INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudo de Fluxo de Óxido Nitroso (N₂O) regional na
Bacia Amazônica**

MONICA TAIS SIQUEIRA D'AMELIO FELIPPE

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear**

**ORIENTADORA:
Dra. LUCIANA VANNI GATTI**

**São Paulo
2010**

*À Deus e Meishu-Sama, a meu marido
Jorge, meu filho Pedro Henrique e meus
pais, Marcio e Landry pelo apoio,
compreensão e estímulos incondicionais
a mim oferecidos*

AGRADECIMENTOS

A Deus e Meishu-Sama, por me permitirem concluir esta etapa, por estarem sempre a meu lado.

Aos meus Antepassados, pela oportunidade e confiança.

A meu marido, Jorge Roberto dos Santos Felipe, e meu filho, Pedro Henrique D'Amelio Felipe, pelo apoio compreensão e carinho.

Aos meus pais, Márcio Tadeu D'Amelio e Landry Mary Siqueira, pelo apoio, oportunidade, compreensão e auxílio.

À Dra. Luciana Vanni Gatti, pela oportunidade, orientação, apoio, incentivo e amizade.

Ao Dr. John B. Miller pela co-orientação não oficial, discussões científicas, estágio na NOAA e por todo apoio.

À NOAA – Nacional Oceanic and Atmosphere Administration pela infraestrutura e apoio de toda a equipe.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

À NASA pelo apoio financeiro ao projeto e estágio no exterior.

À Dra. Maria Aparecida Fausto Pires, Gerente do CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente) e ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela infraestrutura e oportunidade de realizar o trabalho.

Ao Prof. Dr. Humberto Ribeiro da Rocha pelas discussões técnicas e amizade.

Ao Cláudio Domienikan pelo apoio técnico.

Aos técnicos e funcionários do IPEN pela ajuda técnica.

Aos amigos, Elaine A. J. Martins, Rosiene Costa e Silva, Amélia Yamazaki, Débora Alvim, Maria Helena Santos, Angélica Pretto, Lílian Polakiewicz, pelo apoio e pela amizade.

Aos colegas do LQA, Alexandre Martinewski, Juan Gamaro e Luana Santamaria Basso pelas conversas, descontrações e apoio.

A todos os colegas do CQMA pela colaboração na realização do trabalho.

ESTUDO DE FLUXO DE ÓXIDO NITROSO (N₂O) REGIONAL NA BACIA AMAZÔNICA

Monica Tais Siqueira D'Amelio Felipe

RESUMO

O óxido nitroso (N₂O) é o terceiro mais importante gás de efeito estufa. Globalmente, a maior fonte de N₂O são os processos de nitrificação e desnitrificação no solo. Cerca de dois terços da emissão do solo ocorrem nos trópicos e aproximadamente 20% são originados nos ecossistemas de florestas tropicais úmidas, como a Floresta Amazônica. O presente estudo envolveu a realização de medidas de perfis verticais de N₂O utilizando aviões de pequeno porte desde a superfície até cerca de 4 km sobre duas florestas da região leste e central da Amazônia: Flona Tapajós (2000-2009) e Rebio Cuieiras (2004-2007); e a estimativa dos fluxos de N₂O da região entre a costa brasileira e as florestas acima mencionadas utilizando dois métodos de cálculo de fluxo: Método de Integração de Coluna e Modelo de Inversão – FLEXPART. As medidas de N₂O em escala regional até o presente momento são únicas e representam uma nova abordagem nas emissões nesta escala.

Pelos dois métodos, o fluxo calculado entre a costa brasileira e a Rebio Cuieiras apresentou pouca sazonalidade e valor médio de $1,9 \pm 1,6 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para o Método de Integração de Coluna e $2,3 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para o Modelo de Inversão – Flexpart. Para a região entre a costa e a Flona Tapajós, o Modelo de Inversão - FLEXPART apresentou cerca da metade ($0,9 \pm 1,7 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) do valor do fluxo de N₂O calculado pelo Método de Integração de Coluna ($2,0 \pm 1,1 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no mesmo período (2004-2008). Uma provável explicação é a não representatividade de atividades antrópicas pelo modelo de inversão, uma vez que este representou bem uma região menos impactada. As duas regiões estudadas apresentaram emissão de N₂O semelhante na estação chuvosa. Pelo Método de Integração de Coluna a região entre a costa e a Flona Tapajós apresentou fluxo de N₂O durante a estação seca ($1,8 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) muito próximo do fluxo calculado na estação chuvosa. Encontrou-se uma correlação entre os perfis de N₂O

e CO, traçador de queimadas, sendo esta uma das possíveis causas desta emissão. A taxa CO:N₂O encontrada para os 38 perfis amostrados nesta estação foi de 82±69 mol CO:molN₂O, cerca de 10 vezes maior que o apresentado em literaturas anteriores.

REGIONAL NITROUS OXIDE FLUX IN AMAZON BASIN

Monica Tais Siqueira D'Amelio Felipe

ABSTRACT

Nitrous oxide (N_2O) is the third most important anthropogenic greenhouse gas. Globally, the main sources of N_2O are nitrification and denitrification in soils. About two thirds of the soil emissions occur in the tropics and approximately 20% originate in wet rainforest ecosystems, like the Amazon forest. The work presented here involves aircraft vertical profiles of N_2O from the surface to 4 km over two sites in the Eastern and Central Amazon: Tapajós National Forest (2000-2009) and Cuieiras Biologic Reserve (2004-2007), and the estimation of N_2O fluxes for regions upwind of these sites using two methods: Column Integration Technique and Inversion Model – FLEXPART. To our knowledge, these regional scale N_2O measurements in Amazonia are unique and represent a new approach to looking regional scale emissions.

For the both methods, the fluxes upwind of Cuieiras Biologic Reserve exhibited little seasonality, and the annual mean was $1.9 \pm 1.6 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{day}^{-1}$ for the Column Integration Technique and $2.3 \pm 0.9 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{day}^{-1}$ for Inversion Model - FLEXPART. For fluxes upwind of Tapajós Nacional Forest, the Inversion Model - FLEXPART presented about half ($0.9 \pm 1.7 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{day}^{-1}$) of the Column Integration Technique ($2.0 \pm 1.1 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{day}^{-1}$) for the same period (2004-2008). One reason could be because the inversion model does not consider anthropic activities, once it had a good representation for less impacted area. Both reagions presented similar emission during wet season. By Column Integration Technique, fluxes upwind Tapajós Nacional Forest were similar for dry and wet seasons. The dry season N_2O fluxes exhibit significant correlations with CO fluxes, indicating a larger than expected source of N_2O from biomass burning. The average CO: N_2O ratio for all 38 profiles sampled during the dry season was $82 \pm 69 \text{ mol CO:molN}_2\text{O}$ and suggests a larger biomass burning contribution to the global N_2O budget than previously reported.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	iii
Sumário	iv
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Acrônimos	xx
 1 Introdução	 1
1.1 A Atmosfera Terrestre	5
1.1.1 Estrutura da Atmosfera Terrestre.....	5
1.1.2 Composição da Atmosfera Terrestre.....	6
1.1.3 Balanço de Energia na Atmosfera e os Gases de Efeito Estufa.....	7
1.1.4 O Efeito Estufa: Processo de Absorção de Energia pelos Gases de Efeito Estufa.....	11
1.2 A Bacia Amazônica.....	12
 2 Objetivos	 23
2.1 Objetivo Geral.....	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23

3 Revisão Bibliográfica.....	25
3.1 Óxido Nitroso.....	25
3.1.1 Fontes e Sumidouros de N ₂ O.....	27
3.1.2 Concentração de N ₂ O na Atmosfera - histórico.....	32
3.1.3 Ciclo do Nitrogênio.....	33
4 Metodologia	37
4.1 Descrição dos locais de amostragem	37
4.1.1 Floresta Nacional do Tapajós	38
4.1.2 Reserva Biológica de Cuieiras	40
4.1.3 Arembepe	43
4.1.4. Ilha de Ascension	44
4.1.5 Barbados	46
4.2 Amostragem	47
4.3 Análise e Descrição dos Equipamentos	50
4.4 Purificação dos Gases Carreadores	53
4.5 Acurácia e precisão dos Resultados	54
4.6 Limpeza e Preparação das Malas de Amostragem	57
4.7 Cálculo do Fluxo de N ₂ O	59
4.7.1 Método de Integração de Coluna	59

4.7.2 Modelo de Inversão Lagrangiano FLEXPART	66
5 Resultados e Discussão	73
5.1 Estudo das Trajetórias das Massas de Ar	73
5.2 Estudo da Concentração de Entrada no Continente	77
5.3 Séries Temporais de Óxido Nitroso	82
5.4 Fluxo de N ₂ O calculado pelo Método de Integração de Coluna	87
5.4.1 Estudo do tempo da massa de ar entre a costa e as florestas	89
5.4.2 Cálculo da Incerteza do fluxo	91
5.5 Fluxo de N ₂ O calculado pelo modelo de inversão FLEXPART	92
5.5.1 Estudo do fluxo global de N ₂ O utilizado	92
5.5.2 Determinação da Razão de Mistura (X_{model})	97
5.5.3 Determinação do Fator de Correção	100
5.5.4 Determinação do Fluxo de N ₂ O por Modelo de Inversão	103
5.6 Comparação entre os Fluxos de N ₂ O calculados por cada método	105
5.7 Estudo de Sazonalidade	110
5.7.1 Fluxo de N ₂ O x Estação Seca – Queima de Biomassa	118
5.7.1.1 Estimativa de emissão global de N ₂ O pela queima de biomassa ..	123
5.8 Comparação dos fluxos calculados com a literatura	124
5.9 Estudo de Representatividade Regional dos dados obtidos	127

6 Conclusões	128
7 Sugestões para Estudos Futuros	130
8 Referências Bibliográficas	131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1. Composição da baixa atmosfera (Ahrens, 2000)	7
TABELA 4.1. Voos realizados sobre a Flona Tapajós entre 2000 e 2009 .	40
TABELA 4.2. Voos realizados sobre a Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007	42
TABELA 4.3. Informações de amostragem	50
TABELA 4.4. Concentrações dos padrões para a construção da curva de calibração do N ₂ O	55
TABELA 4.5. Precisão do sistema MAGICC/Brasil obtida pela comparação das concentrações das espécies analisadas do cilindro CA04533 pelo LQA e pela NOAA	56
TABELA 4.6. Estabilidade do sistema MAGICC/Brasil obtida pela análise dos cilindros CA05558 e CA04533 no LQA	56
TABELA 5.1. Coeficientes lineares e angulares calculados para todos os perfis amostrados sobre a Flona Tapajós	102
TABELA 5.2. Coeficientes linear e angular calculados para todos os perfis amostrados sobre a Rebio Cuieiras	103
TABELA 5.3. Comparação entre os fluxos de N ₂ O calculados pelo Método de Integração de Coluna e pelo Modelo de Inversão e a diferença percentual entre eles	108
TABELA 5.4. Exceções nas classificações dos perfis segundo a sazonalidade	113
TABELA 5.5. Fluxos de N ₂ O calculados pelo Método de Integração de Coluna e pelo Modelo de Inversão - FLEXPART para a região entre a costa e a Flona Tapajós e a Rebio Cuieiras	116
TABELA 5.6. Relação CO/N ₂ O para todos os perfis classificados na estação seca da Flona Tapajós e dados estatísticos calculados para a relação CO/N ₂ O (R^2 , R, t e p), classificados segundo maior R^2	122
TABELA 5.7. Comparação entre os fluxos de N ₂ O em escalas global, regional e local para na Bacia Amazônica Brasileira	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribuição das estações fixas que contribuem com dados para o WMO – <i>World Data Centre for Greenhouse Gases</i>	1
Figura 1.2. Mapa indicando os locais de amostragem deste trabalho. Indicadores em rosa representam as concentrações de entrada e os indicadores em amarelo com estrela representam os perfis verticais	3
Figura 1.3. Esquema do Escalonamento do Experimento em Grande Escala LBA	4
Figura 1.4 Esquema da estrutura da atmosfera dividida em camadas	6
Figura 1.5. Esquema do balanço energético anual da atmosfera terrestre na unidade de $W.m^{-2}$	8
Figura 1.6. Concentrações atmosféricas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso ao longo dos últimos 10.000 anos (painéis grandes) e desde 1750 (painéis inseridos). As medições são obtidas a partir de testemunhos de gelo (símbolos com diferentes cores para os diferentes estudos) e amostras atmosféricas (linhas vermelhas). As forçantes radiativas correspondentes são mostradas nos eixos do lado direito dos painéis grandes	10
Figura 1.7. Movimento vibratório: Estiramento da ligação	11
Figura 1.8. Movimento vibratório: Vibração de deformação angular	11
Figura 1.9. Mapa político da Amazônia Legal	13
Figura 1.10. Desmatamento acumulado na Floresta Amazônica de 1988 a 2008. (a) <i>Média entre 1977 e 1988</i> ; (b) <i>Média entre 1993 e 1994</i> ; (c) <i>Taxas Anuais Consolidadas</i> ; (d) <i>Taxa Estimada</i>	13

