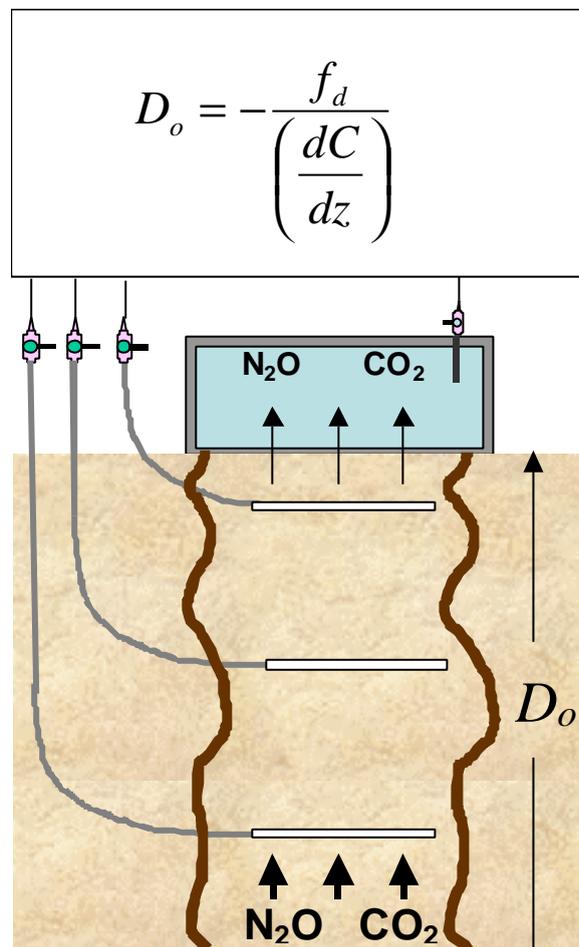


## Estimativa da Difusividade de N<sub>2</sub>O no Solo pela Lei de Fick Utilizando os Dados de Fluxo e Perfil de Concentração de CO<sub>2</sub> no Solo







Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Centro Nacional de Pesquisa em Agrobiologia  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

ISSN 1676-6709  
Dezembro/2007

# **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 25**

**Estimativa da Difusividade de N<sub>2</sub>O no  
Solo pela Lei de Fick Utilizando os Dados  
de Fluxo e Perfil de Concentração de CO<sub>2</sub>  
no Solo**

Bruno José Rodrigues Alves  
Segundo Urquiaga  
Robert Michael Boddey  
Claudia Pozzi Jantalia

*Seropédica – RJ*  
2007

Exemplares desta publicação podem ser adquiridas na:

**Embrapa Agrobiologia**

BR 465 – km 7

Caixa Postal 74505

23851-970 – Seropédica/RJ, Brasil

Telefone: (0xx21) 2682-1500

Fax: (0xx21) 2682-1230

Home page: [www.cnpab.embrapa.br](http://www.cnpab.embrapa.br)

e-mail: [sac@cnpab.embrapa.br](mailto:sac@cnpab.embrapa.br)

Comitê Local de Publicações: Eduardo F. C. Campello (Presidente)  
José Guilherme Marinho Guerra  
Maria Cristina Prata Neves  
Verônica Massena Reis  
Robert Michael Boddey  
Maria Elizabeth Fernandes Correia  
Dorimar dos Santos Felix (Bibliotecária)

Expediente:

Revisores e/ou ad hoc: Luis Henrique de Barros Soares e Janaína Ribeiro Costa

Normalização Bibliográfica: Dorimar dos Santos Felix

Editoração eletrônica: Marta Maria Gonçalves Bahia

1ª impressão (2007): 50 exemplares

A474e Alves, Bruno José Rodrigues

Estimativa da difusividade de N<sub>2</sub>O no solo pela Lei de Fick utilizando os dados de fluxo e perfil de concentração de CO<sub>2</sub> no solo / Segundo Urquiaga, Robert Michael Boddey, Claudia Pozzi Jantalia. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2007. 21 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Agrobiologia, ISSN 1676-6709; 25).

1. Perfil do solo. 2. Estrutura do solo. 3. Difusividade de gases. I. Urquiaga, S., colab. II. Boddey, R. M., colab. III. Jantalia, C. P., colab. IV. Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Agrobiologia (Seropédica, RJ). V. Título. VI. Série.

CDD 631.4

© Embrapa 2007

## **Autores**

### **Bruno José Rodrigues Alves**

Pesquisador da Embrapa Agrobiologia.

Rodovia BR 465, km 7. Caixa Postal 74505. Seropédica/RJ.  
CEP 23890-000

E-mail: [bruno@cnpab.embrapa.br](mailto:bruno@cnpab.embrapa.br)

### **Segundo Urquiaga**

Pesquisador da Embrapa Agrobiologia.

Rodovia BR 465, km 7. Caixa Postal 74505. Seropédica/RJ.  
CEP 23890-000

E-mail: [urquiaga@cnpab.embrapa.br](mailto:urquiaga@cnpab.embrapa.br)

### **Robert Michael Boddey**

Pesquisador da Embrapa Agrobiologia.

Rodovia BR 465, km 7. Caixa Postal 74505. Seropédica/RJ.  
CEP 23890-000

E-mail: [bob@cnpab.embrapa.br](mailto:bob@cnpab.embrapa.br)

### **Claudia Pozzi Jantalia**

Pesquisadora da Embrapa Agrobiologia.

