

## MONITORAMENTO DA PERDA DE NITROGÊNIO MINERAL NA FORMA DE N<sub>2</sub>O EM SOLO DE PASTAGEM

Daniel da Silva Santos<sup>1</sup>

Mila Vieira da Rocha<sup>2</sup>

Willian Pereira<sup>3</sup>

Ricardo Tadeu Galvão Pereira<sup>4</sup>

Marcelo da Silva Sthel<sup>5</sup>

Marcelo Gomes da Silva<sup>6</sup>

### Mudanças Climáticas

#### Resumo

Em 2021, o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) divulgou um relatório alertando a população e a comunidade científica sobre as mudanças climáticas. As emissões de gases de efeito estufa (GEE) como o gás carbônico (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) nunca foram tão elevadas. Ainda, segundo o relatório, o limite da temperatura média global, definido no acordo de Paris em 2015 está próximo de ser atingido. Dados disponibilizados pelo portal FAOSTAT (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), colocam o Brasil entre os maiores emissores de N<sub>2</sub>O do mundo. As atividades agropecuárias são a principal fonte de emissão de N<sub>2</sub>O e no Brasil a mudança do uso da terra é a principal atividade responsável pela emissão de GEE. Neste trabalho, foi empregada a espectroscopia fotoacústica combinada ao *laser* de cascata quântica para realizar o monitoramento da perda de nitrogênio mineral na emissão de N<sub>2</sub>O em solo de pastagem após a aplicação de 50 % (m/m) de água. O monitoramento foi realizado por aproximadamente 40 h e durante esse período, observou-se uma perda total de nitrogênio de aproximadamente 0.4 mg. Esses resultados mostram que a espectroscopia fotoacústica é capaz de detectar N<sub>2</sub>O com precisão e monitorar em tempo real as taxas de perda de nitrogênio mineral na emissão de N<sub>2</sub>O proveniente de solo de pastagem.

**Palavras-chave:** Espectroscopia fotoacústica; Laser de cascata quântica; Óxido nitroso; Solo; Agricultura.

<sup>1</sup>Aluno do curso de mestrado em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Laboratório de Ciências Físicas – Centro de Ciência e Tecnologia, danisantos@pq.uenf.com

<sup>2</sup>Aluna do curso de Doutorado em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Laboratório de Ciências Físicas – Centro de Ciência e Tecnologia, mila\_vieira16@hotmail.com

<sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Campus Campos dos Goytacazes, willpmg@gmail.com

<sup>4</sup>Agrônomo, Instituto Federal Fluminense – Campus Avançado Cambuci/RJ, ricardo.pereira@iff.edu.br

<sup>5</sup>Prof. Dr. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Laboratório de Ciências Físicas – Centro de Ciência e Tecnologia, sthel@uenf.br

<sup>6</sup>Prof. Dr. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Laboratório de Ciências Físicas – Centro de Ciência e Tecnologia, mgs@uenf.br

## INTRODUÇÃO

As emissões de gases de efeito estufa (GEE) de fontes antropogênicas vêm contribuindo de forma significativa para mudança do clima. De acordo com relatório publicado em 2021 pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas da ONU (*IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change*), as alterações no clima provocadas pelas ações humanas são consideradas irreversíveis. Estima-se que o limite da temperatura média global de 1,5 °C, definido pelo acordo de Paris em 2015, já está próximo de ser alcançado. Ainda, segundo o mesmo relatório, as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) nunca foram tão altas (ALLEN et al., 2019; ZHAI et al., 2021).

O CO<sub>2</sub> é considerado o principal vilão do efeito estufa devido a sua grande quantidade na atmosfera. Entretanto, estima-se que o N<sub>2</sub>O contribui por 298 vezes a mais para o efeito estufa comparado ao CO<sub>2</sub> e possui um tempo de vida maior no ambiente, cerca de 114 anos (SIGNOR; CERRI, 2013). Dados disponíveis no portal FAOSTAT (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) mostram o Brasil entre os principais emissores de N<sub>2</sub>O no mundo no período entre 2010 e 2019.

