. Frascos com volumes entre 10 e 20 mL são frequentemente utilizados, muitas vezes semelhantes aos mostrados na Figura 15, em que lacres de alumínio com septos de clorobutil são



Fig. 15. (A) Frasco cromatográfico. (B) Frasco sem septo e sem lacre (acima) e frasco com septo de borracha e lacre (abaixo). (C) Detalhe do lacre (esquerda) e do septo de borracha (direita).

utilizados. Para cromatógrafos com amostrador automático, pode haver necessidade de usar lacres magnéticos para selar os frascos dependendo do modelo do amostrador automático.

Imediatamente antes da transferência, o frasco deve ser evacuado. O uso de bombas de vácuo elétricas, do tipo paleta com duplo estágio, produz excelentes resultados, com vácuos próximos de -100 kPa. Mesmo não havendo disponibilidade de energia no campo, as amostras poderão ser mantidas nas seringas por um intervalo não superior a três horas, até que sejam transferidas para os frascos. Neste caso, o uso de seringas de 60 mL é recomendável para diminuir os efeitos de diluição até o momento da transferência do gás. Bombas de vácuo manuais podem ser usadas quando não existir fonte de eletricidade no campo para as bombas elétricas, embora seja difícil conseguir alto vácuo com as mesmas (pelo menos -80 kPa). Existe também a possibilidade de evacuar os frascos previamente, porém é importante avaliar se o vácuo é mantido até a amostragem de campo. Por fim, frascos sob vácuo podem ser adquiridos no mercado, mas nesse caso, tal como feito com os frascos previamente evacuados, a avaliação da manutenção do vácuo deve ser realizada. É importante que os padrões sejam transferidos para os frascos evacuados com o mesmo sistema utilizado para fazer o vácuo das amostras de campo. Pequenas variações podem causar grandes distorções na análise dos gases.

O tempo de armazenamento nos frascos irá depender da qualidade do septo e do lacre. Se as análises não puderem ser realizadas em até dois dias após a amostragem, os frascos podem ser colocados com a boca para baixo em recipiente com água até a análise. O armazenamento da amostra sob pressão prolonga o tempo de armazenamento até a análise, não sendo necessário nenhum ajuste de cálculo porque no momento da análise cromatográfica o sistema amostrador do equipamento irá equilibrar a amostra à pressão normal.

Detalhes da coleta em sistemas alagados

Em sistemas alagados, para evitar que o momento da coleta provoque alterações físicas no solo ou a movimentação da água que possa causar liberação de metano dissolvido (MINAMIKAWA et al., 2015), é necessária a instalação de uma estrutura, onde a pessoa que realiza a coleta de amostras possa se apoiar durante esse procedimento. Os suportes mais comuns incluem bases (tubos de cimento ou tocos de madeira) e apoios (tábuas) (Figura 16). Dependendo da natureza do experimento, particularmente aqueles que envolvem variações no manejo da água, é conveniente, ainda, estabelecer uma taipa ronda, circundando o perímetro do experimento, mantendo-o com água para evitar perdas de água por fluxo lateral.

Fotos: Cimélio Bayer



Fig. 16. Estruturas constituídas por tubos de cimento e tábuas de madeira para o suporte e movimentação do amostrador durante os procedimentos de coleta de amostras em sistemas alagados.

Indicam-se amostragens em quatro tempos: 0; 5; 10 e 20 minutos após o fechamento da câmara. A primeira amostragem (tempo zero) é feita imediatamente após o acoplamento do topo à base. Nas amostragens realizadas nos tempos 5, 10 e 20 minutos, deve-se promover a homogeneização do ar no interior da câmara, pelo acionamento dos ventiladores dispostos no topo do sistema coletor, com 30 segundos de antecedência. Nas coletas em que são utilizados extensores, o período de acionamento dos ventiladores deve ser estendido em cerca de 10 segundos para cada coletor acrescido.

Outra avaliação requerida para a determinação dos fluxos de gases de efeito estufa em sistemas alagados é a medição da altura da lâmina de água no interior das câmaras coletoras. Neste sentido, recomenda-se tomar essa medida em quatro pontos no interior de cada câmara. O valor médio da altura da lâmina de água deve ser deduzido da altura total média do sistema coletor, que deve ser determinada nos quatro lados dos sistemas coletores. Esses dados são necessários para o cálculo do volume de ar no interior da câmara em cada coleta.

Na Figura 17, é apresentado modelo de planilha de coleta de dados utilizada por ocasião das amostragens de ar em sistemas de cultivo de arroz irrigado ou em áreas naturais sujeitas ao alagamento temporário. Planilhas semelhantes podem ser utilizadas para avaliações realizadas em áreas sob cultivos de sequeiro, sendo dispensável, porém, a coluna de registro de altura de lâmina de água. Na planilha apresentada, observa-se que além dos dados registrados por ocasião das coletas, é importante incluir informações sobre o clima, horário da coleta de cada repetição, responsável pela coleta, bem como sobre quaisquer observações realizadas por ocasião da coleta que possam auxiliar na interpretação correta dos dados de fluxos obtidos.

Análise cromatográfica

Normalmente, quando se utiliza o método da câmara estática fechada, a análise de gases é feita por cromatografia gasosa, por se

PLANILHA DE COLETA DE AMOSTRAS DE AR EM SISTEMAS ALAGADOS

Local: _____ Data de coleta: _____

Horário de início da coleta: Rep. 1: _____ Rep. 2: _____ Rep. 3: _____

Responsável pela coleta: _____

Condições climáticas: _____

Experimento: _____ Tratamento: _____

Tempo de coleta (min.)	Repetição	Seringa N°	Frasco N°	Altura da câmara (cm)	Altura da lâmina d'água (cm)	Temperatura	
						Ar	Solo
0	1						
5	1						
10	1						
20	1						
0	2						
5	2						
10	2						
20	2						
0	3						
5	3						
10	3						
20	3						