Rodovia BR 465, km 7. Caixa Postal 74505. Seropédica/RJ.  
CEP 23890-000

E-mail: [claudia@cnpab.embrapa.br](mailto:claudia@cnpab.embrapa.br)



# SUMÁRIO

Resumo .....	5
Abstract .....	6
Introdução .....	7
Material e Métodos .....	9
Fluxo a partir da câmara estática fechada e amostragem de gases do perfil do solo .....	10
Estimativa da difusividade .....	11
Cálculo do fluxo e produção de N <sub>2</sub> O pela técnica de concentração no perfil do solo .....	12
Análises estatísticas.....	12
Resultados e Discussão .....	12
Conclusões .....	19
Referências Bibliográficas .....	19



# Estimativa da Difusividade de N<sub>2</sub>O no Solo pela Lei de Fick Utilizando os Dados de Fluxo e Perfil de Concentração de CO<sub>2</sub> no Solo

---

*Bruno José Rodrigues Alves  
Segundo Urquiaga  
Robert Michael Boddey  
Claudia Pozzi Jantalia*

## Resumo

---

O objetivo do presente trabalho foi testar um novo método para avaliar a difusividade de gases do solo para estudos com N<sub>2</sub>O, baseado em medidas dos fluxos de CO<sub>2</sub> para a atmosfera e de concentração de CO<sub>2</sub> no perfil do solo. A hipótese foi a de que o fluxo de N<sub>2</sub>O, calculado com as concentrações de N<sub>2</sub>O no solo e difusividade, não deveria ser diferente do fluxo de N<sub>2</sub>O estimado por uma câmara estática fechada. O estudo foi feito em condições controladas, em um cilindro de 1 m de diâmetro x 0,5 m de altura, preenchido até 0,3 m com solo seco ao ar e peneirado, com peneira de 2 mm. Um sistema para amostragem de gases foi montado nas profundidades de 5 e 15 cm. Uma câmara estática foi montada sobre o mesmo ponto para avaliação de fluxo de gás. As amostras de gases nas diferentes profundidades do solo foram retiradas durante um período de 41 dias, sempre no mesmo horário em que se fazia a medida do fluxo de gases para a atmosfera. Cada amostra era analisada para as concentrações de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O por cromatografia gasosa. Pela proposta do trabalho, a difusividade foi calculada utilizando a Lei de Fick, sendo as variáveis, gradiente de concentração na camada de solo e fluxo do gás, determinadas com base nas análises de CO<sub>2</sub>. Também se estimou a difusividade pelo modelo de Marshall, baseado na tortuosidade, estabelecida pela umidade e porosidade do solo em cada camada. Os resultados mostraram que os fluxos de N<sub>2</sub>O, calculados usando a difusividade obtida pelo método do CO<sub>2</sub>, tendo como referência a camada de solo de 0-5 cm, ficaram semelhantes aos medidos com a câmara estática. Considerando a camada de 0-15 cm, os fluxos calculados foram 40% superiores ao da câmara estática. Os fluxos de N<sub>2</sub>O calculados usando a difusividade pelo modelo de Marshall foram 5 a 9 vezes maiores que o medido com a câmara estática. Conclui-se que o método do CO<sub>2</sub> permite estimativas mais reais da difusividade do N<sub>2</sub>O no solo, sendo uma opção mais simples e rápida do que aquelas baseadas no radioisótopo, como o Rn<sup>222</sup>.

Termos para indexação: difusividade de gases; N<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub>; Lei de Fick

# Estimating Soil N<sub>2</sub>O Diffusivity from Fick's Law Using Soil CO<sub>2</sub> Concentration Profile and Efflux

---

## Abstract

---

The present work aimed to evaluate a new method to estimate the soil diffusivity of gases to be used in studies of N<sub>2</sub>O, based on measurements of soil CO<sub>2</sub> efflux and the soil CO<sub>2</sub> profile. The hypothesis was the soil N<sub>2</sub>O efflux, estimated from the soil N<sub>2</sub>O concentrations and diffusivity would not be different from the N<sub>2</sub>O efflux estimated by using a closed static chamber.

The study was carried out under controlled conditions in a cylinder of 1 m diameter by 0.5 m height, filled in with air dried 2 mm sieved soil up to 0.3 m. A soil air sampling system was built at 5 and 15 cm depth. A closed static chamber was in the soil surface at the same place for gas efflux evaluation. Gas sampling from the different soil depths were taken during 41 days, always at the same time of gas efflux measurement. Each gas sample was analyzed for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O concentration by gas chromatography. According to the proposal, gas diffusivity was calculated using the Fick's Law, and the variables gas concentration gradient of each layer and gas efflux determined from the analysis of CO<sub>2</sub>. The diffusivity was also estimated by the Marshall's model, taking into account the soil tortuosity, calculated using soil moisture and porosity of each layer.

The results have shown that the N<sub>2</sub>O fluxes calculated from the diffusivity obtained from CO<sub>2</sub> data from the 0-5cm soil layer were similar to the fluxes measured using the static chamber. Considering the 0-15 cm soil layer the fluxes were 40% greater than that obtained with the static chamber. Fluxes of N<sub>2</sub>O calculated using diffusivity from Marshall's model were almost five to nine times greater than the fluxes measured with static chamber. It can be concluded that the method using CO<sub>2</sub> as a reference gas allows more reliable estimates of N<sub>2</sub>O diffusivity in soil, being a simpler and faster option than the ones based on radioisotopes such as Rn<sup>222</sup>.

Index terms: gas diffusivity; N<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub>; Fick's Law

## Introdução

---

O óxido nitroso ( $N_2O$ ) está entre os três gases mais importantes relacionados ao efeito estufa, sendo a agricultura a principal fonte antrópica deste gás para a atmosfera (SMITH, 2003). Este gás é um intermediário dos processos de nitrificação e desnitrificação, sendo o último processo responsável pelas maiores emissões de  $N_2O$  nos solos agrícolas (MOSIER et al., 2004).

As medições dos fluxos de  $N_2O$  do solo, em campo, têm sido feitas principalmente através de métodos micrometeorológicos e pelo uso de câmaras de incubação, onde o gás emitido se acumula por um intervalo de tempo pré-determinado. Estas técnicas permitem estimar as emissões do solo para investigar o efeito do manejo agrícola, porém não permitem um estudo mais detalhado da origem do gás no perfil do solo. Em alguns casos, estudos mais detalhados da dinâmica do gás são necessários, sendo importante identificar os sítios do solo em que as emissões ocorrem, assim como os grupos funcionais de microrganismos envolvidos (DAVIDSON & SCHIMMEL, 1995).