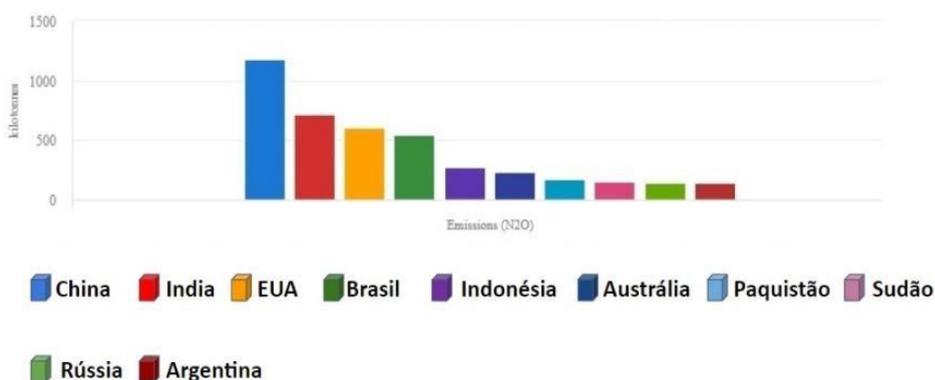


Figura 01 – Maiores emissores de N<sub>2</sub>O em quilo toneladas do mundo (2010 – 2019) [Fonte: FAOSTAT; Disponível em: <http://www.fao.org>; Acesso em: 08/03/2022].

Segundo Fowler et al. (2015), as atividades agropecuárias são a principal fonte de emissão de N<sub>2</sub>O. No Brasil, o relatório do CEPEA-USP (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada da Universidade de São Paulo) coloca o setor agropecuário como

uma das principais atividades econômicas do país, tendo contribuído com 27,4% do PIB (Produto Interno Bruto) em 2021.

O Brasil lançou em 2012 o Plano ABC - Agricultura de Baixa Emissão de Carbono, com o objetivo de reduzir as emissões de GEE entre 36,1% e 38,9% até o ano de 2020. O plano foi lançado em consequência dos compromissos assumidos pelo país na 15ª Conferência das Partes das Nações Unidas sobre a mudança do clima. Recentemente, em 2021, o plano foi atualizado (Plano ABC +) e tem como objetivo reduzir a emissão em 1,1 bilhão de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente até o ano de 2030.

De acordo com o Plano ABC, a mudança do uso da terra é a principal ação responsável pelas emissões de GEE no Brasil. Essa mudança ocorre principalmente na utilização do solo de pastagem e mata para atividades agrícolas. Nesse tipo de mudança, o manejo inadequado altera as características físico-químicas e diminui a produtividade do solo, o que pode impulsionar o uso de fertilizantes sintéticos na produção agrícola, gerando um aumento nas taxas de emissão de GEE (ASSAD et al., 2012; GOMES, 2019). Nesse contexto, entender como ocorrem as emissões de GEE provenientes do solo é de fundamental importância para o desenvolvimento de novas tecnologias e políticas públicas voltadas para a redução das taxas de emissão de GEE no setor agropecuário.

Este trabalho tem como objetivo monitorar a perda de nitrogênio mineral na forma de N<sub>2</sub>O em solo de pastagem, após a aplicação de água. Para isso, foi empregada a espectroscopia fotoacústica (EFA) acoplada ao *laser* de cascata quântica (LCQ). A EFA tem aplicações em áreas distintas como física, química, biologia e medicina. Sua aplicação se destaca pelo limite de detecção em partes por milhão em volume (ppm) das moléculas de interesse, quando combinada com lasers especiais, tais como o laser de diodo e o LCQ. Como exemplo, pode-se citar os trabalhos realizados pelo Laboratório de Ciências Físicas da UENF. Bueno et. al (2015) aplicou a técnica no estudo de perda de nitrogênio devido a volatilização da amônia em fertilizantes a base de ureia e Silva et. al (2021) identificou amônia como biomarcador respiratório exalado em pacientes com doença renal crônica, antes e após as sessões de hemodiálise. Baiense et al. (2021) realizou o monitoramento em tempo real do metano e óxido nitroso em compostagens da cama de cavalo.

Realização

O presente estudo está sendo realizado em parceria com o Instituto Federal Fluminense – Campus Avançado Cambuci/RJ e a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Com os resultados preliminares, a espectroscopia fotoacústica se mostrou eficaz no sensoriamento das taxas de emissão de  $N_2O$  em solo de pastagem.