Uso de extensor: Não () Sim () Número: _____

Observações: _____

Fig. 17. Modelo de planilha utilizada para o registro de dados em procedimentos de coleta de amostras de ar para avaliação de emissão de gases de efeito estufa em sistemas alagados.

tratar de uma técnica consolidada e prática, permitindo a avaliação dos gases metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) e dióxido de carbono (CO_2) (COSTA et al., 2006). A análise de CO_2 pode ser feita com detector por condutividade térmica (TCD), porém, o uso de um metanador (transforma o CO_2 em CH_4) vem sendo uma opção mais frequente, utilizando-se o detector por ionização de chama (FID) para quantificação. O CH_4 também é determinado utilizando-se o FID e o N_2O utilizando o detector de captura de elétrons (ECD). O ECD sofre interferência da umidade da amostra e da presença de outras substâncias de alta eletronegatividade e, por isso, oscilações da linha de base podem ocorrer dentro da mesma bateria de amostras em análise. Para diminuir possíveis erros, Parkin e Venterea (2010) sugerem que as amostras sejam analisadas na sequência dos tempos de coleta (t_0 , t_1 , t_2 e t_3). Intercalar padrões com sequências ordenadas

por blocos de tratamentos é mais uma estratégia para reduzir erros e monitorar a qualidade das análises.

O uso do detector ECD na quantificação de N_2O não permite que uma curva analítica de N_2O seja válida para períodos de semanas, ou mesmo dias. Assim, é muito recomendável a inclusão da curva analítica de padrões em cada bateria de análise e de forma repetida, quando possível. Recomenda-se que a curva analítica tenha pelo menos quatro concentrações padronizadas do gás de interesse, porém, dependendo da faixa de resposta linear do detector, duas concentrações podem ser suficientes. Misturas contendo mais de uma substância padrão reduzem o número de injeções, mas a estabilidade da mistura precisa ser avaliada. Quando a linha de base e as repetições de análises mostram alta estabilidade dos detectores, a inclusão de apenas uma repetição da curva analítica é aceitável.

As determinações das concentrações de CH_4 , N_2O e CO_2 nas amostras provenientes da Rede Fluxus em algumas regiões do Brasil têm sido feitas em cromatógrafo modelo “Greenhouse”, equipado com detector de captura de elétrons (ECD) a $325^\circ C$ e colunas empacotadas em temperatura de $70^\circ C$, utilizando-se o N_2 como gás de arraste a um fluxo de 26 mL min^{-1} e temperatura do injetor de $250^\circ C$. O equipamento é provido com um metanador, o qual quantifica o CO_2 transformado em CH_4 em detector de ionização de chama (FID) trabalhando na temperatura de $250^\circ C$.

Cálculo dos fluxos de GEE

O resultado das análises das amostras no cromatógrafo é expresso como área do pico relativo ao gás analisado. A concentração volumétrica do gás é obtida a partir da curva analítica, confeccionada pela relação entre área e concentração volumétrica dos padrões analisados. Como exemplo, se a análise de padrões de N_2O de 0,300; 0,810; 1,200 e 2,000 ppm (ou $\mu\text{mol mol}^{-1}$; $\mu\text{L L}^{-1}$) por cromatografia de gases resulta em áreas, respectivamente, de 21100, 51125, 78720

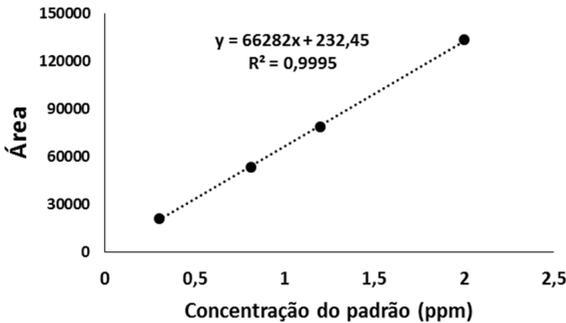


Fig. 18. Relação entre concentração de padrões de N_2O e as respectivas áreas quantificadas por cromatografia de gases. Dados do Laboratório de Cromatografia da Embrapa Agrobiologia, Seropédica, RJ.

e 133562, a curva analítica a partir dos padrões é $y = 66282x + 232,45$, estando no eixo x, a concentração do padrão, e no eixo y, a área (Figura 18).

Para aplicar a curva analítica para calcular as concentrações de N_2O , deve-se expressar a concentração do gás em função da área e, assim, usando o exemplo anterior, a equação seria $x = (y - 232,45) / 66282$. Recomenda-se antes de iniciar o cálculo das concentrações, que seja verificada a adequada integração dos picos do gás no sistema cromatográfico. Algumas vezes, ruídos podem ser incluídos como pico da amostra, criando uma área maior do que a real.

Para o cálculo do fluxo do gás, utiliza-se a equação:

$$f = \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) \times \frac{273}{22,4} \times \frac{1}{T} \times M \times h$$

Onde f é fluxo em $ppmv\ h^{-1}$, sendo $\Delta C/\Delta t$ a variação da concentração C do gás no tempo t , $(273/22,4) \times (1/T)$ a relação para se obter o número de moles do gás na temperatura T , medida no interior da câmara durante a incubação, expressa em Kelvin; M o molécula-grama no gás analisado; e h a altura da câmara em mm, que expressa a razão volume/área da câmara, sendo volume em L e área em m^2 . Para o CO_2 e N_2O , M é 44, e para o CH_4 , 16.

A parte mais complexa do cálculo é estimar $\Delta C/\Delta t$, em função da dificuldade em separar erros associados à amostragem, à preservação da amostra e análise cromatográfica, do que é o real comportamento de acumulação do gás na câmara.