O uso do plantio direto, o desmatamento para implantação de pastagens ou qualquer outra alteração no uso da terra, pode alterar a distribuição de resíduos no solo e seu perfil de adensamento, além das interações com a acumulação de água e regime de temperaturas, o que altera os processos de nitrificação e desnitrificação (SMITH, 2003). Embora seja descrito que as áreas sob plantio direto (SMITH & CONEN, 2004) ou recentemente plantadas com pastagens (VELDKAMP et al., 1999), por exemplo, têm suas emissões de  $N_2O$  aumentadas, não se sabe ao certo, a partir das técnicas usadas, se seria decorrente de simples alterações no ambiente do solo, ou uma redistribuição quantitativa e qualitativa de organismos heterotróficos e autotróficos envolvidos nas emissões de  $N_2O$ .

Uma possibilidade para melhor entender como os processos ocorrem no solo seria através do uso da técnica proposta por JONG & SCHAPPER (1972) para  $CO_2$ , conhecida como “técnica de concentração do gás no perfil do solo”. De acordo com esta técnica, é possível calcular a produção de um gás, gerado de um volume de solo correspondente ao de uma camada do solo da qual se retiram amostras do gás para a análise de sua concentração, assumindo-se que exista uma estabilidade nas concentrações do gás no solo durante

a amostragem. Com base nos fluxos calculados tomando como referência a concentração no limite superior e no limite inferior da camada, conhecendo-se também a difusividade do solo, calcula-se a produção do gás daquela camada. Integrando-se a produção de gás por camada também é possível calcular o fluxo de gás para a atmosfera. Apesar de seu potencial para estudos da dinâmica de gases no perfil do solo, a inconsistência dos fluxos de gás para a atmosfera, em estudos de correlação com outras técnicas, diminuiu a confiança para a sua utilização (DAVIDSON et al., 2002). Segundo esses autores, a principal crítica é a dificuldade em estimar a difusividade do gás no solo, principalmente quando existe flutuação da umidade.

A difusividade do solo tem sido estimada por modelos empíricos, baseados na porosidade e umidade do solo, sendo a última opção mais utilizada pela praticidade. No entanto, os modelos têm seus parâmetros alterados em função do tipo de solo e de sua estrutura (SCHJONNING et al., 1999).

A limitação quanto a correta estimativa da difusividade do  $N_2O$  no solo se confunde com problemas como o da alta variabilidade espacial, alta dissolução na solução do solo e à possibilidade de redução ao longo do caminho da molécula do gás para a superfície (HEINKE & KAUPENJOHANN, 1999). Em outras palavras, não se sabe ao certo se o valor de difusividade utilizado é inapropriado ou se o gás não chega à superfície pela sua interação com o meio, o que invalidaria o uso da técnica de perfil de concentração para cálculo dos fluxos de  $N_2O$  do solo.

LEHMANN et al. (2000) avaliou a difusividade de um solo através do isótopo  $Rn^{222}$  produzido naturalmente no solo. Os dados mostraram grande consistência com as variações de umidade, tornando-se uma técnica com grande potencial para medidas de difusividade de gases.

No presente trabalho, propõe-se uma forma de determinar a difusividade do  $N_2O$  no solo a partir do  $CO_2$ . Como a difusividade de  $N_2O$  no ar é semelhante a do  $CO_2$  (MASSMANN, 1998), assumiu-se que a tortuosidade afetaria de forma semelhante o percurso da molécula do solo para o ar. Pelo proposto, a difusividade é calculada com base na Lei de Fick, tomando-se como referência as concentrações de  $CO_2$  nos limites da camada de solo a ser

investigada e o fluxo de CO<sub>2</sub>, calculado a partir do uso da técnica de câmara estática fechada. Para isso, assumiu-se que, numa condição de solo com baixa saturação com água, a dissolução de CO<sub>2</sub> é desprezível, e que o uso da câmara estática fechada não altera significativamente o fluxo real de CO<sub>2</sub> do solo.

## Material e Métodos

---

O estudo foi desenvolvido em condições controladas, utilizando-se um solo franco arenoso cujas características químicas e físicas se encontram na Tabela 1. O solo foi secado ao ar e peneirado em peneira de 2 mm. Um cilindro com 1 m de diâmetro e 0,5 m de altura foi preenchido com o solo até 0,3 m. A cada 0,05 m o solo colocado era levemente compactado com um rolo de madeira. Durante o preenchimento do cilindro com solo, oito tubos membrana Accurel<sup>®</sup> (GUT et al., 1998), com 1,05 m de comprimento, conectados a um tubo capilar de PVC montado a uma válvula plástica de 3 vias, eram colocados em quatro pontos aproximadamente eqüidistantes, em duas profundidades do solo (5 cm e 15 cm). Antes de serem enterrados, os tubos foram moldados em forma de espiral, com um diâmetro próximo de 15 cm.

Após o preenchimento do cilindro, os corpos de quatro câmaras estáticas fechadas (DOBBIE et al., 1999) foram inseridos 4 cm no solo, em cada um dos quatro pontos onde os tubos membrana haviam sido enterrados.

O solo foi inicialmente umedecido com a adição de 40 litros de água, além de mais 2 litros de uma solução de nitrato de amônio que continha o equivalente a 60 kg N ha<sup>-1</sup>. No terceiro dia após o umedecimento e aplicação do fertilizante, iniciaram-se as amostragens de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O das duas profundidades em estudo. No mesmo momento das amostragens em profundidade, fazia-se a medição dos fluxos dos gases com a câmara estática. Passados 18 dias, foi feito novo umedecimento do solo. Dois dias após, se reiniciaram as amostragens de gases.

No momento de cada amostragem, fazia-se a medição da umidade do solo por reflectometria (Theta Meter HH1, Delta-T Services, Cambridge, UK) e da temperatura, utilizando-se termômetro digital

(KM221, Comark, Hertfordshire, UK), nas profundidades de 0-5 cm e 7-12 cm.

Tabela 1. Algumas características físicas e químicas do solo usado no estudo.

Profundidade do solo	areia	Silte	argila	Porosidade*	pH	C	N
	%					g kg <sup>-1</sup>	
0-5 cm	58	38	4	57%	5,02	48,4	3,4
7-12 cm				59%			

\*  $\phi = \left(1 - \frac{D_s}{D_p}\right) \times 100$ , sendo a densidade da partícula,  $D_p$ , igual a 2,65 g cm<sup>-3</sup>.