## METODOLOGIA

A espectroscopia fotoacústica foi aplicada para monitorar as taxas de emissão de  $N_2O$ . Foi utilizada uma unidade de análise desenvolvida no Laboratório de Ciências Físicas da UENF, controlada por um sistema automatizado com sub-rotinas de programação Arduino e Python. Este sistema permite o monitoramento em tempo real e de forma remota, caso necessário (Fig. 02).

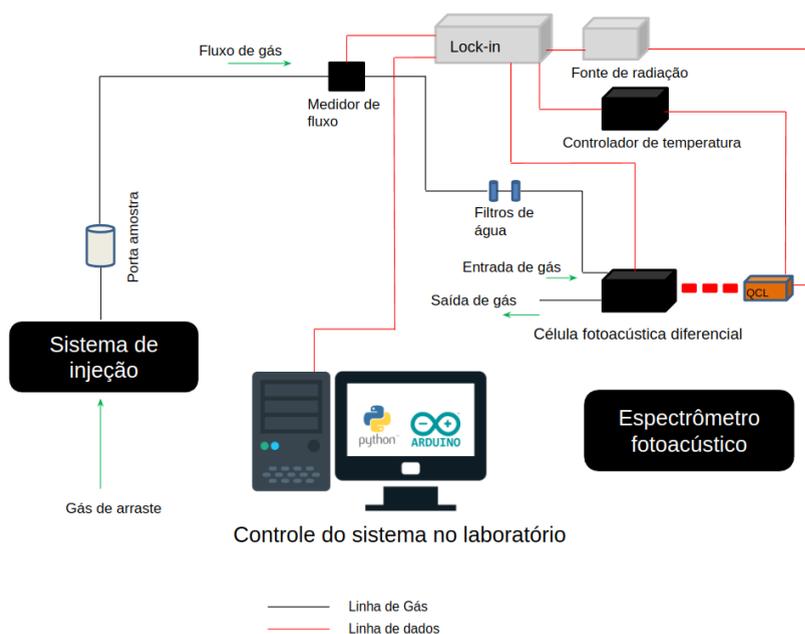


Figura 02 – Esquema representativo do espectrômetro fotoacústico acoplado a unidade de injeção.

Fazem parte também do espectrômetro fotoacústico equipamentos eletrônicos (computador, amplificador *lock-in*, controlador de temperatura e etc.), fonte de radiação alinhada à célula fotoacústica (Fig.04). Esta última, é um dos principais componentes do espectrômetro fotoacústico. É no interior da célula que o sinal fotoacústico é detectado pelos microfones.

Realização

Apoio

Neste trabalho, foi empregada uma célula fotoacústica diferencial para análise de amostras gasosas (Fig. 03) (MIKLÓS et al., 2001). A célula fotoacústica diferencial possui dois ressonadores cilíndricos com ressonância do primeiro harmônico do modo longitudinal em 3,8 kHz, entrada e saída de gás e filtros acústicos com função de atenuar ruídos.

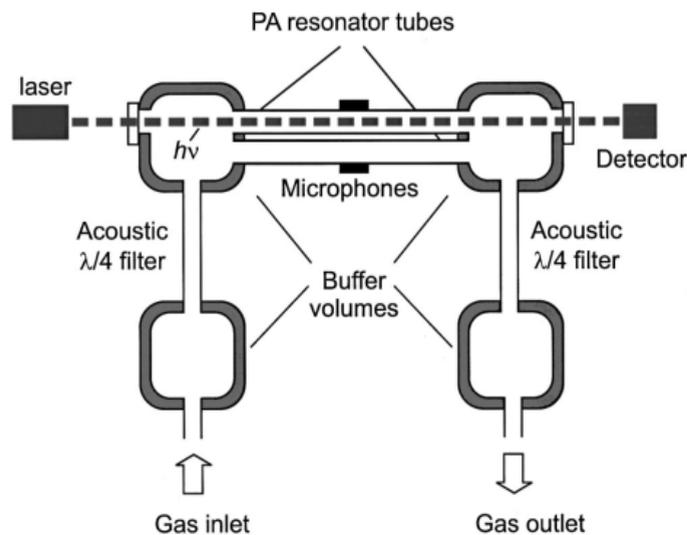


Figura 03 – Representação esquemática da célula fotoacústica diferencial (MIKLÓS et al., 2001).