Figura 1.11. Taxa de desflorestamento bruto ($\text{Km}^2 \text{ ano}^{-1}$) de 1988 a 2008. (a) <i>Média entre 1977 e 1988</i> ; (b) <i>Média entre 1993 e 1994</i> ; (c) <i>Taxas Anuais Consolidadas</i> ; (d) <i>Taxa Estimada</i>)	14
Figura 1.12. Visão de satélite da região do rio Tapajós no estado no Pará apresentando a espinha de feixe formada em volta das estradas devido à ocupação em 1965 na Amazônia	15
Figura 1.13. (a) Mapeamento das estradas oficiais e não oficiais da Amazônia Brasileira até 2003. (b) Mapeamento do desmatamento da Amazônia Brasileira e % de desmatamento até 2004. A área cinza representa o desmatamento florestal da região	16
Figura 1.14. Contribuição de cada estado acumulado até 2008	17
Figura 1.15. Série temporal mensal da (a) média da pluviometria (mm) derivada dos dados de satélite TRMM (Janeiro 98 a Dezembro 06), (b) área desflorestada acumulada (km^2) proveniente dos dados de satélite INPE-DETER (abril 04 a setembro 06) e (c) número de focos de queimada obtidos pelo satélite NOAA-12 (maio 98 a dezembro 06) dentro dos limites da Amazônia Brasileira Legal. As linhas pontilhadas in (a) correspondem ao desvio padrão da média mensal pluviométrica ($n=6705$ pixels). As barras cinza indicam as estações secas ao longo de cada ano (meses com médias pluviométricas inferiores a 100 mm por mês)	18
Figura 1.16. Focos de Queimada da Amazônia Legal Brasileira entre 2001 e 2008	19
Figura 1.17. Climatologia de precipitação no Brasil integrando medidas de 1960 e 1991	20
Figura 1.18. Focos de Queimada mensal da Amazônia Legal Brasileira para o ano de 2006	21
Figura 3.1. Faixa de absorção de luz infravermelha do gás N_2O	25

Figura 3.2. Estimativas da média global da forçante radiativa (FR) e faixas em 2005 para o dióxido de carbono (CO ₂), o metano (CH ₄), o óxido nitroso (N ₂ O) antrópicos e outros agentes e mecanismos importantes, juntamente com a extensão geográfica típica (escala espacial) do forçamento e o nível de compreensão científica avaliado. A forçante radiativa antrópica líquida e sua faixa também são mostradas	26
Figura 3.3. Contribuição relativa dos principais gases de efeito estufa sobre a forçante radioativa entre 2003 e 2008	27
Figura 3.4. Contribuição relativa dos principais gases de efeito estufa sobre a forçante radiativa entre 1979 e 1984	27
Figura 3.5. Produção de óxido nitroso durante o ciclo biológico do nitrogênio.....	28
Figura 3.6. Concentração atmosférica do N ₂ O dos últimos 10000 anos (quadro maior) e desde 1750 (quadro inserido). As medidas são provenientes de blocos de gelo (símbolos com cores diferentes para diferentes estudos) e de amostras atmosféricas (linha vermelha). A forçante radiativa correspondente está apresentada no eixo direito do quadro maior	33
Figura 3.7. Esquema do ciclo global de N	34
Figura 4.1. Imagem de Satélite do Brasil destacando os dois pontos de amostragem no Estado do Pará (escala: 1:50.000) e em destaque, a Floresta Nacional do Tapajós	38
Figura 4.2. Pluviometria mensal da estação meteorológica mais próxima da Flona Tapajós (Belterra), entre os anos de 2001 e 2008	39
Figura 4.3. Imagem de Satélite destacando os dois pontos de amostragem no Estado do Amazonas (escala: 1:50.000) e em destaque, a Reserva Biológica de Cueiras	41

Figura 4.4. Pluviometria mensal da estação meteorológica mais próxima da Rebio Cuieiras (Manaus), entre os anos de 2004 e 2007.....	42
Figura 4.5. Mapa com a localização de Arembepe e da estação de monitoramento INMET/WMO/GAW	43
Figura 4.6. Vista da Estação de Monitoramento INMET/WMO/GAW a beira mar em Arembepe	44
Figura 4.7. Mapa indicando a localização da Ilha de Ascension (7°56'S, 14°22'W) no Atlântico Sul a 1600 km da costa da África e a 1200 km da Ilha de Santa Helena	45
Figura 4.8. Ilha de Ascension	45
Figura 4.9. Mapa da Ilha de Barbados, local mais a leste das ilhas do Caribe ..	46
Figura 4.10. Fotografias do <i>Ragged Point</i> de Barbados, local mais a leste da Ilha, onde são realizadas as coletas de amostras de ar. Por ser o ponto de terra mais a leste e por não receber influência de ações antrópicas, as concentrações dos gases no ar coletado nesta região podem ser consideradas, e então utilizadas, como concentração global	47
Figura 4.11. Sistema de coleta de ar semi-automático: (a) Unidade Compressora (b) Mala de Amostragem	48
Figura 4.12. Aeronave de pequeno porte utilizada nas coletas das amostras de ar (a) na asa do avião Cesna 206, na Flona Tapajós e (b) na janela de mau tempo, no avião Seneca III, na Rebio Cuieiras	48
Figura 4.13. Esquema da trajetória em espiral realizada pelo avião de pequeno porte durante a amostragem de ar	49

Figura 4.14. Sistema MAGICC – Sistema de análise de Gases de Efeito Estufa no LQA/IPEN. 1: Monitor LI-COR (CO_2); 2: Monitor de CO/H_2 Peak Laboratories (CO/H_2); 3: Cromatógrafo gasoso HP ($\text{N}_2\text{O}/\text{SF}_6/\text{CH}_4$); 4: Controlador de fluxo dos gases; 5: Válvula de seleção; 6: sample/ CO reference; 7: Medidor de vácuo e Receptor de amostras; 8: Interface do cromatógrafo; 9: Banho resfriador; 10: Microcomputador; 11: Monitor, 12: Interface do monitor de CO_2 , 13: Interfaces das válvulas e do monitor CO/H_2 ... 51

Figura 4.15. Filtros de limpeza para o gás Argônio/5% metano, gás carreador para análise do N_2O e SF_6 . (a) O filtro **A** é preenchido por peneira molécula e o filtro **B** por carvão ativado. (b) Filtro adicional preenchido com carvão ativado 54

Figura 4.16. Representação dos sinais de contagem para o pico da área do gás N_2O para referência e para amostra 55

Figura 4.17 – Gráfico da estabilidade do sistema MAGICC obtida pela análise de dois cilindros calibrados pela NOAA para os gases (a) N_2O e (b) SF_6 . A sequência em azul representa o cilindro CA05558 e a sequência vinho, o cilindro CA04533. As sequências em símbolo aberto representam a série temporal, isto é, todas as medidas realizadas e as barras de erro correspondentes, a variação de cada medida. Os símbolos cheios representam a média anual de cada série com o respectivo desvio padrão 57

Figura 4.18. Sistema para a obtenção de ar ultra-seco com (a) manômetro, (b) um frasco com carbono ativado para remoção de compostos orgânicos, (c) um frasco com filtro de celulose para remover água e partículas e (d) equipamento de auto-regeneração para secagem de ar com manômetro acoplado 58

Figura 4.19. Simulação da emissão de SF_6 no planeta. A marcação em rosa destaca a área de estudo, a qual não possui emissão deste gás 60

Figura 4.21. Média sazonal da concentração dos gases SF ₆ (linha preta) e N ₂ O (linha vermelha) em função da latitude no globo terrestre. As linhas verticais em preto representam a latitude das estações de monitoramento global consideradas para este estudo (ASC e RPB) e a linha azul representa a latitude dos locais deste estudo (-2,9 para a Flona Tapajós e -2,6 para a Rebio Cuieiras)	61
Figura 4.21. (a) exemplo de um perfil amostrado no dia 30/05/2006 sobre a Flona Tapajós. A linha verde representa a cocentração BG para este perfil. (b) perfil normalizado do dia 30/05/2006 utilizado para a integração no cálculo de fluxo	63
Figura 4.22. Representação do modelo de caixa simplificado utilizado para o cálculo de fluxo pelo Método de Integração de Coluna	63
Figura 4.23. Simulação da trajetória retrocedente da massa de ar entre a Flona Tapajós e a costa brasileira para o dia 16 de novembro de 2007 utilizando o modelo <i>Hysplit</i> e saída (a) em gráfico com 3 diferentes altitudes (500, 2000 e 3500m) - os triângulos maiores indicam a contagem de dias inteiros enquanto os menores, a contagem a cada 6 horas - e (b) em gráfico para 500 m (amarelo), 1000 m (verde), 1500 m (vermelho), 2000 m (rosa), 2500 m (laranja), 3000 m (azul), 3500 m (roxo) e 4000 m (branco). O tempo retrocedente foi de 168h (7 dias)	65
Figura 4.24. Exemplo de matriz de resposta de grade tri-dimensional mostrando a influência que cada área exerce sobre o receptor (local de medida), neste caso a Recio Cuieiras a (a) 500 m e (b) 4000 m de altitude	67
Figura 4.25. Fluxograma simplificado dos dados de entrada e saída do modelo <i>Flexpart</i>	69
Figura 4.26. Representação de uma célula da grade tri-dimensional fornecida como saída do modelo <i>Flexpart</i>	69

Figura 5.1. Trajetória das massas de ar calculadas pelo programa Hysplit para cada vôo a partir da Flona Tapajós até cinco dias anteriores ao dia da amostragem entre dezembro de 2000 a dezembro de 2007. A barra de cores representa a variação da altitude a partir do dia da coleta	74
Figura 5.2. Trajetória das massas de ar calculadas pelo programa Hysplit para cada vôo a partir da Rebio Cuieiras até cinco dias anteriores ao dia da amostragem entre dezembro de 2004 a dezembro de 2007. A barra de cores representa a variação da altitude a partir do dia da coleta	75
Figura 5.3. Mapa de desmatamento da Amazônia Brasileira apresentando em destaque as duas regiões correspondentes a este estudo entre a costa e a (a) Flona Tapajós e a (b) Rebio Cuieiras. Neste mapa também estão apresentadas as unidade de conservação, as terras indígenas e os assentamentos	76
Figura 5.4. Perfis Verticais amostrados sobre (a) Flona Tapajós entre 2000 e 2009 e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007. Nota-se que a partir de 2006 os perfis, estão mais detalhados	78
Figura 5.5. a) Série temporal da concentração BG de N_2O para a Flona Tapajós e para a Rebio Cuieiras e da Razão de Mistura de N_2O dos perfis amostrados em Fortaleza (FTL) e nas estações de monitoramento global de ASC e RPB, b) Frações do ar relativas à Ascension e (c) Teste comparativo entre o N_2O predito pelo metodo de calculo de BG e o medido no perfil de Fortaleza, onde o $r^2= 0,74$	80
Figura 5.6. Média mensal da fração de ar e média mensal da subtração das concentrações acima de 3000 m.a.s.l. pela concentração de BG do CO_2 para a Flona Tapajós	81
Figura 5.7. Exemplos de perfis verticais dos gases (a) CO_2 e (b) CH_4 que evidenciam mudanças de comportamento na razão de mistura destes em altitudes entre 1000 e 1500 m	82

Figura 5.8. Série temporal do N_2O para a média dos perfis amostrados acima e abaixo da CLP (símbolos) e das EMG de ASN e RPB para (a) Flona e (b) Rebio, e média do perfil de FTL	83
Figura 5.9. Média mensal da diferença entre a média dos perfis acima da CLP e a média dos perfis abaixo da CLP para o N_2O na Flona e na Rebio Cuieiras .	85
FIG. 5.10. Média Mensal da Razão de Mistura Líquida da (a) Flona Tapajós entre 2000 e 2009 e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007	86
Figura 5.11. Fluxo regional de N_2O entre a costa e (a) Flona Tapajós entre 2000 e 2009 (102 voos) e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007 (28 voos) calculado pelo modelo de integração de coluna	88
Figura 5.12. Relação entre os fluxos de N_2O calculados utilizando $t = 2$ dias (Miller et al., 2007) e t variado calculado pelo modelo HYSPLIT para (a) a Flona Tapajós entre 2000 e 2009 e (b) a Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007	89
Figura 5.13. . Comparação das médias mensais dos fluxos de N_2O calculados com o tempo variado (HYSPLIT) (círculos laranja) e o tempo de 2 dias (círculos azuis)	90
Figura 5.14. Distribuição do fluxo global de N_2O estimado por Bouwman et al. (1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N_2O em $tonN_2O-N/ano$	93
Figura 5.15. Distribuição da contribuição global das fontes de N_2O estimadas por Bouwman et al. (1995)	93
Figura 5.16. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão do solo natural e de agricultura fertilizada (Bouwman et al, 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em $tonN_2O-N/ano$	94
Figura 5.17. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão do oceano (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em $tonN_2O-N/ano$	95