## Fluxo a partir da câmara estática fechada e amostragem de gases do perfil do solo

A câmara estática era uma seção de PVC rígido com 25 cm de altura e 24,5 cm de diâmetro com a borda superior modificada pela adição de um anel com 2 cm de largura para permitir a vedação da tampa de metal colocada no momento da amostragem de gases. Um anel de borracha macia, colado na tampa de metal garantia a vedação do sistema. Após a colocação da tampa sobre a seção de PVC, grampos plásticos eram colocados para eliminar qualquer mau-contato que permitisse trocas gasosas pela tampa. Nas amostragens dos gases, retiravam-se cerca de 30 ml do ar da câmara ao início, e a cada 10 min até um tempo final de incubação de 40 min, utilizando-se seringas plásticas. As seringas eram conectadas à câmara utilizando-se válvulas de três vias.

As amostragens foram feitas durante um período de 41 dias. Em cada ocasião, tomava-se a medida de temperatura e umidade de cada profundidade do solo.

Em seguida tiravam-se amostras do ar do solo através do uso de seringas plásticas de 5 ml, descartando-se um primeiro volume de 3 ml. Imediatamente após a retirada das amostras do ar do solo se colocava a tampa da câmara e retirava-se uma amostra inicial do ar aprisionado no interior da mesma. Daí em diante, a cada 10 minutos

se retirava uma nova amostra do ar até se completar 40 minutos de incubação.

As amostras de ar foram analisadas por cromatografia, utilizando-se um detector por condutividade térmica para o CO<sub>2</sub> (ZERVA et al., 2005), e um detector por captura de elétrons para N<sub>2</sub>O (DOBBIE et al., 1999).

A partir das amostragens feitas com a câmara estática, os fluxos (*f*) de CO<sub>2</sub> (em μmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) foram calculados pela equação:

$$f = \frac{dC}{dt} \times \frac{V}{A} \times \frac{1}{V_m}$$

Onde,  $dC/dt$  é a mudança de concentração do gás (μL L<sup>-1</sup>) na câmara no intervalo de incubação  $dt$  (em s);  $V$  e  $A$  são respectivamente o volume da câmara (L) e a área de solo coberta pela câmara (m<sup>2</sup>);  $V_m$  é o volume molecular na temperatura de amostragem (μL μmol<sup>-1</sup>). A temperatura do ar era medida durante o período de amostragem. Os fluxos de N<sub>2</sub>O foram calculados de forma similar, porém expressos em g N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, multiplicando-se o número de moles de N<sub>2</sub>O por 28.

## Estimativa da difusividade

De acordo com a proposta do presente estudo, a difusividade do N<sub>2</sub>O no solo ( $D$ ), em cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, foi calculada pela equação de Fick, alimentada com as concentrações no solo e fluxo de CO<sub>2</sub>:

$$f_{CO_2} = -D \frac{\Delta C}{\Delta z}, \text{ ou seja, } D = -\frac{f_{CO_2} \times \Delta z}{\Delta C}$$

Onde,  $f_{CO_2}$  é o fluxo de CO<sub>2</sub> (μmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) estimado pela câmara estática fechada;  $\Delta C/\Delta z$ , o gradiente de concentração de CO<sub>2</sub>, em μmol/cm<sup>3</sup>, na profundidade  $\Delta z$  (cm).

A difusividade do N<sub>2</sub>O no solo também foi estimada através do uso do modelo proposto por Marshall, adaptado por MOLDRUP et al. (2000) para condição de solo úmido:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\epsilon^{2.5}}{\Phi}$$

Onde,  $D_s$  é a difusividade do gás no solo;  $D_o$ , a difusividade do gás no ar;  $e$ , o espaço poroso ocupado por ar; e  $\theta$ , a porosidade total do solo. A porosidade do solo foi calculada pela relação entre a densidade do solo (Tabela 1) e a densidade da partícula, a última considerada como  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ .

O valor de  $D_o$  utilizado foi  $0,1316 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (MASSMANN, 1998), sendo corrigido ( $D_{corr}$ ) para as temperaturas e pressões atmosféricas registradas em cada dia de amostragem, aplicando-se a equação:

$$D_{corr} = D_o \times \left( \frac{T}{293} \right)^{1,75} \times \left( \frac{P}{101} \right)$$

Onde,  $T$  é a temperatura registrada em K (Kelvin), e  $P$  a pressão atmosférica em kPa.

## **Cálculo do fluxo e produção de $\text{N}_2\text{O}$ pela técnica de concentração no perfil do solo**

O fluxo de  $\text{N}_2\text{O}$  foi calculado aplicando-se a equação de Fick, descrita anteriormente, utilizando-se o valor de difusividade obtido para  $\text{CO}_2$ , ou pelo modelo de Marshall modificado.

## **Análises estatísticas**

As médias das concentrações dos gases medidos no perfil do solo, assim como as médias dos fluxos calculados e medidos, foram apresentadas em forma gráfica com os correspondentes erros padrões. Foram feitas regressões lineares entre os fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  medidos e os calculados pela técnica de concentração no perfil do solo, com a difusividade determinada pelo modelo de Marshall, ou pela utilização do  $\text{CO}_2$  como referência.

## **Resultados e Discussão**

---

Os fluxos de  $\text{CO}_2$  oscilaram entre  $5,13$  e  $0,62 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , com os maiores valores ocorrendo após o umedecimento do solo, principalmente após o segundo evento de umedecimento (Figura 1). Com relação ao  $\text{N}_2\text{O}$ , os fluxos mais elevados foram observados no início do estudo, da ordem de  $75 \text{ g N-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ , e decresceram continuamente até o segundo evento de umedecimento do solo, que

produziu um pequeno efeito na elevação dos fluxos desse gás (Figura 1) com contínuo decréscimo desde então. Os fluxos observados tanto para  $\text{CO}_2$  como para  $\text{N}_2\text{O}$  estavam dentro do observado na literatura, sendo a queda contínua nos fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  um efeito do esgotamento do  $\text{NO}_3^-$  derivado do fertilizante associado a condições mais arejadas devido a secagem do solo entre os eventos de umedecimento.