A fonte de radiação utilizada neste trabalho foi o *laser* de cascata quântica (LCQ). Esse tipo de *laser* possui potência óptica média de 118 mW para a corrente de alimentação de 0.7 A, a uma temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A sua faixa espectral de emissão é de 1283.7 até 1274.3  $\text{cm}^{-1}$ . Diferente do diodo laser, o LCQ emite radiação a partir da transição energética de elétrons dentro de mini bandas formadas dentro da banda de condução do dispositivo. A deposição de camadas alternadas de dois tipos de semicondutores (por exemplo, AsGa e InP) produzem poços quânticos que dão origem às mini bandas. Essa configuração permite que um mesmo elétron, ao decair da região injetora para as regiões ativas nas mini bandas, emita mais de um fóton, resultando em um efeito cascata (FAIST et al., 1994; CURL et al., 2010). A variação da temperatura do LCQ altera a largura dos poços quânticos e, com isso, modifica a separação energética entre as mini bandas. Isso permite uma varredura em número de onda da emissão do *laser* com a variação de sua temperatura.

Realização

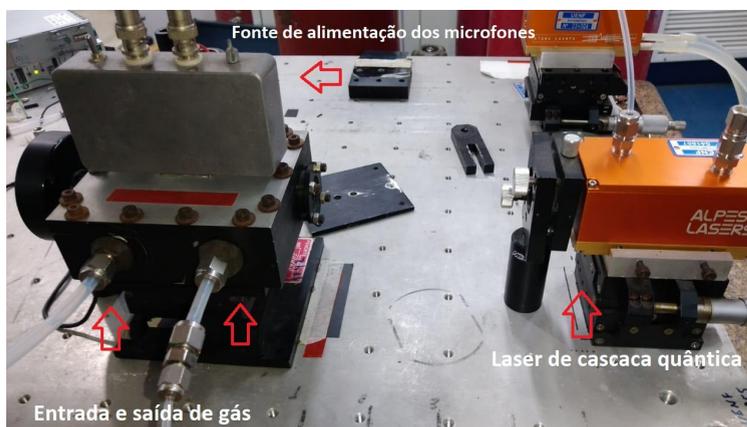


Figura 04 – Imagem real da montagem experimental da célula fotoacústica diferencial alinhada ao LCQ.

A coleta das amostras do solo de pastagem foi realizada em uma região de fazenda na cidade de Cambuci/RJ, onde fica localizado o Instituto Federal Fluminense – Campus Avançado Cambuci. O solo dessa região é classificado como Argissolo, com característica textural franco-argilo-arenosa. A amostra de solo coletada foi levada para o procedimento de destorroamento e homogeneização no Campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em Campos dos Goytacazes/RJ. Após o processo de homogeneização, o solo foi levado para o Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, onde foram preparados amostras de solo com 90 g em anéis metálicos de 5 x 5 cm de tamanho.

A emissão de  $N_2O$  no solo ocorre durante o ciclo do nitrogênio nos processos de nitrificação e desnitrificação (Fig. 05) (WANG, 2021). Esses processos são intermediados por bactérias nitrificadoras e desnitrificadoras presentes no solo. Segundo Ruser et al. (2006), uma taxa de espaço poroso saturado por água (EPSA) maior ou igual a 70 % favorece o processo de desnitrificação no solo, intensificando a emissão de  $N_2O$ . Na amostra analisada, foram adicionados 45 mL de água, o que se aproxima com o EPSA especificado na literatura.

A emissão de  $N_2O$  foi monitorada por aproximadamente 40 horas. A calibração do sistema foi realizada diluindo com o acréscimo de ar sintético, em fluxo, uma amostra padrão de 5 ppm de  $N_2O$  em nitrogênio para conversão do sinal fotoacústico em concentração.