Figura 5.18. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão de excremento animal (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em $tonN_2O-N/ano$	95
Figura 5.19. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão industrial (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em $tonN_2O-N/ano$	95
Figura 5.20. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão do solo pós-desmatamento (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N_2O em $tonN_2O-N/ano$	96
Figura 5.21. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão de queima de combustível fóssil (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em $tonN_2O-N/ano$	96
Figura 5.22. Distribuição do fluxo global de N_2O por queima de biocombustível (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em $tonN_2O-N/ano$	96
Figura 5.23. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão de queima de resíduos agrícolas (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N_2O em $tonN_2O-N/ano$	97
Figura 5.24. Distribuição do fluxo global de N_2O por rejeito de biomassa (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N_2O em $tonN_2O-N/ano$	97
Figura 5.25. Exemplo das razões de mistura líquida calculadas pelo modelo de inversão para o dia 14 de abril de 2006, para a área relativa à trajetória retrocedente de 7 dias	98
Figura 5.26. Perfis verticais das razões de mistura modeladas (triângulos pretos) e das razões de mistura amostradas (quadrados rosa) para o ano de 2005 sobre a Rebio Cuieiras	99

Figura 5.27. Exemplos de gráficos da relação entre as razões de mistura normalizadas (X_{norm}) e as modeladas (X_{model}) para o ano de 2004 para a região correspondente à costa e a Flona Tapajós com o ajuste linear e os valores dos coeficientes linear (b) e angular (m)	101
Figura 5.28. Fluxo regional de N_2O entre a costa e (a) Flona Tapajós entre 2004 e 2009 e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007 calculado pelo modelo de inversão FLEXPART	104
Figura 5.29. Fluxo regional de N_2O entre a costa e calculado pelo modelo de inversão FLEXPART	105
Figura 5.30. Comparação entre os fluxos de N_2O calculados pelo Método de Integração de Coluna e pelo Modelo de Inversão para a região entre a costa e a (a) Flona Tapajós e (b) Rebio Cuieiras	106
Figura 5.31. Três exemplos de perfis normalizados amostrados durante os meses de (a) agosto de 2006, (b) dezembro de 2000 e (c) dezembro de 2007 .	109
Figura 5.32. Média mensal dos fluxos de N_2O calculados entre a região da costa e da Flona Tapajós pelos (a) Método de Integração de Coluna e (b) Modelo de Inversão – FLEXPART. Os quadrados vermelhos representam a média mensal de todos os anos os pontos azuis os fluxos para cada perfil .	110
Figura 5.33. Média mensal dos fluxos de N_2O calculados entre a região da costa e da Rebio Cuieiras pelos (a) Método de Integração de Coluna e (b) Modelo de Inversão – FLEXPART. Os quadrados vermelhos representam a média mensal de todos os anos os quadrados verdes os fluxos para cada perfil	111
Figura 5.34. Pluviometria mensal da região entre a costa e (a) a Flona Tapajós para os anos de 2001 a 2009 e (b) a Rebio Cuieiras para os anos de 2004 a 2007 (fonte: http://chrs.web.uci.edu/index.html)	112

Figura 5.35. Média sazonal dos fluxos de N_2O entre a costa e a Flona Tapajós pelo Método de Integração de Coluna no período de 2001-2009 (azul) e de 2004-2008 (vermelho), e pelo Modelo de Inversão - FLEXPART no período de 2004-2008 (verde). As barras de erro representam o desvio padrão de todos os fluxos em cada período. Os números indicam o número de perfis no período	114
Figura 5.36. Média sazonal dos fluxos de N_2O entre a costa e a Rebio Cuieiras pelo Método de Integração de Coluna (azul) e pelo Modelo de Inversão - FLEXPART (verde) no período de 2005-2007. As barras de erro representam o desvio padrão de todos os fluxos em cada período. Os números indicam o número de perfis no período	115
Figura 5.37. Exemplos de perfis de N_2O e CO com distribuição semelhante na estação seca. Dias de amostragem: 06/janeiro/2005 e 25/outubro/2007	119
Figura 5.38. Correlação entre os fluxos de N_2O e CO durante o período com focos de queimada amostrados na (a) Flona e (b) Rebio. A correlação só foi observada na Flona Tapajós	120
Figura 5.39. Número de focos de queimada das regiões de estudo, entre a costa e (a) a Flona Tapajós, (b) a Rebio Cuieiras	121

Lista de Acrônimos

ASC	Ilha de Ascension
CCGG	Carbon Cycle Greenhouse Gases Group
CFC	Clorofluorcarbono
CH ₄	Metano
CLC	Camada Limite Convectiva
CLP	Camada Limite Planetária
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Concentração BG	Concentração de Entrada no Continente
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
ECD	Detector de captura eletrônica
ECMWF	European Center for Medium range Weather Forecasting
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EMG	Estação de Monitoramento Global
FID	Detector de ionização de chama
Flona Tapajós	Floresta Nacional do Tapajós.
FR	Forçante radiativa
FTL	Fortaleza
GAW	Programa de Monitoramento Global
GEE	Gases de Efeito Estufa
GEIA	Global Emission Inventory Activity
GPS	Global Positioning System
GMD	Global Monitoring Division
HyDIS	Hydrologic Data and Information System
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory

	Model
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais e Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Incra	Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPA	Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
ITCZ	Zona de Convergência Intertropical
LBA	Experimento em Grande Escala entre a Biosfera-Atmosfera da Amazônia
LQA	Laboratório de Química Atmosférica
m.a.g.l.	Metros de altitude em relação ao solo.
m.a.s.l.	Metros de altitude em relação ao nível do mar
MAGICC	Multiple Analysis of Gases Influence Climate Change
N ₂ O	Óxido Nitroso
NCEP	National Center for Environmental Prediction
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OP	Pastagem Antiga
PERSIANN	Precipitation Estimation from Remote Sensing Observation using Artificial Neural Networks
PF	Floresta Primária
PIN	Plano de Integração Nacional
ppb	Partes por bilhão

ppm	Parte por milhão
ppt	Parte por trilhão
Rebio Cuieiras	Reserva Biológica de Cueiras
Ref.	Referência
RPB	Ragged Point - Barbados
SF ₆	Hexafluoreto de Enxofre
SUDAM	Superintendência para o Desenvolvimento da Amazônia
TA	Área com tratamento
USP	Universidade de São Paulo
WMO	World Meteorological Organization
XHC	halocarbonetos
YP	Pastagem Nova

1 Introdução

A floresta Amazônica representa cerca de 50% das florestas tropicais do globo terrestre, com uma das maiores reservas de carbono acima e abaixo da terra e abriga cerca de um quarto da biodiversidade global (Malhi e Phillips, 2005). Ela está sobre forte pressão humana devido a fatores como: desflorestamento, e conversão da floresta, alterando a composição atmosférica, contribuindo com as mudanças climáticas e o aquecimento global. Devido a sua grande escala, estes fatores têm um potencial de modificar significativamente a responsabilidade dos gases de efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O) na alteração da composição atmosférica e do clima, além de toda a biodiversidade do planeta.

Os modelos computacionais utilizados para previsão das mudanças climáticas utilizam as medidas de Gases de Efeito Estufa (GEE) e meteorológicas obtidas pela rede de monitoramento global (FIG. 1.1) coordenada pela WMO (World Meteorological Organization) em parceria com diversos laboratórios de análise em todo o mundo, além de informações oriundas de estudos científicos. Observando a FIG. 1.1 nota-se que até 2001 existiam apenas três estações de monitoramento global na América do Sul, sendo apenas uma no Brasil, localizada na costa leste brasileira, em Arembepe/BA, pertencente à rede de estações meteorológicas do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), onde atualmente o LQA/IPEN realiza as medidas de GEE.

Figura 1.1. Distribuição das estações fixas que contribuem com dados para o WMO – World Data Centre for Greenhouse Gases (fonte: WDCGG/Agência Meteorológica Japonesa).

O Experimento de Grande-Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (do inglês, Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia, LBA) é um programa multidisciplinar com a finalidade de entender o funcionamento dos ecossistemas amazônicos em todas as suas vertentes, além de estudá-los como uma entidade regional no sistema terrestre, assim como as causas e efeitos das mudanças na região. A motivação dos estudos realizados no LBA é pelo reconhecimento de que a Amazônia está sob rápida e intensa transformação em seu processo de desenvolvimento e ocupação (LBA-2, 2007). Assim, objetiva estudar como as mudanças no uso e cobertura da terra e no clima poderão afetar os processos biológicos, químicos e físicos, e o desenvolvimento sustentável na região, além de sua interação com o clima regional e global, através da resposta de duas questões gerais:

(1) Como a Amazônia funciona como uma entidade regional?

(2) Como as mudanças no uso da terra e no clima afetam as funções biológicas, químicas e físicas da Amazônia, incluindo a sustentabilidade da região e a influência da Amazônia no clima regional e global?

A partir de 1998, foram instaladas diversas torres de fluxo de CO₂ (hoje com mais de 15) no programa LBA, com a finalidade de estudar o comportamento da Amazônia em relação ao ciclo do carbono. Entretanto, essas medidas alcançam apenas uma pequena escala, em torno de 5-6 km de diâmetro (Nobre, 2000), além de subestimarem medidas de fluxos durante a noite. Estes, dentre outros fatores, contribuem para significativos erros na extrapolação dos dados para toda a Bacia Amazônica e para a implantação de modelos matemáticos climáticos.

Em dezembro de 2000, no projeto LBA, iniciaram as medidas de GEE em perfil vertical utilizando aviões de pequeno porte sobre a Floresta Nacional do Tapajós, no Pará, e em Fortaleza, Ceará, com o objetivo de calibrar os dados das torres e avaliar o comportamento da Floresta Amazônica em escala regional. A motivação deste projeto foi estudar a contribuição da Amazônia na emissão/absorção do gás de efeito estufa óxido nitroso (N₂O) em escala regional e foi desenvolvido como parte do projeto LBA da Química da Atmosfera TG-06 sob o

título “Perfis verticais de dióxido de carbono e de outros gases traço na Bacia Amazônica usando aeronaves leves”, em parceria entre o IPEN e a NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) e que foi extendido para o projeto TG-31 sob título “Avaliação e estimativa dos fluxos de superfícies de gases traços a partir de medidas de avião sobre a Amazônia”. Foram estudadas duas áreas na Floresta Amazônica nas regiões centro e leste, sendo realizados 8 anos de perfis verticais sobre a Floresta Nacional do Tapajós (Flona Tapajós – 02°51’S, 54°58’W), no Estado do Pará e 3 anos sobre a Reserva Biológica de Cuieiras (Rebio Cuieiras – 2°35’S, 60°12’W), no estado do Amazonas, com medidas de N₂O entre as altitudes de 300 m a 4300 m (FIG. 1.2).

Figura 1.2. Mapa indicando os locais de amostragem deste trabalho. Indicadores em rosa representam as concentrações de entrada e os indicadores em amarelo com estrela representam os perfis verticais.

Medidas de N₂O neste intervalo de 4 km de altitude são sensíveis a fluxos de uma grande área, pois representam a área por onde a massa de ar translada entre a costa Atlântica e o local do perfil vertical. A FIG. 1.3 apresenta o escalonamento utilizado no Experimento em Grande Escala do LBA referente às escalas local e regional. Medições em torres de fluxo ou dosséis de árvores, com alcance de 1 a 1000 m são consideradas escala local e possuem resolução de 1 m² a 1 km². Observações óticas e sensores em aviões para medidas de fluxo com alcance de

1 Introdução

300 m a 1 km possuem escala de área de estudo com resolução de 10 a 100 km². Validação dos algoritmos dos satélites, fluxos medidos por aviões, transeções extensivas por avião ou transeções ecológicas, além de modelos de escala de bacia possuem alcance de 10 a 100 km e são considerados escala regional com resolução de 100 a 10000 km². Esta última escala inclui as medidas em perfis verticais realizadas neste estudo para o cálculo de fluxo de N₂O.