Quando o cálculo é feito a partir de apenas duas amostragens durante a incubação, uma inicial e outra final, $\Delta C/\Delta t$ é obtido pela diferença de concentração das duas amostras (final – inicial) dividida pelo tempo de incubação. É a forma mais frágil de acessar o fluxo do gás, pois se assume um comportamento linear, e impossibilita julgar a ocorrência de erros de medição. Com três pontos de amostragem, o modelo linear pode ser aplicado e avaliado por meio de teste estatístico. Embora frágil, o modelo linear é considerado o mais robusto entre os existentes, pois é o que gera estimativas de fluxo menos influenciadas por variações de área entre os tempos de coleta decorrentes de erros de amostragem, transferência, preservação e análise e, também, por não criar distorções pelo comportamento exponencial crescente, que não é explicado pela teoria dos fluxos de gases (VENTEREA et al., 2012). Por outro lado, o modelo linear não captura o comportamento logarítmico decrescente nas câmaras fechadas, previsto na teoria de acumulação dos gases, sendo alto o potencial de subestimativa de fluxos.

Outra possibilidade é a utilização do modelo denominado HM (VENTEREA et al. 2012), que foi proposto por Hutchinson e Mosier (1981). O modelo HM é baseado no conceito de difusão estacionária de gases, e o que mais bem se ajusta ao comportamento curvilíneo. A desvantagem é a susceptibilidade aos erros de amostragem, sendo considerado muito impreciso e, por isso, deve haver cautela na sua utilização (VENTEREA et al., 2012). O modelo de cálculo de $\Delta C/\Delta t$ por HM, aplicado à situação de três amostragens em intervalos de tempo iguais durante a incubação é descrito pela equação:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \left[\frac{C1 - C0)^2}{t \times (2 \times C1 - C2 - C0)} \right] \times \ln \alpha, \text{ sendo } \alpha = \frac{(C1 - C0)}{(C2 - C1)}$$

em que C0, C1 e C2 correspondem às concentrações do gás quantificadas nas amostras retiradas no tempo zero, e nos dois tempos seguintes, 1 e 2, que completam o período de incubação; t é o intervalo de tempo entre as amostragens. Para $\alpha \leq 0$, a equação não tem solução, ou seja, para as situações em que $C0 = C1 = C2$, que configura ausência de fluxo, e também para $C1 < C0$ e $C2 > C1$, ou $C1 > C0$ e $C2 < C1$.

Quando a aplicação deste modelo não é possível, pode-se utilizar a regressão linear ou a quadrática. Porém, da mesma forma que o linear, o modelo quadrático não tem base científica. Quando se obtém quatro ou mais pontos de amostragem durante a incubação, existem outros modelos não lineares aplicáveis, incluindo o HM modificado, porém não são simples de serem usados e também estão sujeitos a distorções nas estimativas (VENTEREA et al., 2012). Parkin e Venterea (2010) trazem orientações para ajudar na decisão de se optar pelo modelo linear ou por modelos não lineares em função da influência de erros nas medidas de fluxos.

Conclui-se que o melhor modelo para estimar as variações de concentração do gás no tempo não é simples de ser definido. As etapas de amostragem, transferência do gás para frascos cromatográficos, preservação das amostras e análise podem embutir erros nos resultados. Dessa forma, a experiência do investigador é fundamental para separar possíveis “outliers” e evitar estimativas equivocadas de fluxos. Uma forma de checagem pode ser adotada para avaliar resultados antes dos cálculos de fluxos:

- Checar os resultados de análise de padrões ao longo da batelada de amostras analisada. É prudente repetir padrões durante a análise para verificar a estabilidade do detector;
- Checar a qualidade da integração dos picos verificando, principalmente, aqueles que em combinação com os demais, dentro da mesma incubação, destoam no comportamento de acumulação linear;

- Na existência de comportamento curvilíneo, verificar se em datas anteriores o comportamento se repete para a mesma câmara, o que poderia sugerir um problema de vedação, ou se a produção de gás foi muito alta, justificando talvez um evento de tendência de saturação;
- Em alguns casos o tempo zero pode apresentar concentração muito alta, acima da encontrada para o tempo seguinte. Neste caso, verificar se o tempo zero destoa dos demais observados para outras câmaras, o que sugeriria erro, sendo indicada a retirada do ponto e sua substituição pela média dos demais pontos zero;
- A existência de erro nos pontos que sucedem o tempo zero é difícil de avaliar. Mas, se as repetições de campo apontam para certa magnitude de fluxo, é razoável utilizar essa tendência para julgar o comportamento de uma dada repetição que apresenta comportamento anormal e descartar a medição de um dos pontos;
- Quando as condições para produção do gás não são propícias, as variações de concentração no tempo são muito pequenas, o que aumenta os riscos de comportamentos anormais de acumulação do gás na câmara. Neste caso, assume-se a linearidade como estratégia conservadora. No entanto, se comportamentos anormais são frequentes, verifique as câmaras, protocolos e o sistema cromatográfico.

Cálculo da emissão no período de monitoramento

Após o cálculo dos fluxos, a emissão para o período de monitoramento adotado no experimento pode ser calculada pela soma dos fluxos expressa para o período de 24h. Para os intervalos sem medições, utiliza-se a técnica de integração numérica de Newton-Coates pelo método dos retângulos. A fórmula de Newton-Cotes aberta é descrita abaixo:

$$\int_a^b f(x)dx \cong (b-a)f\left(\frac{a+b}{2}\right)$$

sendo $f(x)$ o fluxo médio obtido dos fluxos do dia anterior (a) e do dia posterior (b) às datas quando não foram feitas medições em campo.

É importante reforçar que a frequência diária é muito desejável e que quanto maiores forem os intervalos sem amostragens, maiores os erros que poderão ser embutidos na estimativa final de emissão.

Com base na emissão acumulada de CH₄ e de N₂O, convertidas para CO₂ equivalente – CO₂eq, calcula-se o potencial de aquecimento global parcial (PAGp). Para tanto, considera-se o potencial de aquecimento de cada gás em relação ao CO₂ (25 vezes para o CH₄ e 298 para o N₂O)¹ para um período de 100 anos de permanência na atmosfera.

$$PAGp = [(CH_4 \times 25) + (N_2O \times 298)]$$

onde: PAGp é o potencial de aquecimento global (kg CO₂eq ha⁻¹) e CH₄ e N₂O são as emissões acumuladas desses gases (kg ha⁻¹).