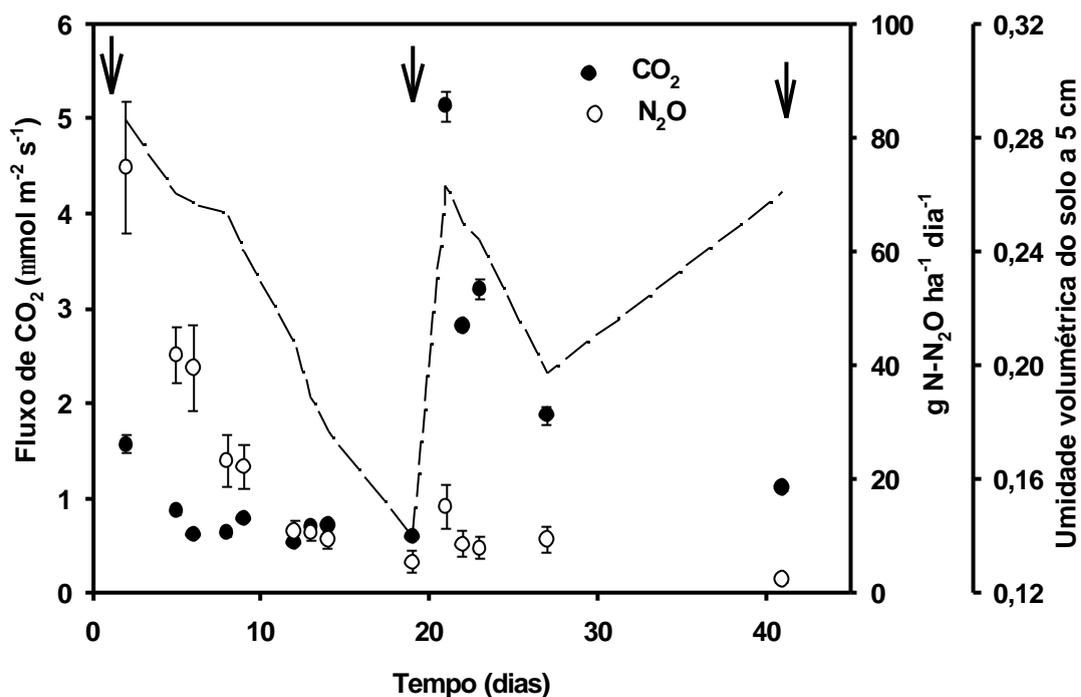


Figura 1. Variação da umidade do solo e dos fluxos de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  ao longo dos 41 dias de estudo. Os pontos representam as médias de quatro repetições, e as barras, o erro padrão da média. As setas indicam os momentos de umedecimento do solo.

As concentrações de  $\text{CO}_2$  aumentaram com a profundidade do solo, sendo as diferenças mais marcantes após os eventos de umedecimento do solo (Figura 2). Na primeira amostragem após o evento de umedecimento inicial, a concentração de  $\text{CO}_2$  na profundidade de 5 cm era 6 vezes maior do que o observado no ar ambiente, e na de 15 cm, 9 vezes maior.

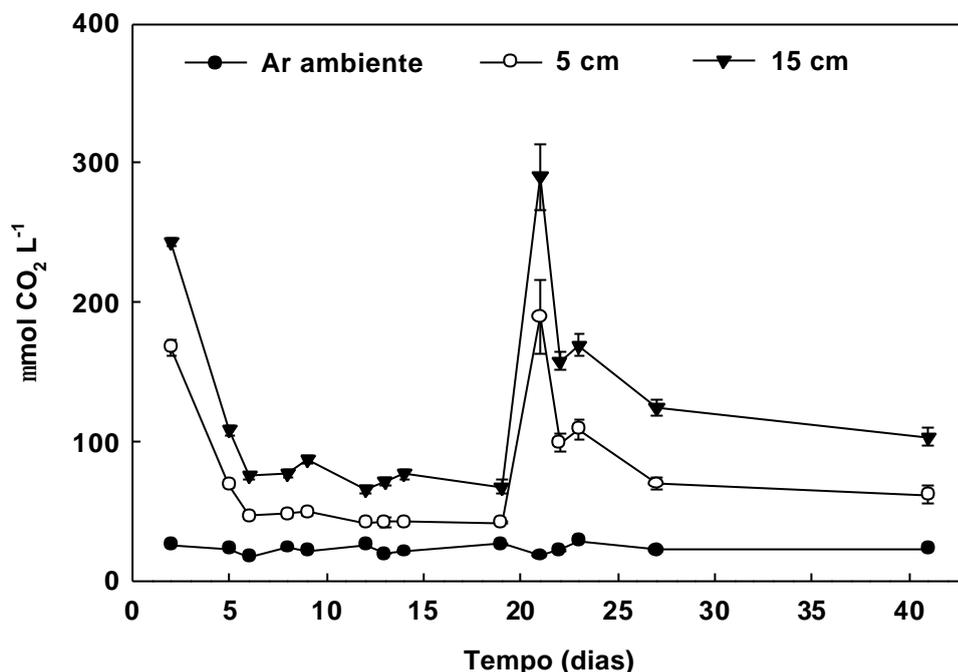


Figura 2. Concentração de  $\text{CO}_2$  no ar ambiente e nas profundidades de 5 e 15 cm do solo, durante o período de estudo. Os pontos representam as médias de quatro repetições, e as barras, o erro padrão da média.

Essas proporções, que chegaram a ser 10 a 16 vezes maiores após o segundo evento de umedecimento aos 21 dias, para 5 e 15 cm, respectivamente. Fora dessas datas de amostragem, as concentrações de  $\text{CO}_2$  no solo foram em média de 2,6 vezes maiores do que no ar ambiente, a 5 cm de profundidade, e 4,1 vezes maior, a 15 cm.