Figura 1.3. Esquema do Escalonamento do Experimento em Grande Escala LBA (Adaptado de Nobre, 2000)

Segundo o IPCC 2001 escala local corresponde a área menores que 10⁴ km², escala regional, a áreas entre 10⁴ e 10⁷ km², enquanto que áreas maiores que 10⁷ km² são consideradas escala subcontinental. As medidas de N₂O obtidas neste trabalho abrangem uma área entre 10⁵ e 10⁶ km², sendo, portanto consideradas

escala regional na Amazônia, e até o presente momento são únicas. Os métodos de *Integração de Coluna* e modelo de inversão utilizando FLEXPART, que foram utilizados para o cálculo de fluxo, representam uma nova abordagem para as emissões em escala regional. Além das incertezas inerentes à extrapolação de inventário ou às estimativas de fluxo pelos métodos "*bottom-up*" (estimativa a partir de fontes e sumidouros conhecidos), "*top-down*" (estimativa a partir da concentração atmosférica), a principal diferença entre a abordagem deste trabalho e extrapolação utilizada nos demais modelos é que estas medidas regionais implicitamente integram todas as possíveis fontes e sumidouros na trajetória. Isso significa que estas medidas podem delimitar o fluxo total de N_2O , mas sem necessariamente revelar muita informação sobre os processos que podem ter contribuído para o fluxo resultante.

1.1 A Atmosfera Terrestre

1.1.1 Estrutura da Atmosfera

Em termos gerais, a atmosfera é dividida em camadas segundo suas características de variação de temperatura (Ahrens, 2000). As camadas da atmosfera estão apresentadas na FIG. 1.4 juntamente com o perfil da temperatura. A *Troposfera* é a camada compreendida entre a superfície e a altitude de aproximadamente 11 km. É caracterizada pelo decaimento da temperatura com o aumento da altitude (média de $-6,5^{\circ}C/Km$). Apresenta alta razão de mistura, além de conter todos os processos meteorológicos. Quando a temperatura se estabiliza, isto é, a taxa de decaimento é zero, é marcado o fim da troposfera. Esta camada de temperatura constante é denominada *tropopausa*. O aumento da temperatura com a altitude é a característica da *estratosfera*, a qual atinge altitudes até 55 km. É nesta camada que se localiza a camada de ozônio. Acima da estratosfera, existe a *mesosfera*, a qual se estende até cerca de 80 a 90 km de altitude. Nesta camada a temperatura decresce com o aumento da altitude, como na troposfera, mas a taxa de mistura é muito mais lenta que naquela. A seguir vem a *termosfera*, caracterizada pela rápida taxa de mistura vertical e pelas altas temperaturas que são resultado da absorção de radiação pelas poucas moléculas de N_2 e O_2 . A última camada é chamada de *exosfera*, a qual tem início depois dos 500 km de altitude.

Acima desta altitude, o número de moléculas é ainda menor, e cada molécula pode percorrer grandes distâncias antes de colidir com outras moléculas. Devido à grande velocidade das moléculas, muitas escapam do campo gravitacional da Terra para o espaço a ionosfera, considerada por muitos autores, não é propriamente uma camada (Ahrens, 2000), mas sim uma região eletrificada na alta atmosfera, onde estão presentes em grande quantidade íons e elétrons livres.

Figura 1.4. Esquema da estrutura da atmosfera dividida em camadas.k

1.1.2 Composição da Atmosfera

A atmosfera terrestre é uma camada gasosa e composta principalmente por nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e água (H_2O). Esta última é encontrada nas formas sólida, líquida e gasosa. A atmosfera desempenha um papel muito importante, pois afeta diretamente o meio-ambiente em que vivemos (Brasseur et al., 1999).

Apesar de a atmosfera terrestre atingir mais de 500 km de altitude, cerca de 99% de toda a atmosfera estão localizados até os primeiros 30 km de altitude a partir da superfície. Os gases mais abundantes na atmosfera terrestre são o nitrogênio molecular (78%) e o oxigênio molecular (21%) (Ahrens, 2000). Os demais gases e partículas presentes na atmosfera somam apenas 1% e estão

apresentados na TAB. 1.1. Os gases traço são aqueles que estão em concentração muito baixa na atmosfera e alguns deles têm capacidade de absorver energia na forma de calor. Estes últimos são conhecidos como gases de efeito estufa.

TABELA 1.1. Composição da baixa atmosfera (Ahrens, 2000).

Gases Permanentes			Gases Variáveis			
Gás	Símbolo	Porcentagem (de volume)	Gás e partículas	Símbolo	Porcentagem (de volume)	Partes por milhão (ppm)
Nitrogênio	N ₂	78,08	Vapor d'água	H ₂ O	0 a 4	
Oxigênio	O ₂	20,95	Dióxido de carbono	CO ₂	0,037	368
Argônio	Ar	0,93	Metano	CH ₄	0,00017	1,7
Neônio	Ne	0,0018	Óxido nitroso	N ₂ O	0,00003	0,3
Hélio	He	0,0005	Ozônio	O ₃	0,000004	0,04
Hidrogênio	H ₂	0,00006	Partículas		0,000001	0,01-0,15
Xenônio	Xe	0,000009	Clorofluorcar- bono (CFC)		0,00000002	0,0002

Os principais gases de efeito estufa (GEE) emitidos para a atmosfera são o gás carbônico (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O) e os halocarbonetos (XHC). O ozônio, gás formado na atmosfera terrestre, é um importante gás de efeito estufa na troposfera.

1.1.3 Balanço de Energia na Atmosfera e os Gases de Efeito Estufa

O sistema climático é um complexo, interativo e consistente sistema entre a atmosfera, a superfície terrestre, os oceanos e os demais corpos vivos. Os componentes atmosféricos caracterizam o clima que geralmente é definido como uma média de temperatura, precipitação e vento ao longo do tempo (IPCC, 2007). Muitos fatores dinâmicos internos e externos influenciam no sistema climático. Exemplos de fatores externos são atividades humanas que geram alteração da composição atmosférica e erupções vulcânicas. A radiação solar alimenta o sistema climático que naturalmente mantém-se em equilíbrio. A FIG. 1.5 apresenta o

Balanco Global de Energia na atmosfera terrestre em equilíbrio, segundo dados publicados pelo IPCC (2007).

A energia solar que penetra no sistema terrestre é cerca de 342 Wm^{-2} , dos quais 107 Wm^{-2} são diretamente refletidos de volta ao espaço, sendo que 77 Wm^{-2} são refletidos pelas nuvens, partículas e gases existente na atmosfera e 26 Wm^{-2} são refletidos pela superfície. 67 Wm^{-2} são absorvidos por partículas e gases da atmosfera. Os restantes 168 Wm^{-2} são absorvidos pela superfície terrestre. A superfície terrestre utiliza 24 Wm^{-2} para liberação de calor sensível, 78 Wm^{-2} para evapotranspiração e emite 390 Wm^{-2} na forma de radiação infravermelha. Somando o total de energia que a superfície da Terra emite tem-se 492 Wm^{-2} , contra 168 Wm^{-2} que a mesma recebe do Sol. O equilíbrio é mantido pelos gases de efeito estufa que absorvem 350 Wm^{-2} da energia infravermelha emitida pela terra e redireciona 324 Wm^{-2} novamente para a superfície, que somados aos 168 Wm^{-2} oriundos do sol, totalizam as 492 Wm^{-2} de energia que a superfície terrestre utiliza ou emite. Com isso a temperatura da Terra permanece constante, em torno de 15°C .

Figura 1.5. Esquema do balanço energético anual da atmosfera terrestre na unidade de W.m^{-2} (Adaptado de IPCC, 1996 e IPCC, 2007)

Alguns fatores que podem alterar o balanço energético da atmosfera terrestre. São eles: mudança na radiação solar proveniente do Sol, na fração refletida de radiação (albedo) e na concentração dos gases de efeito estufa. Considerando os dois últimos fatores, o homem influencia diretamente. Como exemplo, o desmatamento e o aumento de áreas de concreto aumentam o albedo terrestre, além de inúmeros outros fatores. O aumento da concentração de gases de efeito estufa intensificou-se a partir da revolução industrial. A FIG. 1.6 apresenta a concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera ao longo dos últimos 10.000 anos (painéis grandes) e desde 1750 (painéis inseridos) para os gases de efeito estufa CO_2 , CH_4 e N_2O . Os dados mais antigos foram obtidos por testemunho de gelo (símbolos com diferentes cores para os diferentes estudos), e os mais recentes por meio de amostras atmosféricas (linhas vermelhas). Os dados a partir de 2005 são previsões de modelos numéricos. As forçantes radiativas correspondentes são mostradas nos eixos do lado direito dos painéis grandes. Nota-se que as concentrações atmosféricas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso apresentaram crescimento exponencial nas últimas décadas, com taxa de crescimento ainda maior a partir de meados da década de 1990.

O aumento da concentração dos gases de efeito estufa aumenta a absorção da energia infravermelha emitida pela superfície terrestre. Consequentemente aumenta a energia devolvida para a atmosfera pelos GEE, promovendo assim um aumento da temperatura próxima à superfície. Hansen et al. (2005) estimaram que em dez anos, com a taxa atual de aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera terrestre, pode causar um aumento na retenção de energia de ondas longas na atmosfera de $0,85 \text{ W m}^{-2}$ o que provocaria um aumento de $0,6^\circ\text{C}$.

Figura 1.6. Concentrações atmosféricas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso ao longo dos últimos 10.000 anos (painéis grandes) e desde 1750 (painéis inseridos). As medições são obtidas a partir de testemunhos de gelo (símbolos com diferentes cores para os diferentes estudos) e amostras atmosféricas (linhas vermelhas). As forçantes radiativas correspondentes são mostradas nos eixos do lado direito dos painéis grandes. (Fonte: IPCC, 2007)

1.1.4 O Efeito Estufa: Processo de Absorção de Energia pelos Gases de Efeito Estufa

Quando a frequência de um comprimento de onda da luz coincide com a frequência do movimento interno de uma molécula, esse comprimento de onda é absorvido por esta molécula. Na região do infravermelho (variando para cada composto na faixa de 0,8 a 20 μm), os movimentos relevantes são as vibrações entre os átomos que constituem as moléculas. Existem dois tipos de vibrações principais: o **estiramento da ligação** e a **vibração de deformação angular** (Ahrens, 2000). O estiramento da ligação angular é o movimento mais simples em uma molécula e é relativo de dois átomos, como por exemplo, X e Y, ligados entre si. Neste movimento, a distância de valor médio R entre os dois átomos aumenta, retorna a R , contraí-se e em seguida retorna a posição inicial (FIG. 1.7). Este movimento ocorre em todas as moléculas e em todas as condições de temperatura. A frequência exata do comprimento oscilatório depende do tipo de ligação (simples, dupla ou tripla) e dos átomos envolvidos.

Figura 1.7. Movimento vibratório: Estiramento da ligação.

A vibração de deformação angular altera o ângulo médio ϕ da ligação existente entre três átomos, como por exemplo, X, Y e Z, contraindo ou expandindo esse ângulo (FIG. 1.8). Neste caso, os átomos X e Z estão ligados a um átomo comum, Y, mas não entre si. Para ocorrer este movimento no interior de uma molécula, é preciso que esta contenha pelo menos três átomos.

Figura 1.8. Movimento vibratório: Vibração de deformação angular.

Além de a luz ser absorvida por moléculas que vibram em uma mesma frequência, um conjunto de moléculas possui a capacidade de absorver luz de frequência um pouco maior ou menor. Essa capacidade é devida não apenas à

alteração da energia associada à vibração, como também, a uma variação na energia rotacional da molécula em torno de seu próprio eixo. Como consequência a esse aumento da energia absorvida pelas moléculas ocorre um aumento de sua energia cinética, com isso as colisões entre as moléculas próximas passam a ser mais frequentes.

1.2 A Bacia Amazônica

As florestas tropicais contêm a maioria da biodiversidade da Terra (Millennium Ecosystem Assessment, 2005a), sequestram grandes quantidades de carbono (Matthews et al, 2000; Ewers et al., 2008), promovem a regularidade do suprimento de água (Bruijnzeel, 2005) e atenuação do impacto de inundações (Bradshaw et al, 2007), reduz a transmissão de certas doenças humanas infecciosas (Foley et al., 2007), entre outras. A floresta Amazônica contém cerca de 50% das florestas tropicais do mundo, aproximadamente 8 milhões de quilômetros quadrados. Esta floresta, além de abrigar um quarto da biodiversidade terrestre, contém a maior reserva de carbono orgânico acima do solo (Malhi e Phillips, 2005; Denman et al., 2007; Bala et al., 2007). O Brasil contém cerca de 60% da Amazônia, cerca de 5 milhões km², compreendendo os estados do Acre, Amapá, Amazonas, Mato Grosso, Pará, Rondônia, Roraima, Tocantins e a parte oeste do Maranhão (FIG. 1.9).