É possível determinar, ainda, a intensidade de emissão de um cultivo, relacionando-se as quantidades de gás emitido por unidade de produto produzido (PAGp/Rend):

$$PAGp/Rend = \frac{PAGp}{R}$$

onde: PAGp/Rend é o potencial de aquecimento global por unidade de produto (kg CO₂eq kg⁻¹ grão); PAGp é o potencial de aquecimento global (kg CO₂eq ha⁻¹) e R é o rendimento da cultura (kg ha⁻¹).

Cálculo do fator de emissão

O fator de emissão (FE) para óxido nitroso refere-se à fração da fonte de N que se transforma no gás após sua adição ao solo.

Conceitualmente, existem fatores de emissão direta e indireta. O fator de emissão direta refere-se à fração de N adicionado que foi perdida

¹ Os valores de PAG 100 anos correspondem aos publicados no quarto relatório do IPCC (2007), porém são atualizados a cada relatório. Os valores publicados no quinto relatório (IPCC, 2013) são 265 e 28, para N₂O e CH₄, respectivamente. É comum na literatura e em inventários a utilização dos valores de PAG de 310 e 21 para N₂O e CH₄, respectivamente, os quais foram publicados no segundo relatório do IPCC (ver em IPCC, 2007).

como N_2O no local em que o manejo foi realizado. O fator de emissão indireta refere-se à fração de N que foi perdida por volatilização (NH_3 ; N_xO_y) ou escorrimento/lixiviação, e que se depositou em outro local onde sofreu transformações para gerar a emissão de N_2O (IPCC, 2006). Publicações sobre o fator de emissão indireta são raras em função da dificuldade em avaliar onde ocorrem e a quantidade depositada do N que foi perdido. Para as emissões diretas de N_2O , o cálculo é relativamente simples:

$$FE = \frac{(N_2O_{\text{fonteN}} - N_2O_{\text{controle}})}{N_{\text{fonteN}}}$$

onde N_2O_{fonteN} corresponde à emissão acumulada da área que recebeu uma fonte de N para a qual se deseja calcular o fator de emissão (fertilizante nitrogenado; resíduos orgânicos e de colheita; excretas etc.); N_2O_{controle} corresponde à emissão acumulada da área que não recebeu a fonte de N; e N_{fonteN} corresponde à quantidade de N existente na fonte aplicada ao solo.

O fator de emissão para metano, em sistemas alagados corresponde à quantidade emitida por área (ex. g CH_4 m⁻²) para o ciclo da cultura. Para fins de inventário, é possível desagregar as emissões por tipo de manejo, ou seja, regime de lâmina d'água (continuamente inundado; intermitente; dependente de chuvas etc.), adição de resíduos orgânicos, entre outros, e por isso deve-se relatar com cuidado não somente o fator de emissão, mas também as características do sistema onde foi feita a medição.

Análise de variáveis complementares relacionadas às emissões de gases de efeito estufa

Algumas variáveis do solo e clima podem ser essenciais para explicar os fluxos de gases encontrados. Também são muito importantes para que sejam feitos exercícios de modelagem futuramente. Por isso, nas

amostragens de GEE, é importante que outros dados também sejam levantados. Algumas variáveis são listadas a seguir, mas é importante que as equipes da modelagem de GEE confirmem se são suficientes e em que frequência será necessária.

Avaliações complementares para sistemas alagados

Em ambientes sujeitos ao alagamento do solo, alguns parâmetros da solução do solo como o potencial redox (Eh), o pH e as concentrações de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- e NH_4^+ , estão relacionados com a intensidade de oxirredução e podem auxiliar na explicação de variações observadas nas emissões de gases de efeito estufa.

As coletas de solução do solo devem ser realizadas simultaneamente às coletas de GEE. Para tanto, antes do alagamento do solo devem ser instalados, na profundidade 10 cm (profundidade em que estão concentradas as raízes de plantas em solos de terras baixas), próximo às câmaras coletoras de gás, extratores de solução do solo semelhantes aos descritos em Sousa et al. (2002) com adaptações para coletas de campo.

Descrição do sistema amostrador de solução do solo

O dispositivo de coleta da solução de solos alagados em condições de campo constitui-se de um tubo de polietileno com 70 cm de comprimento, 6 mm de diâmetro interno e 7 mm de diâmetro externo perfurado com duas fileiras de pequenos orifícios com aproximadamente 1 mm de diâmetro (Figura 19). Uma das extremidades do dispositivo deve ser fechada com o auxílio de um ferro aquecido. O tubo de polietileno deve ser revestido, a partir da extremidade fechada, com tela de nylon (tecido utilizado em serigrafia), com malha de 400 mesh, ao longo de toda a porção perfurada. Na sequência, a tela deve ser amarrada firmemente com linha de nylon, para impedir que partículas mais finas de solo penetrem no tubo juntamente com a solução do solo (Figura 20). O tubo deve ser enrolado sobre si, na forma de uma espiral, mantendo-se aproximadamente 2 cm de distância entre cada volta da espiral.

Fotos: Rogério Oliveira de Sousa



Fig. 19. Confeção de furos em um dos lados do tubo de polietileno com o auxílio de um ferro de soldar adaptado com um fio de cobre bifurcado, em substituição à ponta tradicional.



Fig. 20. Recobrimento do tubo de polietileno com tela de nylon e fixação com linha de nylon.

Fotos: Rogério Oliveira de Sousa



Fig. 21. Dispositivo de coleta de solução do solo fixado em estaca de madeira.

O dispositivo de extração da solução do solo deve, então, ser ligado a outro tubo flexível de polietileno (tipo espaguete) de 2 mm de diâmetro e 65 cm de comprimento, o qual deve estar fixado a uma estaca com aproximadamente 1,35 m de altura (Figura 21).