### Emissão de N<sub>2</sub>O proveniente do solo

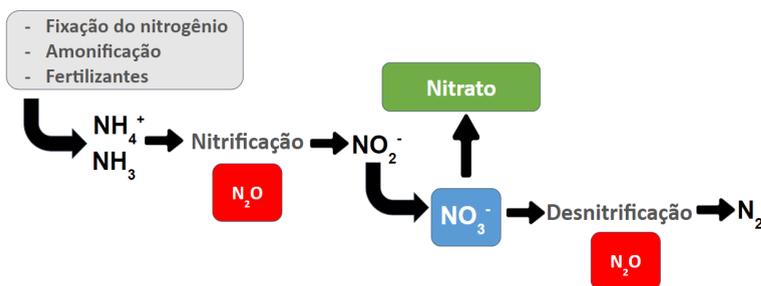


Figura 05 – Esquema simplificado da emissão de N<sub>2</sub>O proveniente dos processos de nitrificação e desnitrificação (adaptado, WANG, 2021).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 06 mostra a calibração do espectrômetro fotoacústico. Como esperado, um comportamento linear ( $r^2 = 0,99682$ ) entre o sinal fotoacústico e a concentração da molécula absorvedora foi observado. Considerando a não superposição das barras de erro, o sistema é capaz de detectar concentrações de aproximadamente 500 partes por bilhão (500 ppb).

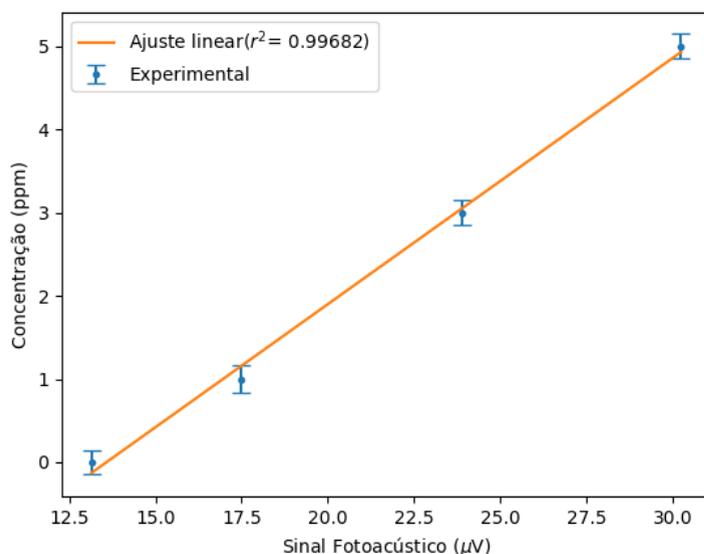


Figura 06 – Calibração do espectrômetro fotoacústico iniciando de uma amostra padrão de 5 ppm de N<sub>2</sub>O diluída em nitrogênio.

Realização



A figura 07 mostra a variação temporal da emissão de  $N_2O$  após a introdução de 45 mL de água no solo de pastagem (90 g). O monitoramento durou aproximadamente 40 horas, com ocorrência do pico de emissão de  $N_2O$  entre 6 e 7 horas após o início da medida (curva verde). O ar ambiente, usado como gás de arraste, foi monitorado simultaneamente com a amostra de solo de pastagem (Fig. 07, curva vermelha).