Nas últimas três décadas, a região Amazônica tem sofrido profundas mudanças em consequência de ações antrópicas, principalmente no uso da terra (Rizzo, 2006). Vários fatores sociais e econômicos contribuem para a exploração humana na Floresta Amazônica. O desmatamento é a exploração que afeta maiores áreas da Floresta Amazônica (Fearnside, 2003). Em 2008, a área desflorestada acumulada da Amazônia atingiu quase 370 mil km² (FIG. 1.10), representando aproximadamente 8% da Amazônia Brasileira (fonte: [http:// www.obt.inpe.br/prodes/index.html](http://www.obt.inpe.br/prodes/index.html)).

Figura 1.9. Mapa político da Amazônia Legal (Fonte: Imazon).

Figura 1.10. Desmatamento acumulado na Floresta Amazônica de 1988 a 2008. (a) Média entre 1977 e 1988; (b) Média entre 1993 e 1994; (c) Taxas Anuais Consolidadas; (d) Taxa Estimada (Fonte: <http://www.obt.inpe.br/prodes/index.html>)

Segundo Achard et al., 2002 e Ewers et al., 2008, a Amazônia brasileira apresenta a maior taxa de desmatamento do mundo. Contudo esta taxa não é constante, apresentando flutuações ano a ano conforme mostra a FIG. 1.11. Diversos fatores contribuem para esse fenômeno, mas a agricultura associada ao desenvolvimento da infraestrutura, principalmente de transporte estão no centro desta questão (Laurance et al., 2002, Brandão et al., 2007).

Figura 1.11. Taxa de desflorestamento bruto ($\text{Km}^2 \text{ano}^{-1}$) de 1988 a 2008. (a) Média entre 1977 e 1988; (b) Média entre 1993 e 1994; (c) Taxas Anuais Consolidadas; (d) Taxa Estimada (fonte: <http://www.obt.inpe.br/prodes/index.html>)

Nota-se que em 1995 houve um grande aumento no desmatamento da Amazônia Legal, atribuído principalmente à estabilidade econômica e à queda da inflação de 2075% para 7% em 3 anos com a implantação do Plano Real em 1994. O aquecimento da economia aumentou a produção agrícola nesta região (Nepstad et al., 2006; Ewers, et al., 2008). Apesar das leis brasileiras atualmente obrigarem os fazendeiros a manter 80% da cobertura original da floresta na região amazônica (Barreto et al., 2006b), existem regiões que, devido ao intenso desflorestamento, já apresentam menos de 20% da floresta original, como é o caso de Rondônia (Ribero et al., 2005). Este fato deve-se principalmente à ocupação da Amazônia no período militar (1960), além da atual à dificuldade de localização do desmatamento, uma vez

que o monitoramento atual é realizado principalmente por satélite, (Barreto et al., 2006b; Laurance et al., 2001). Nos meados de 1960, a ditadura militar trouxe novas e profundas modificações para a Amazônia. Os militares visavam desenvolver economicamente o norte do país para evitar a internacionalização da Amazônia, através de grandes projetos madeireiros, mineradores e agropecuários. Em 1968, o presidente Castelo Branco criou a SUDAM (Superintendência para o Desenvolvimento da Amazônia) distribuindo incentivos fiscais (Tom da Amazônia, 2005). Após, o presidente Médici tentou resolver o problema do nordeste brasileiro oferecendo terras e implantando o PIN (Plano de Integração Nacional), o qual reservava 100km de cada lado da estrada para o assentamento prioritário dos nordestinos, criando assim o desenho de espinha de peixe na região (FIG. 1.12). Ao mesmo tempo, a SUDAM começou a aprovar projetos agropecuários e o Incra (Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária) aumentou o índice de distribuição de terras para os fazendeiros. Isso fez com que a taxa de desmatamento subisse assustadoramente (Tom da Amazônia, 2005).

Figura 1.12. Visão de satélite da região do rio Tapajós no estado no Pará apresentando a espinha de peixe formada em volta das estradas devido à ocupação em 1965 na Amazônia. (Fonte: Embrapa)

1 Introdução

A FIG. 1.13 apresenta as estradas oficiais e não oficiais mapeadas até 2003 e o desmatamento até 2004 na região amazônica brasileira.

Figura 1.13. (a) Mapeamento das estradas oficiais e não oficiais da Amazônia Brasileira até 2003 (adaptado de Brandão et al., 2007). (b) Mapeamento do desmatamento da Amazônia Brasileira e porcentagem de desmatamento até 2004. A área cinza representa o desmatamento florestal da região (Fonte: Brandão e Souza Jr., 2006).

Nota-se que o desmatamento é inversamente proporcional à distância das estradas, sendo elas oficiais ou não (Brandão et al., 2007; Ewers, et al., 2008) e que a existência das estradas são um grande contribuidor da ocupação ao longo da mesma, e consequente desmatamento da Amazônia.

A principal causa do desmatamento antropogênico da Amazônia é o uso da terra (Cardoso et al., 2009; Prodes, 2008), sendo as duas formas dominantes na Região Amazônica, o pasto para gado e a fazenda de produção de soja em grande escala. Estes dois fatores estão diretamente relacionados à diminuição da floresta (Kaimowitz et al., 2004; Ferraz et al., 2005; Barreto et al., 2006a; Brown et al., 2005; Laurance, 2007). A contribuição de cada Estado Amazônico brasileiro até 2008 em relação ao desmatamento está apresentada na FIG. 1.14. Nota-se que, em porcentagem de área desmatada, o Mato Grosso (36%) foi o estado mais desmatado até 2008, seguido do estado do Pará (32%) e Rondônia (14%). O estado do Amazonas é o 5º classificado em relação ao desmatamento. Os três Estados mais desmatados são aqueles com maior facilidade de acesso.

Figura 1.14. Contribuição acumulada de cada estado até 2008 (fonte: INPE).

Aragão et al. (2008) encontrou relação, em ciclos anuais, entre o desmatamento, o número de focos de queimada e a pluviometria, sendo a relação entre os dois primeiros direta e linear enquanto entre o primeiro e a última, inversa e exponencial (FIG. 1.15).

Figura 1.15. Série temporal mensal da (a) média da pluviometria (mm) derivada dos dados de satélite TRMM (Janeiro 98 a Dezembro 06), (b) área desflorestada acumulada (km²) proveniente dos dados de satélite INPE-DETER (abril 04 a setembro 06) e (c) número de focos de queimada obtidos pelo satélite NOAA-12 (maio 98 a dezembro 06) dentro dos limites da Amazônia Brasileira Legal. As linhas pontilhadas in (a) correspondem ao desvio padrão da média mensal pluviométrica (n=6705 pixels). As barras cinza indicam as estações secas ao longo de cada ano (meses com médias pluviométricas inferiores a 100 mm por mês). (Adaptado de Aragão et al., 2008).

Comparando os dados de desmatamento com os de focos de queimada apresentados nas FIG. 1.11 e 1.16 (Fonte: INPE) observa-se o mesmo comportamento observado na FIG. 1.15. Nota-se ainda que o ano de 2004, início da grande seca de 2005, apresentou o maior índice de desmatamento e de maior número de focos de queimada.

Figura 1.16. Focos de Queimada da Amazônia Legal Brasileira entre 2001 e 2008. (fonte: <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>)

As queimadas são mais comuns na Amazônia na estação seca principalmente por estarem associadas a práticas de uso da terra e por estarem mais propícias a fontes de ignição (Cardoso, et al., 2009). Analisando o mapa de pluviometria mensal da Amazônia (FIG. 1.17), nota-se que a região Amazônica possui uma variabilidade de precipitação dominada por um ciclo sazonal. Os meses com alta taxa de precipitação são chamados de estação chuvosa e os de forte estiagem com índice pluviométrico inferior a 100 mm (Aragão, 2007), de estação seca. As estações chuvosa e seca não possuem início e término coincidentes em todas as regiões Amazônicas devido à diversidade de ecossistemas e à grande área desta região. A estação chuvosa está preferencialmente compreendida entre os meses de janeiro a março, entretanto em regiões da Amazônia esta estação tem início em novembro e em outras regiões, término em junho ou julho. A estação seca pode apresentar início em maio em algumas regiões e término apenas em dezembro em outras regiões. Entretanto está preferencialmente compreendida entre os meses de julho e agosto em quase toda a Amazônia.

1 Introdução

Figura 1.17. Climatologia de precipitação no Brasil integrando medidas de 1960 e 1991. (fonte: *Climanálise, INPE*)

Comparando a climatologia da Amazônia com a distribuição mensal do número de focos de queimada do ano de 2006 (FIG. 1.18), observa-se que nos meses de seca na Amazônia, existe maior número de focos de queimada na região. Apesar de existirem focos de queimada ao longo de todo o ano, os meses de fevereiro e março apresentaram focos isolados, corroborando com os dados de pluviometria. O mês de abril apresentou maiores focos no noroeste da Amazônia, local em que a pluviometria começa a diminuir neste mês. A partir de maio, a queimada tem início na região denominada *Arco do Fogo*, mês em que a pluviometria também diminui, nesta região, para menos de 50 mm. O Arco do Fogo compreende as regiões que compõe a “borda” da Bacia Amazônica, apresentando aspecto de arco, englobando os estados do Maranhão, Sul do Para e Mato Grosso, onde ocorre a maior densidade de queimadas.

Figura 1.18. Focos de Queimada mensal da Amazônia Legal Brasileira para o ano de 2006. (fonte: <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>).

A intensificação das queimadas ocorre nos meses seguintes, a partir de junho, apresentando um máximo no mês de setembro, associado ao aumento da seca na Bacia Amazônica. De outubro a dezembro, os focos de queimada começam a diminuir, devido ao aumento da pluviometria. Observa-se que os focos de queimada vão se concentrando no norte do Pará e Maranhão, onde a pluviometria permanece abaixo de 50 mm. O mês de janeiro apresenta vestígios dos focos de

queimada da seca de dezembro, nos anos em que a seca se estende até o meio de janeiro, como foi o caso de 2003 e 2005, observados neste estudo.

As queimadas, além da emissão do gás de efeito estufa CO_2 , também contribuem para a emissão de CH_4 e N_2O (IPCC, 2007). Segundo o IPCC (AR4 2007), a emissão global por queima de biomassa para estes últimos, CH_4 e N_2O , são respectivamente: entre $14 \text{ TgCH}_4 \text{ ano}^{-1}$ (Scheehle et al., 2005) a $88 \text{ TgCH}_4 \text{ ano}^{-1}$ (Mikaloff Fletcher et al., 2004); e entre $0,2 \text{ TgN ano}^{-1}$ a $1,0 \text{ TgN ano}^{-1}$ (Mosier et al., 1998; Kroeze et al., 1999; Olivier et al., 1998).

As duas principais causas do aumento da seca são a redução da umidade de recirculação pela redução da evapotranspiração e a supressão da chuva causada pela elevada concentração de aerossóis atmosféricos, diminuindo assim o tamanho das gotas nas nuvens (Willians et al, 2002). Estima-se que 25% a 35% da umidade para precipitação na Amazônia é oriunda da reciclagem regional (Eltahir e Bras, 1994). Modelos experimentais indicam que o desflorestamento conduz a uma redução significativa da chuva na estação chuvosa na Amazônia, bem como uma diminuição da precipitação global (Werth e Avissar, 2002).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi estimar o fluxo regional de N_2O em duas regiões do centro-leste da bacia Amazônica brasileira, utilizando o Método de Integração de Coluna e o Modelo de Inversão.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Realizar amostragem de ar sobre a Floresta Nacional do Tapajós (02°51'S, 54°58'W), estado do Pará e sobre a Reserva Biológica de Cuieiras (2°35'S, 60°12'W), no estado do Amazonas, em perfis verticais utilizando aviões de pequeno porte.
- Realizar as análises do ar amostrado no laboratório de Química Atmosférica (LQA), localizado no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) utilizando o sistema de análise de gases de efeito estufa.
- Selecionar as estações globais de monitoramento contínuo de gases de efeito estufa pertencentes à NOAA que sejam adequadas para representar o ar que entra na bacia Amazônica pela costa brasileira.
- Estimar a contribuição relativa dos Hemisférios Norte e Sul na concentração de entrada do ar no continente, utilizando como traçador o gás hexafluoreto de enxofre (SF_6) e as Estações Globais selecionadas.
- Calcular as trajetórias das massas de ar que chegam às regiões estudadas para cada perfil vertical e a cada 500 m de altura.
- Calcular o fluxo de N_2O sobre as duas regiões estudadas em escala regional utilizando o Método de Integração de Coluna.