Em relação ao  $\text{N}_2\text{O}$ , a concentração no perfil do solo após o primeiro evento de umedecimento foi, aproximadamente, 20 vezes maior, a 5 cm, e 51 vezes maior, a 15 cm, do que o medido no ar ambiente (Figura 3). Essas diferenças foram se reduzindo rapidamente até o nono dia, quando as concentrações a 5 cm foram de 2,2 e 1,2 vezes o observado no ar ambiente, enquanto que a 15 cm essa variação foi de 2,5 a 5 vezes. O segundo evento de umedecimento aumentou levemente a concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  no solo, e o terceiro evento não trouxe modificações perceptíveis.

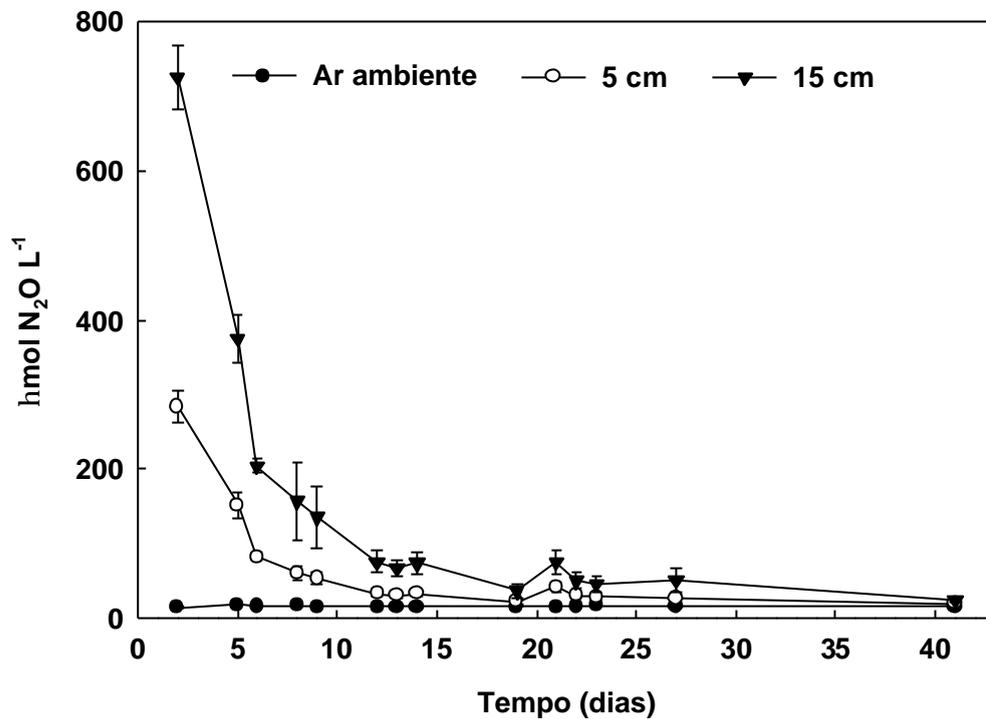


Figura 3. Concentração de  $N_2O$  no ar ambiente e nas profundidades de 5 e 15 cm do solo, durante o período de estudo. Os pontos representam as médias de quatro repetições, e as barras, o erro padrão da média.

A difusividade do  $N_2O$  no solo, calculada pelo modelo de Marshall modificado por MOLDRUP et al. (2000), foi maior nos primeiros 5 cm do solo, exatamente o contrário do estimado com a aplicação da lei de Fick, considerando as concentrações e fluxos de  $CO_2$  do solo (Tabela 2). Enquanto os valores de difusividade determinados pela aplicação do modelo de Marshall, em termos médios para cada profundidade, variaram de  $0,0354$  a  $0,0781 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , utilizando-se os dados de  $CO_2$ , variaram de  $0,0153$  a  $0,0251 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Tabela 2. Difusividades médias, maiores e menores de N<sub>2</sub>O no solo durante os 41 dias do estudo, para as profundidades de 0-5, 5-15 e 0-15 cm, estimadas pelo modelo de Marshall e pela aplicação da Lei de Fick aos dados CO<sub>2</sub>.

Profundidade do solo (cm)	Difusividade do N <sub>2</sub> O no solo (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )					
	Modelo de Marshall			Lei de Fick/CO <sub>2</sub>		
	Maior	Menor	Média	Maior	Menor	Média
0-5	0,1356	0,0517	0,0781	0,0204	0,0056	0,0153
5-15 <sup>1</sup>	0,0607	0,0164	0,0354	0,0415	0,0134	0,0251
0-15 <sup>2</sup>	0,0857	0,0313	0,0496	0,0345	0,0108	0,0219

<sup>1</sup>A estimativa para difusividade pelo CO<sub>2</sub> para a profundidade de 5-15 cm foi feita com base nas difusividades medidas para 0-5 cm e 0-15 cm, ponderada pelas respectivas profundidades.

<sup>2</sup>A estimativa para difusividade pelo modelo de Marshall para a profundidade de 0-15 cm foi feita com base nas difusividades medidas para 0-5 cm e 5-15 cm, ponderada pelas respectivas profundidades.

A regressão linear entre os fluxos de N<sub>2</sub>O medidos pela técnica de câmara estática e os estimados pela técnica de gradiente de concentração no solo, com a difusividade obtida pela aplicação do modelo de Marshall mostrou que a última superestimou os fluxos em 8,8 vezes, quando se tomou como referência a profundidade de 0 a 5 cm (Figura 4). Por outro lado, os fluxos estimados pela técnica de gradiente de concentração para a profundidade de 0-5 cm, usando a difusividade estimada pelo CO<sub>2</sub>, foram semelhantes àqueles medidos pela técnica de câmara estática (Figura 5). Isso mostra que o modelo modificado por MOLDRUP et al. (2000), para solos perturbados superestima muito o fluxo final do gás para a atmosfera. É possível que a solubilidade do gás na solução do solo possa influenciar o processo, e que a difusividade estimada pela dinâmica de CO<sub>2</sub> teria embutido esse processo, assumindo que nos níveis de umidade do solo, a dissolução de ambas as moléculas tenha sido semelhante. Isso seria mais um aspecto positivo para o método proposto.