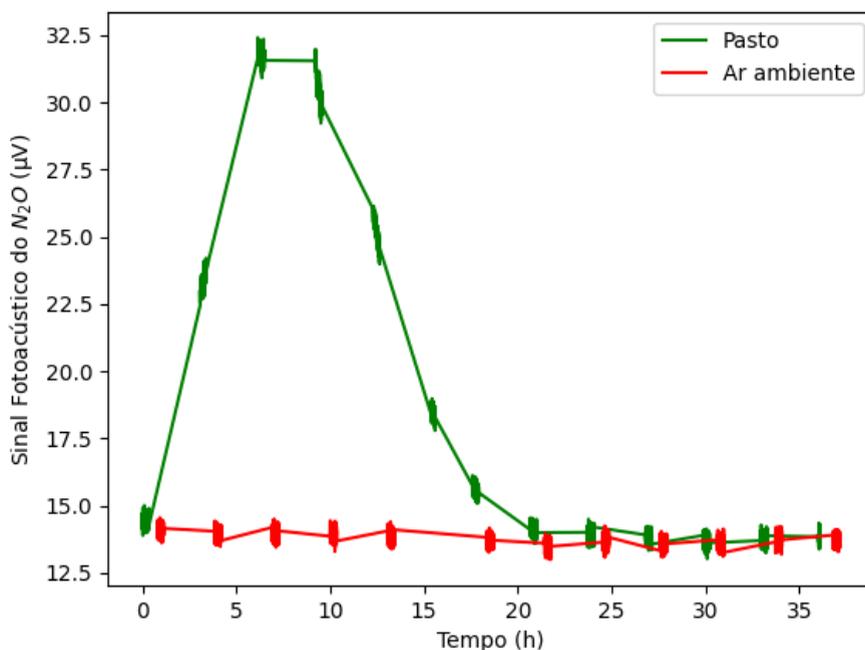


Figura 07 – Sinal fotoacústico do monitoramento de solo de  $N_2O$  pastagem.

A fim de certificar de que o sinal fotoacústico estava apenas relacionado às moléculas de  $N_2O$ , uma varredura em número de onda da radiação do laser foi realizada. Essa varredura foi obtida variando a temperatura do *laser* de cascata quântica entre  $-14^{\circ}C$  e  $15^{\circ}C$ . A figura 08 (curva verde) mostra o espectro de absorção experimental da amostra gasosa emitida pelo solo de pastagem no tempo correspondente a 15h, após o início do monitoramento. Na mesma figura (curva vermelha), é mostrado o espectro de absorção para a amostra padrão de 5 ppm de  $N_2O$  em nitrogênio. Como pode-se notar, a molécula monitorada de fato é o óxido nitroso, já que o espectro representa uma "impressão digital" da molécula. Esse resultado mostra também que não houve interferência na detecção de  $N_2O$  por outras moléculas, como por exemplo, a água.

Realização

Apoio

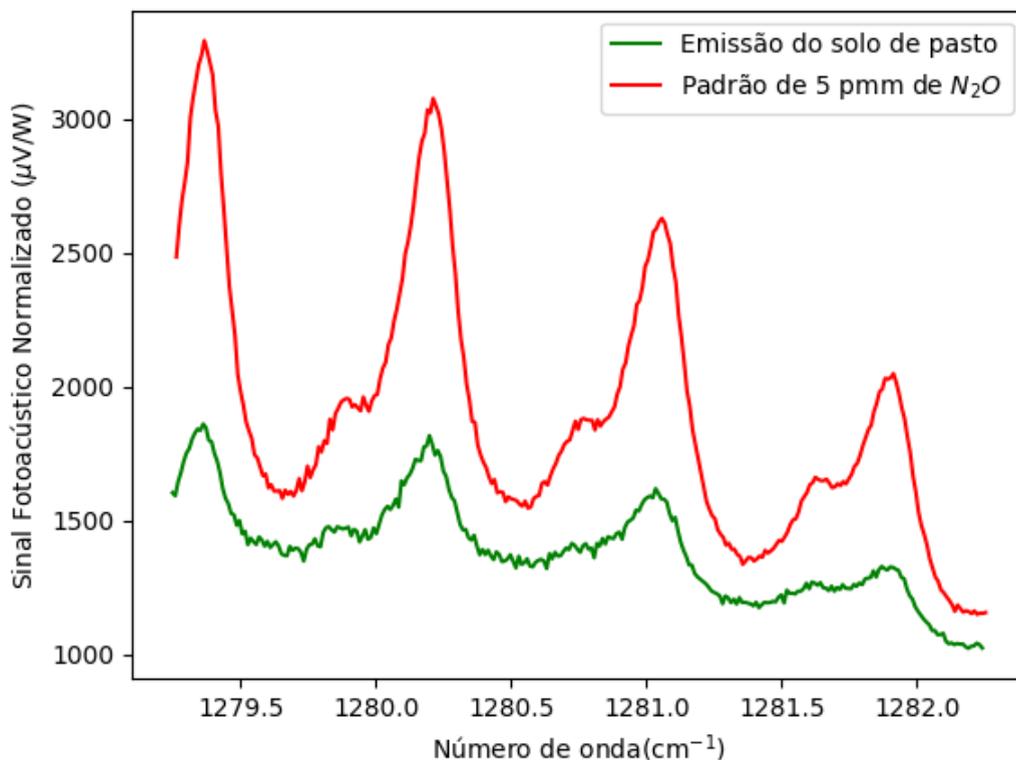


Figura 08 – Espectro de absorção do  $N_2O$  obtido na amostra padrão e (curva vermelha) e durante o monitoramento (curva verde).