Em cultivos de arroz irrigado em sistema de semeadura em solo seco, o conjunto extrator de solução do solo deve ser instalado após a emergência da cultura e antecedendo o início da irrigação definitiva, tomando-se o cuidado para que fique posicionado na profundidade de 10 cm (Figura 22).

Fotos: Rogério Oliveira de Sousa



Fig. 22. Procedimentos de instalação de dispositivo de coleta da solução do solo em lavoura de arroz irrigado em sistema de semeadura em solo seco, incluindo a abertura de buraco na profundidade de 10 cm (A), colocação do dispositivo de coleta (B); conferência da profundidade (C) e posterior cobertura com solo (D).

No sistema de cultivo de arroz pré-germinado, o uso de extratores de solução do solo é possível somente se o preparo do solo for realizado em solo seco. Nesse caso, a instalação do coletor de solução do solo deve ser realizada após o preparo, antecedendo a inundação da área, para a semeadura do arroz. Também para esse sistema, o dispositivo para a coleta de solução deve ser posicionado na profundidade de maior concentração de raízes efetivas da cultura. Como as coletas de solução do solo são realizadas, via de regra, durante o período em que o solo se encontra alagado, avaliações em áreas de terras baixas naturais são possíveis apenas durante o período em que o solo permanece alagado, coincidindo com a estação chuvosa. Nessa condição, os coletores de solução do solo devem ser instalados pouco antes do início do período chuvoso, quando o solo ainda se encontra drenado.

Procedimento de coleta de amostras e análise de solução do solo

A coleta da solução do solo é realizada acoplando-se o dispositivo de coleta a uma seringa com capacidade de 60 mL, que é utilizada para aplicar vácuo ao sistema, possibilitando o recolhimento da solução do solo por sucção (Figura 23).

As análises de pH e Eh da solução do solo devem ser realizadas “in situ”, imediatamente após a coleta de solução, utilizando-se eletrodos combinados específicos ligados a dois potenciômetros (um equipamento para cada eletrodo) e previamente instalados em uma célula eletrométrica (Figura 24), construída em vidro, semelhante à utilizada por Sousa et al. (2002). Como a célula é totalmente preenchida de solução do solo durante as leituras, é possível minimizar seu contato com o oxigênio molecular, diminuindo os riscos de alteração de suas características eletroquímicas.

Imediatamente após as determinações de pH e Eh, as amostras devem ser filtradas em membrana de ésteres e celulose (0,45 μm), transferindo-se aproximadamente 30 mL de solução para frascos previamente preenchidos com 1 mL de solução 3 mol L⁻¹ de HCl, de forma que a concentração final de HCl na amostra seja de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹ (Figura 25).

Fotos: Rogério Oliveira de Sousa



Fig. 23. Procedimento de coleta de solução do solo por sucção em cultivo de arroz irrigado utilizando-se seringa com capacidade para 60 mL.



Fig. 24. Equipamentos de medida do potencial redox (Eh) e do pH com a solução do solo no interior da câmara eletrométrica.

Foto: Rogério Oliveira de Sousa



Fig. 25. Filtragem da solução do solo em filtro 0,45 μm e transferência para os frascos de transporte e estocagem.

Os frascos com as amostras de solução de solo devem ser levados ao laboratório e mantidos sobre refrigeração até que seja possível proceder as demais análises. Isso deve ocorrer com a maior brevidade possível. A determinação das concentrações de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} são

realizadas por espectrofotometria de absorção atômica e as de NO_3^- e NH_4^+ por destilação a vapor, seguindo-se procedimentos descritos em Tedesco et al. (1995).

Além da caracterização da solução do solo, outras informações e variáveis auxiliares são importantes para a compreensão e correta interpretação das emissões de gases de efeito estufa em sistemas alagados, destacando-se:

- Histórico de cultivo (sistema de culturas – rotação e sucessão de culturas, sistema de preparo do solo, quantidade e qualidade de resíduos vegetais);
- Solo (classificação e caracterização – atributos químicos, físicos, eletroquímicos e biológicos);
- Variáveis climáticas (temperatura do ar, umidade relativa do ar, radiação solar, precipitação, temperatura do solo, temperatura da água, tensão de água no solo etc.);
- Cultivar de arroz (ciclo biológico, número de perfilhos, área foliar, estatura de planta, produção de biomassa, produtividade de grãos, componentes de produtividade e rendimento industrial);
- Teor de nutrientes no tecido vegetal;
- Acompanhamento dos estádios de desenvolvimento do arroz – escala de Counce et al. (2000);
- Período de irrigação, água aplicada, água utilizada e altura da lâmina de água;
- Manejo da adubação.

Avaliações complementares para sistemas aeróbicos

Como os processos de produção de CH_4 , N_2O e CO_2 do solo são essencialmente biológicos, alterações na umidade e temperatura do solo interferem diretamente na magnitude dos fluxos dos gases. Por isso, é interessante monitorar a precipitação pluviométrica e a temperatura do ar. As chuvas nem sempre ocorrem na mesma intensidade e duração em dada região, e é provável que os registros de uma estação meteorológica localizada a algumas centenas de metros do local de monitoramento de gases não reflita o que se passa na área

de monitoramento. Por isso, havendo possibilidade, é recomendável instalar um pluviômetro (ou pluviógrafo) na área de interesse.