2 Objetivos

- Adaptar o Modelo de Inversão Lagrangiano FLEXPART para a região Amazônica e calcular o fluxo de N_2O em escala regional utilizando este modelo.
- Comparar os dois métodos utilizados de cálculo de fluxo de N_2O .
- Relacionar os fluxos calculados com possíveis fontes/sumidouros.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Óxido Nitroso

O óxido nitroso (N_2O) é um importante gás de efeito estufa (GEE). Seu tempo de vida atmosférico é estimado em 120 anos (Schindlbacher et al., 2004; IPCC 2007).

O óxido nitroso é conhecido como gás hilariante e tem como estrutura molecular NNO (disposição assimétrica), ao invés de NON (disposição simétrica). Sua vibração por deformação angular absorve luz infravermelha em uma banda situada em $8,6 \mu\text{m}$ e a vibração por estiramento de ligação absorve em $7,8 \mu\text{m}$ (FIG. 3.1), mesmo comprimento de onda que uma das absorções do metano (Baird, 2004; Ahrens, 2000).

Figura 3.1. Faixa de absorção de luz infravermelha do gás N_2O (adaptado de Ahrens, 2000).

Entre os gases primários, é considerado como o terceiro gás de efeito estufa mais importante (FIG. 3.2), com potencial de aquecimento global cerca de 310 vezes maior que o CO_2 em um cenário de 100 anos e sua forçante radiativa é cerca de 10% relativa à do CO_2 (Hofmann, 2006). Nota-se na FIG. 3.2 que, se considerarmos o Ozônio troposférico (produto secundário, produzido a partir de reações de produtos emitidos primariamente) e os halocarbonetos (somatória de classe de compostos contendo carbono e halogênios), o N_2O ocuparia o quinto lugar na escala decrescente do forçante radiativa.

Figura 3.2. Estimativas da média global da forçante radiativa (FR) e faixas em 2005 para o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O) antrópicos e outros agentes e mecanismos importantes, juntamente com a extensão geográfica típica (escala espacial) do forçamento e o nível de compreensão científica avaliado. A forçante radiativa antrópica líquida e sua faixa também são mostradas. (Fonte: IPCC 2007)

Entretanto, considerando apenas os últimos 5 anos (2003-2008), o N₂O atuou como o segundo gás de efeito estufa mais importante (FIG. 3.3), com contribuição de 7,9% referente aos dados do último Boletim de GEE da WMO (WMO, 2009). Considerando-se as contribuições relativas ao período de 1979 a 1984 (FIG. 3.4), o N₂O apresentava uma contribuição para a forçante radiativa de 6,7%.

Figura 3.3. Contribuição relativa dos principais gases de efeito estufa sobre a forçante radioativa entre 2003 e 2008 (Adaptado de WMO, 2009).

Figura 3.4. Contribuição relativa dos principais gases de efeito estufa sobre a forçante radiativa entre 1979 e 1984 (Adaptado de WMO, 2009).

3.1.1 Fontes e Sumidouros de N₂O

Mundialmente, as principais fontes de N₂O são os processos de nitrificação e desnitrificação do solo (6,6 TgN ano⁻¹) e o oceano (3,8 TgN ano⁻¹) (Lenzi e Favero, 2009; IPCC, 2007; Chapuis-Lardy et al., 2007; Hirsch et al., 2006; Granier et al., 2004; Flückiger, et al., 2002). Os processos de nitrificação e desnitrificação no solo são realizados pela ação de microorganismos e o esquema geral das reações envolvidas está apresentado na FIG. 3.5.

Figura 3.5. Produção de óxido nitroso durante o ciclo biológico do nitrogênio (Adaptado de Baird, 2004).

A nitrificação é um processo de oxidação aeróbica da amônia ou íon amônio a íon nitrito ou nitrato. É um processo associado principalmente às bactérias quimioautotróficas, as quais são aeróbicas e derivam suas fontes de C a partir das formas inorgânicas, como CO_2^{-2} ou carbonatos, e sua energia a partir do NH_4^+ (Granier et al., 2004; Brasseur et al., 1999). As bactérias nitrificadoras são classificadas em dois grupos de acordo com a proveniência da energia. O primeiro grupo oxida NH_4^+ a NO_2^- e inclui os gêneros *Nitrosomonas*, *Nitrosolobus* e *Nitrospira* (EQ. 3.1) (Payne, 1981) e o segundo grupo de bactérias oxidam NO_2^- a NO_3^- (EQ. 3.2) e inclui o gênero *Nitrobacters* (Walker, 1978). As duas fases estão interligadas com um pequeno acúmulo de NO_2^- no solo (Atlas e Bartha, 1993).

De acordo com Myrold (1998), na primeira fase da nitrificação, oxidação da amônia ou íon amônio, ocorre ganho energético de 65 Kcal mol^{-1} de amônia/amônio utilizado. Esta primeira fase ainda pode ser subdividida em outras duas, sendo a

primeira, a conversão da amônia em hidroxilamina (NH_2OH) utilizando a enzima amônia monoxigenase (EQ. 3.3); e a segunda a conversão da NH_2OH em nitrito pela ação da enzima hidroxilamina oxiredutase (EQ. 3.4).

A oxidação do nitrito a nitrato, segunda fase da nitrificação, é realizada em uma única etapa (EQ. 3.5) com a participação da enzima nitrito oxiredutase e ganho energético de 18 Kcal mol^{-1} de nitrito utilizado (Marcelino, 2009).

O processo de nitrificação é um processo aeróbio porque as bactérias nitrificadoras utilizam a enzima amônia monoxigenase a qual requer moléculas de O_2 para oxidar o íon amônio. Tanto o N_2O como o NO são produzidos neste processo (Brasseur et al., 1999; Kinney et al., 2004), e Poth e Focht (1985) mostraram que o N_2O é favorecidamente produzido quando o O_2 é limitado e assim a bactéria utiliza o NO_2^- como receptor de elétrons.

A taxa de nitrificação depende de vários fatores, como o pH, O_2 , quantidade de água no solo e temperatura. Entretanto o maior limitante é a quantidade de íon amônio (Granier et al., 2004).

A desnitrificação é a redução anaeróbica do íon nitrato a nitrogênio diatômico pelas bactérias desnitrificantes como as *Pseudomonas denitrificans*, as quais, em ambientes com restrição de oxigênio disponível, com quantidades suficientes de redutor adequado, como o carbono orgânico, e de compostos nitrogenados (Kinney et al., 2004; Brasseur et al., 1999), e grande quantidade de água (Marcelino, 2009), essas bactérias utilizam o nitrato para oxidar compostos orgânicos (EQ. 3.6). A reação de nitrificação ocorre em três (EQ. 3.7) ou quatro fases (EQ. 3.8) emitindo subprodutos para o solo e a atmosfera (Seinfeld, 1998).

O processo de desnitrificação representa o maior mecanismo de retorno de N fixado no solo para a atmosfera (Granier et al., 2004). Em solos agrícolas adubados com fertilizantes nitrogenados, as reações de desnitrificação podem reduzir entre 5 e 30% a quantidade de N adicionado (Cantarella, 2007), aumentando a emissão de N_2O para a atmosfera e o pH do solo (Marcelino, 2009).

Os principais fatores que controlam a desnitrificação são a quantidade de água no solo (entre 70 e 90% de umidade), baixa presença de O_2 , pH entre 6 e 8, temperatura do solo entre 0°C e 67°C, nutrientes disponíveis como NO_3^- e carbono, além de condições antecedentes do solo, como ter passado por um estresse hídrico, que pode variar a quantidade de subprodutos emitidos (Nommik, 1956; Bremner e Shaw, 1958; Firestone e Tiedje, 1979; Knowles, 1981; Aulakh et al., 1992).

A emissão de N_2O pelo solo é determinada pela disponibilidade de substratos, pela atividade de nitrificação e desnitrificação por comunidades microbianas, e pela difusão no solo, a qual é controlada principalmente pela quantidade de água neste compartimento (Neftel, et al., 2000; Smith et al., 2003), e simultaneamente aos processos de consumo de N_2O (Cavigelli e Robertson, 2001). As condições de umidade (Wick et al., 2005), temperatura e pH (Huang et al., 2004; Wick et al., 2005) são alguns parâmetros que afetam a taxa de emissão de N_2O , em sistemas naturais ou agrícolas (Maggioto et al., 2000). A agricultura também exerce grande influência na emissão de N_2O , pois a fertilização aumenta a emissão de N_2O do solo pelos dois processos (Robertson et al., 2000). Cerca de dois terços da emissão do solo ocorre nas áreas tropicais e aproximadamente 20% são originadas em ecossistemas de florestas tropicais úmidas (Van Haren et al., 2005; Keller et al., 1993; Melillo et al., 2001). Outras fontes incluem oxidação gasosa da amônia (NH_3), fontes industriais como produção de ácido adípico e ácido nítrico ($0,7 \text{ TgN ano}^{-1}$) e queima de biomassa ($0,7 \text{ TgN ano}^{-1}$) (Thiemens e Trogger, 1991; IPCC, 2007).

Em áreas tropicais, as maiores fontes são naturais, pelo solo, com emissão de 3,3 TgN ano⁻¹ a 9,0 TgN ano⁻¹ segundo o IPCC de 2007, porém para Chapuis-Lardy et al. (2007) esta emissão seria de 6,0 TgN ano⁻¹. Os solos agrícolas apresentam uma emissão de 1,7 TgN ano⁻¹ a 4,8 TgN ano⁻¹ segundo o IPCC de 2007 e 4,2 TgN ano⁻¹ segundo Chapuis-Lardy et al. (2007). Esta faixa de emissões concorda com o apresentado por outros autores que afirmam que florestas úmidas emitem grande quantidade de N₂O (Keller et al., 1993; Melillo et al., 2001). Muitos estudos em florestas tropicais, como a Floresta Amazônica (Borchert, 1998; Jipp et al., 1998), concordam que a média de fluxo de N₂O nestas florestas é muito maior na estação úmida comparada com a seca (Van Haren et al., 2005; Verchot et al., 1999; Perez et al., 2000; Garcia-Montiel et al., 2003; Wick, et al., 2005; Kiese et al., 2003).

O maior sumidouro de N₂O (~90%) é a estratosfera, pois, devido ao seu longo tempo de vida na troposfera, ele é transportado até à estratosfera e participa da destruição do ozônio estratosférico (Cicerone, 1987; Houghton et al., 1996). O processo (Seinfeld, 1999; Lenzi e Favero, 2009) tem origem na dissociação do N₂O na presença de energia (EQ. 3.9) formando o O no estado singlete:

A seguir, reage com o O(¹D) (EQ. 3.10 e 3.11), formando NO:

O óxido nítrico (NO) é um dos responsáveis pela depleção do ozônio (EQ. 3.12):

3.1.2 Concentração de N₂O na Atmosfera - histórico

A razão de mistura atmosférica do N_2O tem aumentado desde 1750 quando apresentava 270 ppb, (Fluckiger et al., 2002), como pode ser observado na FIG. 3.6. Em 2007, esta concentração era de aproximadamente 321 ppb, um aumento de 19% (IPCC, 2007) em relação a era industrial. Em 2008 já atingia 321,8 ppb, um aumento de 0,9 ppb em relação a 2007 (WMO, 2009). A média anual de crescimento entre 1988 e 2005 foi de $0,73 \pm 0,06$ ppb ano^{-1} , segundo Hirsch, et al. (2006). No relatório da WMO (2009), nos último 10 anos (1999 a 2008) a taxa anual foi calculada em 0,78 ppb/ano. A maior razão deste aumento é a crescente emissão de fontes antrópicas, como mudança do uso do solo (N-fertilização) e indústria. Estimativas atuais indicam que 40% do total das emissões de N_2O são de origem antrópicas. O quarto relatório de avaliação do IPCC (AR4) estima que 60% do total da contribuição antrópica ($6,7$ TgN ano^{-1}) é proveniente de solos agrícolas ($1,7$ a $4,8$ TgN ano^{-1}). Entretanto outros autores têm publicado que a emissão direta de N_2O a partir de solos agrícolas contribuem com cerca de 77% do total da contribuição antrópica, com $6,2$ TgN ano^{-1} (Prather e Ehhalt, 2001; Del Grosso et al., 2008; Hirsch et al., 2006) de $8,0$ TgN ano^{-1} (Kroeze et al., 1999; Hirsch et al., 2006).