A partir da curva (regressão linear) obtida na conversão do sinal fotoacústico para concentração em ppm (Fig. 6), foi possível calcular a taxa de perda de nitrogênio (mg/h) durante todo o monitoramento (Fig. 9). Considerando a temperatura de 27 °C e a pressão atmosférica de 1 atm, o volume de óxido nitroso é de 24,6 L multiplicado pela fração molar (ppm). A vazão utilizada foi de 6 L/h (100 sccm). Assim, para exemplificar, para uma concentração de 5 ppm de  $N_2O$ , obtém-se aproximadamente uma vazão de 30  $\mu\text{L/h}$  desse gás, que, em termo de massa, corresponde a uma taxa de perda de 0,034 mg/h.

Considerando a figura 09, a integral da área sob a curva, resulta no total de nitrogênio mineral perdido na forma de  $N_2O$  durante todo o monitoramento. O valor total de nitrogênio mineral perdido foi estimado em aproximadamente 0.4 mg para uma amostra de 90 g de solo de pastagem com 45 mL de água.

Realização

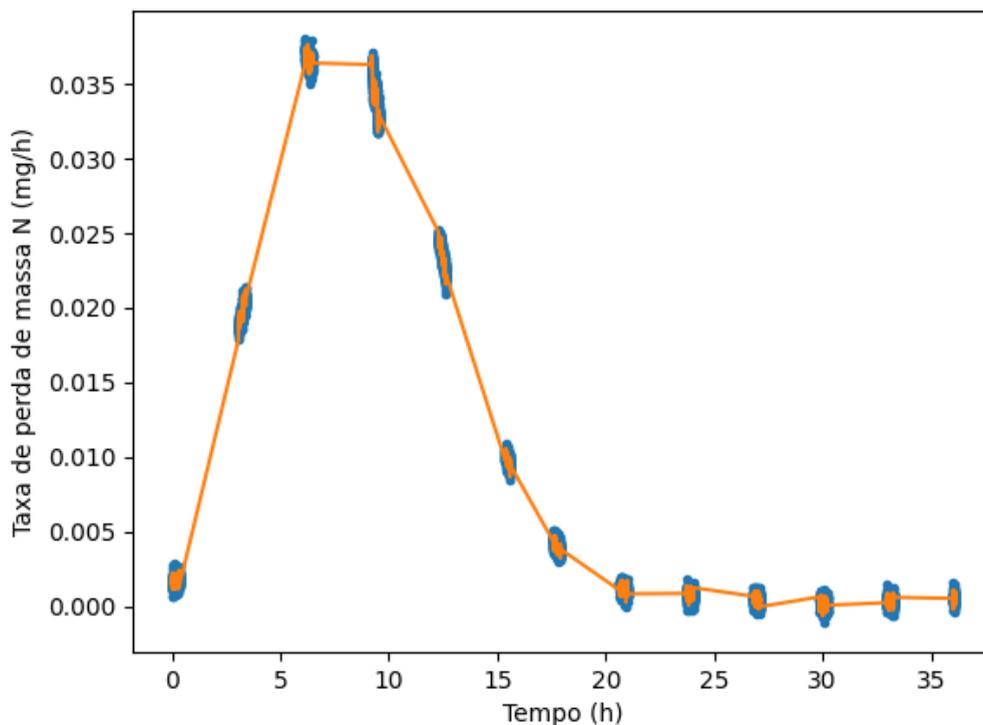


Figura 09 – Taxa de perda de nitrogênio do N<sub>2</sub>O durante o monitoramento.

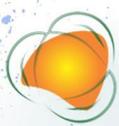
## CONCLUSÃO

A redução na emissão dos gases de efeito estufa é um compromisso assumido por diversos países nas principais conferências sobre as alterações do clima. Desde 2012, o Brasil implementou o Plano ABC - Agricultura de Baixa Emissão de Carbono para tentar reduzir as taxas de emissão de CO<sub>2</sub> equivalente no ambiente. Sendo o setor agropecuário uma das principais atividades econômicas do país e a mudança do uso da terra como principal responsável pela emissão de GEE, há o interesse em entender como ocorrem essas emissões do solo.