É no solo que os processos que irão produzir os gases ocorrem, sendo interessante monitorar diferentes camadas, sendo sugeridas 0-2; 2-5; 5-10 cm e 10-20 cm. No entanto, nem sempre é possível trabalhar com esta estratificação, em função de espaço de armazenamento, capacidade do laboratório etc. Assim, a amostragem da camada de 0-10 cm é o mínimo recomendável. As amostragens de solo podem ser feitas sempre que se fazem as amostragens dos gases, porém, dependendo do número de camadas monitoradas, isso nem sempre é possível. Assim, recomenda-se que as amostragens sejam feitas em períodos de ambiente contrastante (úmido e frio, quente e seco, úmido e quente etc.) e que cubram eventos que tenham potencial para promover mudanças nos fluxos, como preparo do solo, fertilização, aplicação de resíduos etc. As seguintes variáveis são importantes para o monitoramento:

- N mineral (NH_4^+ e NO_3^-): recomenda-se a análise colorimétrica pela sensibilidade e velocidade de análises, tanto para amônio quanto para nitrato do solo. Mas a destilação à vapor pode ser utilizada, assim como outros métodos testados para extratos de solo com soluções salinas. Para a análise de amônio, recomenda-se a colorimetria do salicilato (KEMPERS e ZWEERS, 1986), e para nitrato, a espectrometria de UV, descrita em Silva et al. (2013);
- Temperatura e umidade do solo: a temperatura do solo é mais determinante dos fluxos de gases do que a temperatura do ar, pois existe certa inércia para que varie em função da temperatura do ar, fato que é mais crítico com a profundidade de monitoramento. A utilização de termômetros digitais, tipo sonda, usados para monitoramento de alimentos funciona bem. Geotermômetros podem ser usados, porém tem custo elevado. A umidade do solo pode ser monitorada com equipamentos do tipo TDR, calibrados para as condições locais, ou por gravimetria;
- Porosidade preenchida por água: mais do que a umidade, o nível de preenchimento dos poros do solo com água indica o grau

de limitação de trocas de ar existente no solo, o que afeta a produção dos gases N_2O e CH_4 . Esta variável é calculada pela relação entre a umidade volumétrica do solo e a porosidade total. A umidade volumétrica é obtida através do produto da umidade gravimétrica pela densidade do solo. A porosidade do solo pode ser obtida pela equação:

$$p = \left(1 - \frac{ds}{dp} \right)$$

sendo ds a densidade do solo e dp a densidade de partículas.

- **Carbono orgânico dissolvido:** a disponibilidade de C lábil no solo é um dos fatores que controlam a atividade de microrganismos que produzem N_2O e CH_4 . Não é claro qual porção do C total do solo é lábil, sendo o C extraível com solução de sulfato de potássio 0,5 M, ou a matéria orgânica particulada, duas possibilidades para indicar a quantidade de C lábil existente no solo.

Quantificação da volatilização de amônia

Os métodos mais simples e acessíveis usados para quantificar as perdas de N por volatilização de amônia são baseados na captura da amônia em meio ácido. Para a Rede Fluxus, optou-se pela utilização do método desenvolvido por Araújo et al (2009), pela praticidade e custo, e por ter sido calibrado com ^{15}N , e mais tarde validado por Jantalia et al. (2012), cujo esquema se encontra na Figura 26.

De acordo com Araújo et al. (2009), a NH_3 volatilizada é capturada por uma câmara estática semiaberta, que consiste de um recipiente plástico transparente tipo PET de 2 litros, sem a base, com diâmetro de 10 cm, abrangendo 0,008 m² de área. Uma fita de espuma de polietileno com 3 mm de espessura, 2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento é suspensa verticalmente no interior da câmara com o auxílio de um arame rígido de 1,5 mm que também serve para fixar um frasco de 50 mL, no qual a parte inferior da fita é mantida. A fita é umedecida

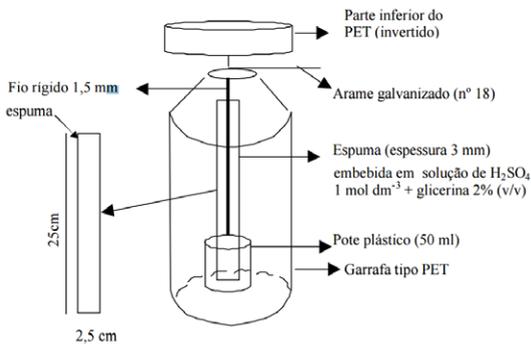


Fig. 26. Esquema do sistema coletor de N-NH₃ semiaberto livre estático (SALE) descrito em Araújo et al. (2009).

com 10 ml de solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + glicerina 2% (v v⁻¹), e o frasco onde a extremidade inferior ficará inserida com o que escorrer desta solução. A amônia emitida pelo solo ao passar através da câmara reage com o H₂SO₄ e forma sal de amônio aderido à espuma, que será extraído no laboratório.

A troca da fita absorvedora deve ser feita de dois em dois dias, e depois de três em três. Nos fertilizantes mais conhecidos é recomendado um monitoramento por 21 dias, por ser um período onde as perdas de N na forma de amônia acontecem. Fertilizantes nitrogenados de liberação lenta ou controlada podem ser avaliados por um tempo maior, o que pode ser determinado em um estudo prévio considerando-se as características deste fertilizante. No laboratório, a espuma juntamente com a solução ácida remanescente no frasco de 50 mL (o volume que sobra que irá variar de acordo com as condições climáticas) é transferida para Erlenmeyer de 250 mL, cujo peso é conhecido. Ao erlenmeyer são adicionados 40 mL de água destilada, anotando-se o peso final. O volume total de solução é obtido pela diferença de pesos (Erlenmeyer + solução – Erlenmeyer), subtraindo-se também o peso da espuma. O Erlenmeyer com a solução é levado a um agitador horizontal, à rotação de 220 rpm por 15 minutos. Uma alíquota de 2 mL é analisada por destilação à vapor e posterior titulação para quantificação do N amoniacal, tal como descrito em Alves et al. (1994). Além da destilação à vapor, também é possível quantificar