Estudos com três diferentes atividades agrícolas na região central de Rondônia, Brasil, apresentaram emissões de N_2O num range de -11,3 a 324,3 $mgN_2O\ m^{-2}ano^{-1}$ (Passianoto et al., 2003). Globalmente, Mosier et al. (1998) estimou emissões de $8,5$ TgN ano^{-1} para os solos agrícolas.

Muitos autores consideram absorção de N_2O por desnitrificadores sob condições específicas do solo, como alta condição de umidade e baixa temperatura (Ryden, 1981; Glatzel e Stahr, 2001), baixa concentração de NO_3^- e N (Rosenkranz et al., 2005), baixo pH (Knowles, 1982) dentre outros fatores. Neste mesmo contexto, outros estudos observaram diferentes condições para absorção de N_2O pelo solo, tais como alta temperatura (Yamulki et al., 1995) ou alto pH (Bremner e Blackmer, 1980). Entretanto, algumas pesquisas têm atribuindo esse fenômeno de absorção de N_2O pelo solo a medidas de incerteza, desconsiderando esses resultados (Chapuis-Lardy et al., 2007; Donoso et al., 1990). Segundo este estudo, se o processo de absorção de N_2O pelo solo for considerado, poderia ter grande repercussão na quantificação das fontes globais e do tempo de vida atmosférico do N_2O (D'Amelio et al., 2009).

Figura 3.6. Concentração atmosférica do N₂O dos últimos 10000 anos (quadro maior) e desde 1750 (quadro inserido). As medidas são provenientes de blocos de gelo (símbolos com cores diferentes para diferentes estudos) e de amostras atmosféricas (linha vermelha). A forçante radiativa correspondente está apresentada no eixo direito do quadro maior. (Fonte: IPCC, 2007)

Estudos na floresta Amazônica têm mostrado que florestas primárias emitem significativamente mais N₂O que pastagens ou áreas agrícolas não fertilizadas (Do Carmo et al., 2005; Garcia-Montiel et al., 2003; Wick, et al., 2005; Verchot et al., 1999). Entretanto, Do Carmo et al. (2005) observaram que solos de pastagem com tratamentos a base de N emitem aproximadamente 10 vezes mais N₂O que florestas primárias.

3.1.3 Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio (N) é necessário para todas as formas de vida, uma vez que é o elemento essencial das proteínas e dos ácidos nucleicos. O nitrogênio molecular (N₂) é o elemento mais abundante na atmosfera terrestre, representando cerca de 80% em volume. Entretanto, apesar de sua abundância, a tripla ligação existente entre os dois átomos de N, o torna bastante estável, ou pelo menos cineticamente limitado pela alta energia de ativação (945 kJmol⁻¹) (Wayne, 2000) e, portanto, não pode ser absorvido diretamente pela maioria dos animais e vegetais (Brasseur et al.,

1999; Granier et al., 2004). Para ser utilizado pelos seres vivos, o nitrogênio molecular precisa estar na forma do íon amônio (NH_4) ou nitrato (NO_3).

O ciclo biogeoquímico do nitrogênio (FIG. 3.7) apresenta o “equilíbrio dinâmico” existente entre o nitrogênio da atmosfera ↔ hidrosfera ↔ geosfera ↔ biosfera (Lenzi e Favero, 2009).

Figura 3.7. Esquema do ciclo global de N (adaptado de Brasser et al., 1999).

A maioria do nitrogênio encontrado no solo é proveniente de materiais orgânicos mortos, sob forma de compostos orgânicos complexos, tais como proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos e nucleótides, os quais são decompostos rapidamente em compostos nitrogenados mais simples, como o óxido nitroso (N_2O), óxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), ácido nítrico (HNO_3) e amônia. Estes últimos já são quimicamente reativos e importantes no âmbito de problemas ambientais, incluindo a precipitação da chuva ácida, *smog* fotoquímico, aerossóis atmosféricos, aquecimento global e destruição da camada de ozônio.

Os organismos heterotróficos requerem compostos orgânicos como fonte de energia e carbono, e são capazes de assimilar esses compostos através da decomposição de matérias orgânicas (Granier et al., 2004). Este processo de decomposição é conhecido como mineralização ou amonificação e seu produto final é o NH_4^+ . A energia produzida a partir da decomposição permite aos organismos decompositores assimilar o NH_4^+ nas proteínas.

A volatilização da amônia é o processo pelo qual a amônia dissolvida em solução volta para a atmosfera na fase gasosa. A concentração da amônia gasosa no solo é proporcional à concentração na fase líquida e sua principal fonte é a decomposição biológica de material orgânico, produtos de excreção animal, plantas e aplicação de fertilizantes orgânicos e inorgânicos.

A fixação de nitrogênio (FIG. 3.7) é um processo no qual o N_2 atmosférico reage para formar outros compostos nitrogenados, através de diversas formas como (Wayne, 2000):

- Descargas elétricas: podem ser naturais (raios, relâmpagos, eflúvios elétricos) ou artificiais (arco voltaico). Uma descarga elétrica inicialmente dissocia as moléculas de N_2 e O_2 , e a seguir há a formação do NO_x (NO e NO_2) (EQ. 3.13 a 3.16). Os NO_x são convertidos a ácidos nítrico e nitroso e sofrem deposição úmida.

- Combustão: nas chaminés das fábricas, termoeletricas, exaustão veicular e queima de biomassa, os 80% do N_2 presentes no ar reagem

com o oxigênio, e o carvão aceso ou o motor do carro funcionam como um catalisador (EQ. 3.17 a 3.20).

- Agricultura: a utilização de fertilizantes nitrogenados na agricultura tem contribuído para o aumento das atividades microbianas no solo, as quais produzem compostos nitrogenados através da nitrificação e desnitrificação do solo, conforme explicado anteriormente.
- Fixação simbiótica e assimbiótica: fixação do nitrogênio através de microorganismos específicos, como as espécies de *Rhizobium leguminosarum* e algas azuis, que utilizam a enzima nitrogenase para catalisar a conversão no N_2 em NH_4 (Postgate, 1982; Sprent e Sprent, 1990).

Devido às atividades antrópicas como combustão, produção industrial de amônia ou de ácido nítrico e atividades agrícolas, a fixação de nitrogênio tem aumentado. A fertilização agrícola tem contribuído para o aumento das atividades microbianas no solo, as quais produzem compostos nitrogenados através da nitrificação e desnitrificação do solo, conforme explicado anteriormente.

4 Metodologia

Este capítulo apresenta toda a metodologia utilizada neste trabalho, desde a amostragem, análise e preparação dos frascos até os cálculos de fluxo.

4.1 Descrição dos locais de amostragem

As amostras em perfil vertical foram coletadas sobre a Floresta Nacional do Tapajós (Flona Tapajós), no estado do Pará e sobre a Reserva Biológica de Cuieiras no estado do Amazonas. Os locais amostrados foram determinados por terem torres de medidas micrometeorológicas e de fluxo as quais são utilizadas para outros estudos de fluxos de gases traço realizados na região, permitindo a comparação entre estes resultados.

Para o cálculo de fluxo e da contribuição real sobre a Floresta Amazônica, é preciso retirar a influência global. Isto é possível subtraindo da concentração coletada sobre as florestas, a concentração de entrada no continente. Como não há medidas contínuas na costa brasileira e por ser difícil de coincidir as datas de amostragem na costa brasileira e na floresta, foram utilizados dados obtidos em duas estações de monitoramento global localizadas na Ilha de Ascension e na Ilha de Barbados para cálculo desta concentração, as quais foram detalhadas no item 4.7.1. As estações de monitoramento global são administradas pelo GMD/CCGG/ NOAA. As medidas foram realizadas 2 vezes por semana de modo contínuo. Neste trabalho foram utilizadas curvas ajustadas para a totalidade da série temporal.

Na estação de monitoramento de Arembepe, gerenciada pelo INMET, no estado da Bahia, foram coletados, em paralelo, frascos de amostragem para a NOAA e para o IPEN, no período de 2006 a 2008. Os resultados foram utilizados para realizar uma intercomparação dos dados entre os dois laboratórios.

4.1.1 Floresta Nacional do Tapajós

A unidade de conservação Floresta Nacional do Tapajós ($02^{\circ}51'S$, $54^{\circ}58'O$), também conhecida como Flona Tapajós, compreende cerca de 600 mil hectares no oeste do estado do Pará (FIG. 4.1), a 70 Km ao sul de Santarém. Este estado vem sofrendo um rápido desflorestamento causado pela grande expansão da produção agrícola e pela exploração insustentável da floresta (Bacha & Rodriguez, 2006).

Figura 4.1. Imagem de Satélite do Brasil destacando os dois pontos de amostragem no Estado do Pará (escala: 1:50.000) (fonte: CD EMBRAPA) e em destaque, a Floresta Nacional do Tapajós ($02^{\circ}51'S$, $54^{\circ}58'O$). Foto: L.V.Gatti.

A Flona Tapajós, criada pelo governo brasileiro em 19 de dezembro de 1974, é uma das 37 florestas nacionais na Bacia do Rio Amazonas e contém 3,4% da área das florestas da Bacia Amazônica (Bacha & Rodriguez, 2006). Ela é limitada pelo Rio Tapajós a oeste e pela Rodovia Federal BR163 a leste. Esta rodovia, com mais de 1600 km de extensão, intercepta a Transamazônica, 180 Km ao sul de Santarém, e une as cidades Cuiabá-Santarém. A Rodovia permitiu o acesso à área da floresta primária, e sua ocupação por ranchos e fazendas foi rápida, provocando desflorestamento, o qual foi acentuado a partir de meados da década de 1970 (Asner, et al., 2003). As principais causas do desflorestamento são a pastagem, a extração de madeira (Scatena et al., 1996) e a agricultura, principalmente o cultivo de soja, de milho e de cana (Alencar et al, 2004). Outras

formas do uso da terra incluem o cultivo de frutas cítricas, café e pimenta-do-reino (Scatena, et al., 1996).

A Flona Tapajós possui dossel tipicamente fechado com altitude aproximada de 45 m, sendo que há árvores que podem ultrapassar seu topo, atingindo 55 m de altitude. O terreno é descrito como “plano alto” ou “terra firme”. A textura do solo varia de argiloso a arenoso, é ácido (pH 4-5) e livre de óxidos de ferro nos primeiros 12 m (Silver, et al., 2000; Nepstad et al., 2002). A Flona Tapajós, floresta primária e reserva ecológica do IBAMA, possui média pluviométrica anual de 2200 mm de chuva, sendo 2000 mm apenas durante a estação chuvosa, a qual ocorre de janeiro a julho. A temperatura média anual é de 25°C (Silver et al., 2000). A FIG. 4.2 apresenta a média mensal da pluviometria da estação meteorológica do INMET localizada em Belterra, estação mais próxima da Flona Tapajós, entre os anos de 2001 a 2008. Por esta figura, classificou-se a estação chuvosa entre os meses de janeiro e junho com variações específicas dependendo do ano. Os anos de 2003 e 2007 apresentaram atraso de 1 mês no início da estação chuvosa, os anos de 2005 e 2008 apresentaram o início da mesma em dezembro do ano anterior. A média pluviométrica dos anos estudados foi de 2000 mm com faixa de variabilidade de 200 mm.

Figura 4.2. Pluviometria mensal da estação meteorológica mais próxima da Flona Tapajós (Belterra), entre os anos de 2001 e 2008 (dados disponíveis no site do INMET, www.inmet.gov.br, acessado em junho de 2010).

Este projeto teve suas amostras coletadas sobre a Torre de Fluxo de CO₂, situada a 8 km a oeste do Km 67 da Rodovia BR-163 (02°51'S, 54°58'O),

onde foram amostrados inicialmente, entre 2000 e 2005, 10 frascos nas altitudes de 305, 610, 914, 1219, 1524, 1829, 2286, 2743, 3200 e 3658 m, e a partir de 2006 são amostrados 17 frascos nas altitudes de 4267, 3962, 3658, 3353, 3048, 2743, 2438, 2134, 1829, 1524, 1219, 1067, 914, 762, 610, 457, 305 m. Os voos foram realizados em helicoidal com diâmetro mínimo de 5 km a fim de não haver contaminação das amostras de ar por parte do motor do avião. As amostragens foram realizadas a partir de dezembro de 2000 e estão compreendidas em duas fases. Na primeira fase da coleta, compreendida entre os anos de 2000 a 2003, as amostras coletadas no Brasil eram analisadas no Laboratório de Gases de Efeito Estufa da NOAA (National Oceanic and Atmosphere Administration), em Boulder, no Colorado/EUA. Na segunda fase, iniciada a partir de 2004, as análises foram realizadas no Brasil, no Laboratório de Química Atmosférica no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), São Paulo, Brasil. As amostragens foram realizadas entre 12:00 e 14:00 horas, horário local, período de altura máxima da camada limite. A TAB. 4.1 apresenta os voos obtidos para a Flona Tapajós entre 2000 e 2009.