Utilizando-se o modelo de Marshall, para a profundidade de 0-15 cm, ainda observou-se uma superestimação dos fluxos pelo gradiente de concentração, porém, quase a metade do observado para a condição mais superficial (Figura 4).

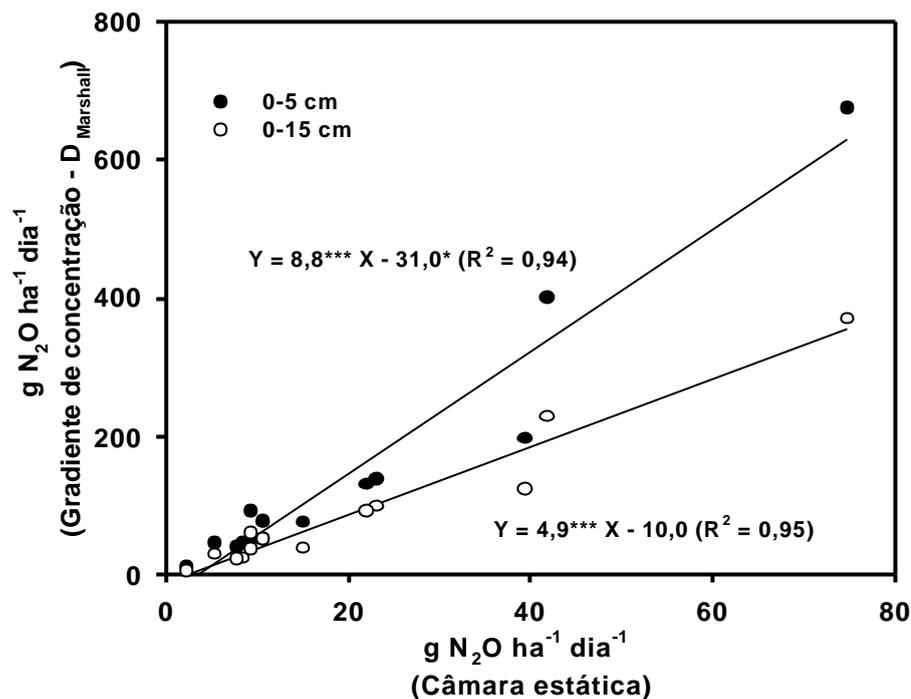


Figura 4. Regressão entre os fluxos de N<sub>2</sub>O estimados pela câmara estática e pela técnica de gradiente de concentração utilizando a difusividade estimada pelo modelo de Marshall, para 0-5 e 0-15 cm de profundidade do solo. \* e \*\*\* significativo a 5% e 0,1%, respectivamente.

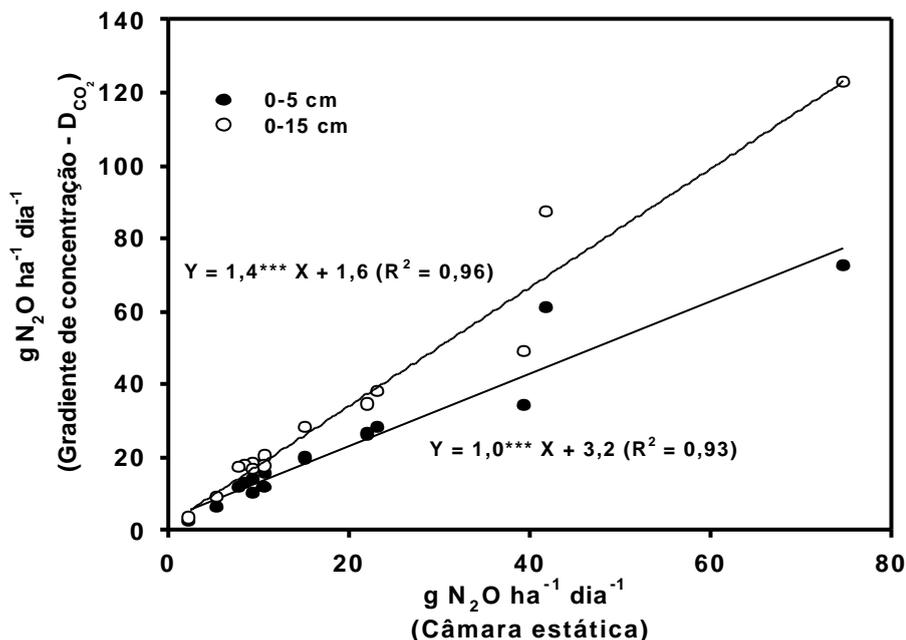


Figura 5. Regressão entre os fluxos de N<sub>2</sub>O estimados pela câmara estática e pela técnica de gradiente de concentração utilizando a difusividade estimada pela aplicação da Lei de Fick aos dados de concentração e fluxo de CO<sub>2</sub>, para 0-5 e 0-15 cm de profundidade do solo. \*\*\* significativo a 0,1%.

Utilizando o método do CO<sub>2</sub>, para estimar a difusividade para a profundidade de 0-15 cm, encontraram-se fluxos 40 % maiores do que

os obtidos pela câmara estática (Figura 5). Nessa profundidade, que conservava maior umidade, além das observações acima feita para ambas as técnicas, é possível que a redução de  $N_2O$  a  $N_2$  antes de chegar à superfície seja responsável pela superestimação dos fluxos pelo perfil de concentração (LI & KELLIHER, 2005).

As difusividades do  $N_2O$  no solo, estimadas a partir do modelo de Marshall, estão relacionadas inversamente com a umidade do solo, e resultaram em fluxos de  $N_2O$  cuja magnitude foi derivada somente das concentrações do gás no perfil do solo e das características físicas do solo. Assim, qualquer efeito físico, como a solubilização na água do solo (HEINKE & KAUPENJOHANN, 1999), ou biológico, como consumo por microrganismos (LI & KELLIHER, 2005), não são levados em conta, o que explicaria a grande diferença entre os fluxos calculados por diferença de concentração no perfil do solo e aqueles pelo uso da câmara estática. No entanto, o efeito significativo da dissolução de  $N_2O$  no solo seria esperado somente em condições próximas da saturação do espaço poroso com água (HEINKE & KAUPENJOHANN, 1999). No presente estudo, a saturação do espaço poroso atingiu um máximo de 50%, com base na porosidade (Tabela 1) e umidade volumétrica do solo (Figura 1) sendo menor o efeito da dissolução.