o N amoniacal por colorimetria, utilizando a reação de Berthelot modificada, tendo o salicilato de sódio como reagente (KEMPERS e ZWEERS, 1986), adotando o seguinte procedimento com adaptações: Inicialmente, uma alíquota de 2 mL da solução é transferida para tubo de ensaio. Em seguida adicionam-se 6 mL do reagente 1 (Preparo: em uma balança analítica, pesar 32,68 g de salicilato de sódio; 56,96 g de fosfato de sódio dibásico e 20,0 g de hidróxido de sódio; transferir para béquer de plástico de 2L contendo aproximadamente 800 mL de água deionizada e agitar a mistura até que os mesmos sejam dissolvidos; com o auxílio de um pHmetro, ajustar o pH para 13,1 com uma solução de NaOH 40%. Adicionar em seguida, 1 g de nitroprussiato de sódio e manter a agitação até que ele seja dissolvido; transferir a solução para um balão volumétrico de 2L e aferir o volume com água deionizada) e 1,5 mL do reagente 2 (Preparo: dissolver 53,20 g de NaOH, em 600 mL de água deionizada e deixar resfriar em temperatura ambiente; transferir para um balão volumétrico de 1L em polipropileno, adicionar 10 mL da solução de hipoclorito de sódio 12% e completar o volume com água deionizada) e agitar o tubo de ensaio em vórtex e aguardar 40 min (em ambiente escuro) para fazer a leitura da absorbância à 685 nm. Uma curva analítica com padrões de N-NH_4^+ de 0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L deve ser preparada na mesma matriz ácida em que as espumas ficam embebidas no sistema coletor usado no campo. A concentração de N-NH_3 na solução é calculada considerando-se a concentração de N na alíquota analisada e o volume total de solução (diferença de pesos).

O coletor é fixado no campo com auxílio de uma estaca, ou qualquer outro dispositivo que garanta que o vento não tombará a câmara. A Figura 27 mostra uma foto do coletor posicionado no campo.

É importante que a forma como a câmara fica fixada no campo não crie grande dificuldade nas trocas de espuma. A troca deve ser realizada o mais rápido possível, normalmente em não mais do que 2 a 3 minutos. Uma alternativa é preparar uma câmara extra para cada ponto e posicioná-la, com a retirada imediata da que estava no local. Use luvas

Foto: Talita Matos



Fig. 27. Câmara feita de garrafa PET posicionada em local fertilizado com N, escorada por uma estaca de madeira com o auxílio de elásticos de borracha.

Ilustração: Bruno J. R. Alves

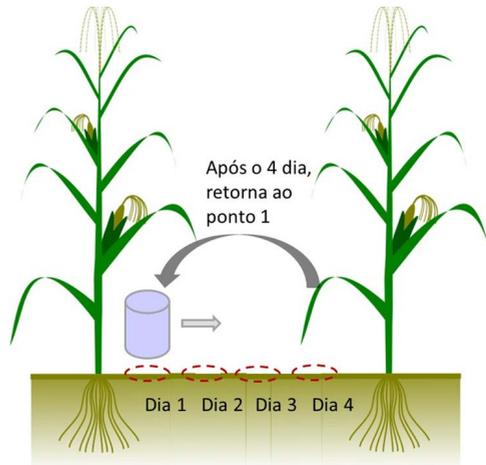


Fig. 28. Posicionamento da câmara para quantificar a volatilização de amônia na linha de fertilização da cultura do milho. Nos dias iniciais de monitoramento, as trocas de fita são diárias e, a cada troca, a câmara é posicionada em um ponto à frente. No quarto dia, a câmara retorna ao ponto 1.

de borracha, do tipo hospitalar, para soltar a fita do suporte e colocá-la no frasco, que deve ser tampado imediatamente.

Uma recomendação importante é mover o coletor para uma posição à frente, respeitando as condições de monitoramento (área fertilizada, linha ou entrelinha etc.), para evitar que os efeitos da chuva, vento, umidade do ar, temperatura e outros eventos fiquem limitados continuamente na área de monitoramento. O esquema da Figura 28 é uma sugestão para áreas fertilizadas com N.

O total de NH_3 é quantificado para o período de dias que foram realizados o monitoramento das perdas de N na forma de amônia, somando-se os totais de N-NH_3 encontrados em cada troca de fita dentro do período.

Considerações finais

Como mensagem final ao leitor, a equipe que elaborou este protocolo buscou apresentar aos interessados neste tipo de avaliação quais foram os princípios que nortearam as equipes envolvidas no projeto Fluxus, além de dicas e informações importantes sobre estes procedimentos. Como citado anteriormente, dada a amplitude geográfica do trabalho, muitas adaptações locais foram necessárias, pois nem sempre foi possível encontrar os mesmos materiais em todas as localidades estudadas. Nestes casos, o que prevaleceu foi a observação dos princípios e cuidados definidos nesse documento, além do bom senso.

Referências bibliográficas

ALVES, B. J. R.; SANTOS, J. C. F. dos; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S. Métodos de determinação do nitrogênio em solo e planta. In: HUNGRIA, M. E.; ARAÚJO, R. S. (Ed.). **Manual de métodos empregados em estudos de microbiologia agrícola**. Brasília: Embrapa-SPI, 1994. p. 449-470.

ALVES, B. J. R.; SMITH, K. A.; FLORES, R. A.; CARDOSO, A. S.; OLIVEIRA, W. R. D.; JANTALIA, C. P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Selection of the most suitable sampling time for static chambers for the estimation of daily mean N₂O flux from soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 46, p. 129-135, 2012.

ARAÚJO, E. S.; MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; SOARES, L. H. B.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, p. 769-776, 2009.

CONEN, F.; SMITH, K. A. An explanation of linear increases in gas concentration under closed chambers used to measure gas exchange between soil and the atmosphere. **European Journal of Soil Science**, v. 51, p. 111-117, 2000.

COSTA, F. S.; BAYER, C.; LIMA, M. A.; FRIGHETTO, R. T. S.; MACEDO, V. R. M.; MARCOLIN, E. Variação diária da emissão de metano em solo cultivado com arroz irrigado no Sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 38, n. 7, p. 2049-2053, 2008.

COSTA, F. S.; GOMES, J.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Métodos para avaliação das emissões de gases do efeito estufa no sistema solo-atmosfera. **Ciência Rural**, v. 36, n. 2, p. 693-700, 2006.

COUNCE, P. A.; KEISLING, T. C.; MITCHELL, A. J. A uniform, objective, and adaptive system for expressing rice development. **Crop Science**, Madison, v. 40, p. 436-443, 2000.