O N<sub>2</sub>O é um dos principais gases provenientes dos processos agropecuários e seu monitoramento se torna importante, devido a sua grande capacidade de intensificar o efeito estufa. Nesse estudo preliminar, foi possível observar, por meio dos resultados obtidos, que a espectroscopia fotoacústica foi capaz de detectar N<sub>2</sub>O em algumas centenas

Realização

Apoio



de partes por bilhão com precisão e monitorar as taxas de emissão em uma amostra gasosa em tempo real. Com o monitoramento preliminar do solo de pastagem, foi possível observar o perfil de emissão desse tipo de manejo após a aplicação de 45 mL de água e calcular as taxas de perda de nitrogênio durante todo o monitoramento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da UENF e às agências de fomento à pesquisa, CNPq e FAPERJ, pelo financiamento da pesquisa. DSS é grato à CAPES pela concessão de sua bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

ALLEN, M.; ANTWI-AGYEI, P.; ARAGON-DURAND, F.; BABIKER, M.; BERTOLDI, P.; BIND, M.; BROWN, S.; BUCKERIDGE, M.; CAMILLONI, I.; CARTWRIGHT, A. et al. Technical summary: Global warming of 1.5° C. an ipcc special report on the impacts of global warming of 1.5° c above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2019.

ASSAD, Eduardo Delgado; MARTINS, Susian Christian; PINTO, H. P. Sustentabilidade no agronegócio brasileiro. 2012.

BAIENSE, Kariza Mayra Silva Minini et al. Photoacoustic-based sensor for real-time monitoring of methane and nitrous oxide in composting. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 341, p. 129974, 2021.

BUENO, Sâmylla Cristina Espécie et al. Cuban zeolite as ammonium carrier in urea-based fertilizer pellets: Photoacoustic-based sensor for monitoring N-ammonia losses by volatilization in aqueous solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 212, p. 35-40, 2015.

CEPEA, C. d. (20 de julho de 2022). PIB do agronegócio brasileiro. Disponível em <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegociobrasileiro.aspx>>. Acesso em: 05 de julho de 2022.

CURL, R. F.; CAPASSO, F.; GMACHL, C.; KOSTEREV, A. A.; MCMANUS, B.; LEWICKI, R.; PUSHARSKY, M.; WYSOCKI, G.; TITTEL, F. K. Quantum cascade lasers in chemical physics. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 487, n. 1-3, p. 1–18, 2010.

FAIST, J.; CAPASSO, F.; SIVCO, D. L.; SIRTORI, C.; HUTCHINSON, A. L.; CHO, A. Y. Quantum cascade laser. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 264, n. 5158, p. 553–556, 1994.

Realização



GOMES, Cecília Siman. Impactos da expansão do agronegócio brasileiro na conservação dos recursos naturais. **Cadernos do Leste**, v. 19, n. 19, 2019.

MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. Review of scientific instruments, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 1937–1955, 2001.

PLANO, A. B. C. Plano Setorial de Mitigação e de Adaptação às Mudanças Climáticas para a Consolidação de uma Economia de Baixa Emissão de Carbono na Agricultura. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, 2012.

RUSER, R.; FLESSA, H.; RUSSOW, R.; SCHMIDT, G.; BUEGGER, F.; MUNCH, J. Emission of N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from soil fertilized with nitrate: effect of compaction, soil moisture and rewetting. *Soil Biology and Biochemistry*, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 263–274, 2006.

SIGNOR, Diana; CERRI, Carlos Eduardo Pellegrino. Nitrous oxide emissions in agricultural soils: a review. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, p. 322-338, 2013.

SILVA, Liana Genuncio et al. Photoacoustic detection of ammonia exhaled by individuals with chronic kidney disease. **Lasers in Medical Science**, v. 37, n. 2, p. 983-991, 2022.

WANG, Cong et al. Factors that influence nitrous oxide emissions from agricultural soils as well as their representation in simulation models: A review. **Agronomy**, v. 11, n. 4, p. 770, 2021.

ZHAI, P.; PIRANI, A.; CONNORS, S.; PÉAN, C.; BERGER, S.; CAUD, N.; CHEN, Y.; GOLDFARB, L.; GOMIS, M.; HUANG, M. et al. IPCC 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [S.l.]: Cambridge University Press, 2021.

Realização

Apoio