A difusividade calculada pela aplicação da lei de Fick aos dados de  $CO_2$  também mostrou uma relação inversa com a umidade do solo. Como a saturação do espaço poroso não foi elevada, pode-se desprezar a dissolução de  $CO_2$  por ser muito pequena frente às concentrações de  $CO_2$  no ar do solo. Como a atividade autotrófica abaixo da superfície do solo é limitada pela insuficiência de luz, somente a tortuosidade influenciaria a difusão de  $CO_2$  do solo. Como as moléculas de  $CO_2$  e  $N_2O$  apresentam difusividades no ar semelhantes, a única razão para as diferenças entre as técnicas de gradiente de concentração de  $N_2O$  e câmara estática para medição dos fluxos de  $N_2O$  do solo seria decorrente de processos biológicos, que poderiam estar reduzindo o  $N_2O$  antes que chegasse a superfície (LI & KELLIHER, 2005). Assim o  $N_2O$  quantificado em profundidade, não seria correspondente ao  $N_2O$  que estaria escapando pela superfície do solo. Este efeito seria mais forte com o aumento da profundidade do solo, o que explicaria a estimativa de fluxo 40% maior observada quando se considerou a profundidade de 0-15 cm (Figura 5).

Não obstante, os resultados confirmaram que o uso de um gás referência (LEHMANN et al., 2000) permite melhor avaliação da difusividade do que modelos empíricos como o proposto por MOLDRUP et al. (2000).

## Conclusões

---

A determinação da difusividade do N<sub>2</sub>O no solo é um dos pontos que limitam a aplicação da técnica de perfil de concentração desse gás no solo, e o uso do CO<sub>2</sub> como gás referência, combinando as técnicas de gradiente de concentração e câmara estática é uma ferramenta com grande potencial para a estimativa *in situ* desse parâmetro.

## Referências Bibliográficas

---

DAVIDSON, E. A.; SAVAGE, K.; VERCHOT, L. V.; NAVARRO, R. Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration. **Agricultural and Forest Meteorology**, Amsterdam, v. 113, n. 1-4, p. 21-37, dec. 2002.

DAVIDSON, E. A.; SCHIMEL, J. P. Microbial processes of production and consumption of nitric oxide, nitrous oxide, and methane. In: MATSON, P.; HARRIS, R., (Ed.). **Methods in ecology: trace gases**. Oxford: Blackwell Scientific, 1995. p. 327-357.

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-Atmospheres**, Washington, v. 104, n. D21, p. 26891-26899, nov. 1999.

GUT, A.; BLATTER, A.; FAHRNI, M.; LEHMANN, B. E.; NEFTEL, A.; STAFFELBACH, T. A new membrane tube technique (METT) for continuous gas measurements in soils. **Plant and Soil**, Netherlands, v. 198, n. 1, p. 79-88, jan. 1998.

HEINKE, M.; KAUPENJOHANN, M. Effects of soil solution on the dynamics of N<sub>2</sub>O emissions; a review. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Netherlands, v. 55, p. 133-157, 1999.

JONG, E. D.; SCHAPPER, H. J. Calculation of soil respiration and activity from CO<sub>2</sub> profiles in soil. **Soil Science**, Madison, v. 113, n. 5, p. 328-333, 1972.

LEHMANN, B. E.; LEHMANN, M.; NEFTEL, A.; TARAKANOV, S. V. Radon-222 monitoring of soil diffusivity. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 27, n. 23, p. 3917–3920, dec. 2000.

LI, Z.; KELLIHER, F. M. Determining nitrous oxide emissions from subsurface measurements in grazed pasture: a field trial of alternative technology. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 43, n. 6, p. 677-687, 2005.

MASSMAN, W. J. A review of the molecular diffusivities of Hg vapor in air, O-2 and N-2 near STP and the kinematic viscosity and thermal diffusivity of air near STP. **Atmospheric Environment**, New York, v. 32, n. 6, p. 1111-1127, mar. 1998.

MOLDRUP, P.; OLESEN, T.; GAMST, J.; SCHONNING P.; YAMAGUCHI, T.; ROLSTON, D. E. Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: water-induced linear reduction model. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 5, p. 1588-1594, sep./oct. 2000.

MOSIER, A. R.; WASSMANN, E.; VERCHOT, L.; KING, J.; PALM, C. Methane and nitrogen oxide fluxes in tropical agricultural soils: sources, sinks and mechanisms. **Environment, Development and Sustainability**, v. 6, p. 11-49, 2004.

SCHJONNING, P.; THOMSEN, I. K.; MOBERG, J. P.; DE JONGE, H.; KRISTENSEN, K.; CHRISTENSEN, B. T. Turnover of organic matter in differently textured soils - I. Physical characteristics of structurally disturbed and intact soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 89, n. 3-4, p. 177-198, 1999.

SMITH, K. A. Soil-atmosphere interactions. In: BENBI, D. K.; NIEDER, R. (Ed.). **Handbook of process and modeling in the soil-plant system**. New York: The Haworth, 2003. p. 313-344.

SMITH, K. A.; CONEN, F. Impacts of land management on fluxes of trace greenhouse gases. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 20, Suppl. S, p. 255-263, jun. 2004.

VELDKAMP, E.; DAVIDSON, E.; ERICKSON, H.; KELLER, M.; WEITZ, A. Soil nitrogen cycling and nitrogen oxide emissions along a pasture chronosequence in the humid tropics of Costa Rica. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 31, n. 3, p. 387-394, mar. 1999.

ZERVA, A.; BALL, T.; SMITH, K. A.; MENCUCCINI, M. Soil carbon dynamics in a Sitka spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Carr.) chronosequence on a peaty gley. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 205, n. 1-3, p. 227–240, feb. 2005.







---

*Agrobiologia*

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