DE KLEIN, C. A. M.; HARVEY, M. J. **Nitrous Oxide Chamber Methodology Guidelines**. Global Research Alliance for Greenhouse Gases. 2012, 146 p. Disponível em: < https://www.globalresearchalliance.org/app/uploads/2013/05/Chamber_Methodology_Guidelines_Final-2013.pdf > .

DOBBIE, K. E.; MCTAGGART, I. P.; SMITH, K. A. Nitrous oxide emissions from intensive agricultural systems: Variations between crops and seasons, key driving variables, and mean emission factors. **Journal of Geophysical Research: Atmosphere**, v. 104, p. 26.891–26.899, 1999.

FRANZLUEBBERS, A.; CHAPPELL, J.; SAINJU, U. M.; SISTANI, K. R.; LIEBIG, M. A. Minimizing field time to get reasonable greenhouse gas flux estimates from many chambers. **ASA, CSSA e SSSA International Annual Meeting**, Nov. 2-5, 2014, Long Beach, CA. Disponível em: < <https://scisoc.confex.com/scisoc/2014am/webprogram/Paper88088.html> > .

GOMES, J.; BAYER, C.; COSTA, F. S.; PICCOLO, M. C.; ZANATTA, J. A.; VIEIRA, F. C. B.; SIX, J. Soil nitrous oxide emissions in long-term cover crops-based rotations under subtropical 16 climate. **Soil Tillage Research**, v. 106, p. 36-44, 2009.

HUTCHINSON, G. L.; LIVINGSTON, G. P. Use of chamber systems to measure trace gas fluxes. In: HARPER, L. A.; MOSIER, A. R.; DUXBURY, J. M.; ROLSTON, D. E. (ed). **Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change**. Madison: ASA; CSSA; SSA, 1993. p. 63-78. (ASA Specc. Publ. 55).

HUTCHINSON, G. L.; LIVINGSTON, G. P. Vents and seals in non-steady-state chambers used for measuring gas exchange between soil and the atmosphere. **European Journal of Soil Science**, v. 52, p. 675-682, 2001.

HUTCHINSON, G. L.; MOSIER, A. R. Improved soil cover method for field measurements of nitrous oxide fluxes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, p. 311- 316, 1981.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). 2006. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. **Greenhouse Gas Inventory Reference Manual**, vol. 4. Agriculture, Forestry and Land Use. Disponível em: < <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol4.html> > .

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the **Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor e H. L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the **Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex e P. M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

JANTALIA, C. P.; HALVORSON, A. D.; FOLETT, R. F.; ALVES, B. J. R.; POLIDORO, J. C.; URQUIAGA, S. Nitrogen source effects on ammonia volatilization as measured with semi-static chambers. **Agronomy Journal**, v. 104, p. 1093-1098, 2012.

JANTALIA, C. P.; SANTOS, H. P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R. Fluxes of nitrous oxide from soil under different crop rotations and tillage systems in the South of Brazil. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 82, p.161-173, 2008.

KEMPERS, A. J.; ZWEERS, A. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 17, p. 715-723, 1986.

LE MER, J.; ROGER, P. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review. **European Journal of Soil Biology**, v. 37, p. 25-50, 2001.

LESSA, A. C. R.; MADARI, B. E.; PAREDES, D. S.; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S.; JANTALIA, C. P.; ALVES, B. J. R. Bovine urine and dung deposited on Brazilian savannah pastures contribute differently to direct and indirect soil nitrous oxide emissions. **Agriculture, Ecosystems e Environment**, v. 190, p. 104-111, 2014.

MATTHIAS, A. D.; BLACKMER, A. M.; BREMNER, J. M. A simple chamber technique for field measurement of emissions of nitrous oxide from soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 9, p. 251-256, 1980.

MINAMIKAWA, K.; TOKIDA, T.; SUDO, S; PADRE, A.; YAGI, K. **Guidelines for measuring CH₄ an N₂O emissions from rice paddies by manually operated closed chamber method**. Tsukuba: National Institute for Agro-Environmental Sciences, 2015. 76 p.

MOSIER, A. R.; DELGADO, J. A.; KELLER, M. Methane and nitrous oxide fluxes in an acid Oxisol in western Puerto Rico: effects of tillage, liming and fertilization. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 30, p. 2087–2098, 1998.

PARKIN, T.; VENTEREA, R. Chamber-based trace gas flux measurements. In R.F. FOLLETT (ed.) **GRACEnet sampling protocols**. p. 3.1–3.9, 2010. Disponível em: < <https://www.ars.usda.gov/research/GRACEnet> > .

ROCHETTE, P.; ERIKSEN-HAMEL, N. S. Chamber measurements of soil nitrous oxide flux: Are absolute values reliable? **Soil Science Society American Journal**, v. 72, p. 331-342, 2008.

SILVA, E. C.; ZUCHELLO, F.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S. Avaliação do método da espectrometria UV para determinação de nitrato em extrato de solo. In: **Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, 28 julho a 2 de agosto, 2013, Florianópolis, SC. SBCS, Viçosa. 2013. Disponível em: < <http://cbcs2013.hospedagemdesites.ws/anais/arquivos/670.pdf> > .

SOUSA, R. O. de; BOHNEN, H.; MEURER, E. J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 26, p. 343-348, 2002.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim técnico, 5).

VENTEREA, R. T.; PARKIN, T. B.; CARDENAS, L.; PETERSEN, S. O.; PEDERSEN, A. R. Data analysis Considerations. In: DE KLEIN, C. A. M., HARVEY, M. J. (Eds.), **Nitrous Oxide Chamber Methodology Guidelines**. Global Research Alliance for Greenhouse Gases. 2012, 146 p. Disponível em: < https://www.globalresearchalliance.org/app/uploads/2013/05/Chamber_Methodology_Guidelines_Final-2013.pdf > .

Embrapa

Agrobiologia

MINISTÉRIO DA
**AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO**