TABELA 4.1. Voos realizados sobre a Flona Tapajós entre 2000 e 2009.

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	total
jan				1		1		1	1	1	5
fev				1				1	2	1	5
mar		3	1			2		1	3	1	11
abr		1	1		2	2	1	2	1	1	11
mai		2	1	1	1	1	2	3	1	1	13
jun		1		1		1	2	4	1	1	11
jul		2		1				3	1		7
ago				1	2		2	3	1	2	11
set							1	1	1	2	5
out					2		1			2	5
nov					1			2	3	2	8
dez	2						1	3	2	2	10
total	2	9	3	6	8	7	10	24	17	16	102

4.1.2 Reserva Biológica de Cuieiras

A Reserva Biológica de Cuieiras (2°35'S, 60°12'O), Rebio Cuieiras, localizada a 60 Km ao noroeste de Manaus (FIG. 4.3), é uma floresta primária e pertence ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) desde o começo da década de 70, quando um pequeno acesso pela rodovia BR174, a qual liga as

idades de Manaus e Caracas, foi aberto. Devido à distância dos rios e do difícil acesso, a área é bastante preservada, além de possuir solos com baixa fertilidade natural, isto é, pobres em nutrientes e com elevada acidez (pH 4,3). Sua área total é de 22.735 ha. O dossel é uniforme, com árvores diversificadas e com aproximadamente 30-40m de altura média (Andreae et al., 2002; Malhi et al., 1998).

Figura 4.3. Imagem de Satélite destacando os dois pontos de amostragem no Estado do Amazonas (escala: 1:50.000) (fonte: CD EMBRAPA) e em destaque, a Reserva Biológica de Cuieiras. Foto: L.V. Gatti.

A região apresenta variação sazonal da temperatura do ar, entre 24 a 27°C, com média anual de 26,7°C (Luizão, et al., 2004; Leopoldo et al., 1987). A média da pluviometria anual é de 2200 mm (Andrea, et al., 2002; Araújo et al., 2002). A FIG. 4.4 apresenta os resultados da média pluviométrica mensal da estação meteorológica do INMET localizada em Manaus, estação mais próxima da Rebio Cuieiras, entre os anos de 2004 a 2007, período de estudo na região. Nota-se que a estação seca é limitada em apenas 5 meses do ano (junho a outubro), sendo os outros 7 (novembro a maio) classificados como estação chuvosa. A média anual do período estudado foi de 2280 mm com variação de 170 mm.

Figura 4.4. Pluviometria mensal da estação meteorológica mais próxima da Rebio Cuieiras (Manaus), entre os anos de 2004 e 2007 (dados disponíveis no site do INMET, www.inmet.gov.br, acessado em junho de 2010).

As coletas, iniciadas em dezembro de 2004, foram realizadas sobre a Torre K34 (2°35'S, 60°12'O) (FIG. 4.3). De 2004 a 2005 foram amostrados em cada perfil vertical 9 frascos nas altitudes de 3658, 3048, 2438, 1829, 1524, 1219, 914, 610 e 305 m, e em 2006 e 2007, foram amostrados em cada perfil vertical 17 frascos nas altitudes de 4267, 3962, 3658, 3353, 3048, 2743, 2438, 2134, 1829, 1524, 1219, 1067, 914, 762, 610, 457, 305 pés. As amostragens foram realizadas durante a segunda fase do projeto e as análises foram realizadas no Brasil no Laboratório de Química Atmosférica no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), São Paulo. O horário da amostragem esteve compreendido entre as 12:00 e 14:00 horas, horário local, período de altura máxima da camada limite. A TAB. 4.2 apresenta os voos realizados entre 2004 e 2007.

TABELA 4.2. Voos realizados sobre a Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007.

	2004	2005	2006	2007	total
jan		1		1	2
fev		1			1
mar		2	1	1	4
abr		1		3	4
mai		1	1	2	4
jun		2	1	1	4
jul			2	1	3
ago			1		1
set			2		2
out		1		1	2
nov		1			1
dez	1				1
total	1	10	8	10	29

4.1.3 Arembepe (Arembepe, 2009)

A vila de Arembepe está situada na Costa dos Coqueiros, litoral norte da Bahia, na região de Camaçari, a 24 km do Aeroporto Internacional de Salvador (FIG. 4.5). Seu nome é originado do tupi e significa “Aquilo que nos envolve”. Os primeiros registros históricos datam do século 19 e contam que o povoado começou de uma grande fazenda de cocos.

Figura 4.5. Mapa com a localização de Arembepe e da estação de monitoramento INMET/WMO/GAW.

A estação de monitoramento global do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) – WMO (Organização Mundial de Meteorologia) – GAW (Programa de Monitoramento Global) está localizada em Arembepe (ABP) ($12^{\circ}46'S$, $38^{\circ}10'O$) a 70 km ao norte de Salvador, a beira mar (FIG. 4.6), em torno de 2 km ao norte de uma vila de pescadores. A direção preferencial do vento é em torno de 110° em 95% do tempo, portanto é proveniente preferencialmente do oceano Atlântico Sul.

Figura 4.6. Vista da Estação de Monitoramento INMET/WMO/GAW a beira mar em Arembépe.

4.1.4 Ilha de Ascension (Ascension, 2009)

A Ilha de Ascension (ASC) está localizada no Atlântico Sul ($7^{\circ}56'S$, $14^{\circ}22'W$) a 1600 km da costa da África e a 1200 km da Ilha de Santa Helena, e possui área de 88 km^2 (FIG. 4.7). É uma dependência de Santa Helena, e território do Reino Unido.

O clima de Ascension é subtropical. A temperatura é amena o ano todo, variando entre 20°C e 30°C (atinge esta última durante os meses de Janeiro a Março). A temperatura é mantida pela brisa proveniente do sudeste. Na Montanha Verde, ponto mais alto da ilha (860 m), a temperatura decresce até 10°C . A Montanha Verde está localizada no centro da ilha e possui vegetação verde e viçosa. Durante a estação chuvosa aumenta até 915 m de altura. A pluviometria é bastante variável não sendo possível obter previsão. A estação chuvosa ocorre entre os meses de Janeiro e Abril.

A flora local inclui plantas como *Pteris adscensionis*, *Asplenium ascensionis*, *Euphorbia organoides*, além de espécies raras como *Oldenlandia adscensionis*, *Sporobolus durus* e *Dryopteris ascensionis*. Em Junho de 2005, foi aberto o primeiro parque nacional da Ilha de Ascension, o Parque Nacional Montanha Verde.

4.1.5 Barbados (Barbados, 2009)

Barbados é o país mais oriental do Caribe, situado no Oceano Atlântico ($13^{\circ}10'N$, $59^{\circ}32'O$), a leste de Santa Lúcia e de São Vicente e Granadinas, na área conhecida como Índias Ocidentais (FIG. 4.9). Sua capital é Bridgetown.

Figura 4.9. Mapa da Ilha de Barbados, local mais a leste das ilhas do Caribe.

Barbados é uma ilha relativamente plana, erguendo-se em vertentes de pequena inclinação até uma região central mais elevada, cujo ponto mais alto é o monte Hillaby, com 336 m de altitude. Situa-se numa posição ligeiramente a leste quando comparada com as restantes ilhas das Caraíbas no Oceano Atlântico. O clima é tropical, com estação chuvosa de junho a outubro. Em 2005 sua população era de 279.245 habitantes, sendo que mais de um terço da população está concentrada na capital. Atualmente, Barbados é o terceiro melhor país da América do Norte em Índice de Desenvolvimento Humano, estando atrás apenas dos Estados Unidos e do Canadá.

As amostras de ar foram coletadas no *Ragged Point* (RPB) (FIG. 4.10) por ser o ponto mais a leste da Ilha, e, portanto não recebem influência humana da ilha, isto é, o ar é proveniente do oceano Atlântico. Portanto, o ar coletado é homogêneo e representa a concentração global dos gases medidos.

Figura 4.10. Fotografias do *Ragged Point* de Barbados, local mais a leste da Ilha, onde são realizadas as coletas de amostras de ar. Por ser o ponto de terra mais a leste e por não receber influência de ações antrópicas, as concentrações dos gases no ar coletado nesta região podem ser consideradas, e então utilizadas, como concentração global.

As concentrações dos gases coletados em Ascension e Barbados foram utilizados para calcular a concentração do ar de entrada na costa brasileira para os dois locais amostrados. O detalhamento dos cálculos está no item 4.7.

4.2. Amostragem

As amostragens foram realizadas de acordo com o método descrito em D'Amelio, M.T.S. (2006). As amostras foram coletadas utilizando um conjunto de duas malas semi-automáticas, desenvolvidas pelo GMD/CCGG/NOAA. A primeira mala, a qual permanece no local a ser amostrado, contém dois compressores (MOA-P101 e DOA-P101, marca GAST) e duas baterias recarregáveis de 18 mA e 12 V cada uma (FIG. 4.11a). Os compressores têm a função de comprimir o ar para cada um dos 17 frascos de vidro contidos na segunda mala (FIG. 4.11b), os quais tem 600 mL de volume e 2 válvulas automáticas, em cada frasco, que permitem o armazenamento do ar coletado, e uma placa-mãe que controla a amostragem através de prévia programação de voo e armazena informações sobre a mesma.

Para a coleta foram utilizadas aeronaves de pequeno porte, com teto máximo de 5700 m. Na Flona Tapajós foi utilizada a aeronave Cessna 206 pela empresa Águila Táxi Aéreo e na Rebio Cuieiras, Seneca III pela empresa CTA-Cleiton Táxi Aéreo Ltda.

(a) Mala com Compressores

(b) Mala com frascos de vidro

Figura 4.11. Sistema de coleta de ar semi-automático: (a) Unidade Compressora (b) Mala de Amostragem.

A

B

Figura 4.12. Aeronave de pequeno porte utilizada nas coletas das amostras de ar (a) na asa do avião Cessna 206, na Flona Tapajós e (b) na janela de mau tempo, no avião Seneca III, na Rebio Cuieiras.

Em cada aeronave, foi instalado um tubo coletor, denominado *inlet* e um sensor de temperatura, umidade relativa e GPS. Para que não houvesse influência da emissão no avião na amostragem, o *inlet* e o sensor foram instalados em locais diferentes em cada avião. Na aeronave utilizada na Flona Tapajós, os tubos foram instalados na asa do avião (FIG. 4.12a), pois o monomotor está localizado na parte frontal do avião, na hélice. Na aeronave

utilizada na Rebio Cuieiras, os tubos foram instalados na janela de mau tempo FIG. (4.12b), pois como o avião é bimotor, os motores ficam localizados na asa.

O processo de amostragem foi semi-automático e previamente programado. O piloto do avião, acoplou à mala de frascos, além dos tubos de coleta, um dispositivo denominado *display do piloto* o qual indicava a altitude que o piloto realizava a amostragem. Ao atingir a altitude, o piloto acionava o dispositivo, que acionou ambas as malas para iniciar o processo automático de amostragem. Primeiramente, 5 L de ar foram passados pelo tubo que une os frascos denominado *manifold*, com a finalidade de condicioná-lo com as condições ambientes. Em seguida, as válvulas dianteira e traseira do frasco foram abertas e 10 L de ar foram passados no frasco para condicioná-lo com a umidade e composição do ar local. Em seguida, a válvula traseira foi fechada e o ar era comprimido até 40 psia quando então a válvula dianteira foi fechada. O *display do piloto* indicou a próxima altitude a ser coletada para o piloto reiniciar o processo de amostragem. Após o último frasco, o dispositivo indicava que a amostragem encerrou e o piloto retornava à base.

A trajetória do avião (FIG. 4.13) foi realizada em helicoidal com diâmetro em torno de 5 km, para não haver influência do gás emitido pelo motor do avião na coleta e posicionado sobre a torre de fluxo de cada região. A trajetória foi controlada pelo uso de GPS instalados nas aeronaves.

Figura 4.13. Esquema da trajetória em espiral realizada pelo avião de pequeno porte durante a amostragem de ar.

A TAB. 4.3 apresenta um resumo das informações de amostragem.

TABELA 4.3. Informações de amostragem.

	Flona Tapajós	Rebio Cuieiras
Latitude	2°51'S	2°35'S
Longitude	54°58'O	60°12'O
nº de voos realizados	102	28
Tipo de avião	monomotor	Bimotor
Período de amostragem	2000 - 2009	2004-2007
Estado brasileiro	Pará	Amazonas
Torre de fluxo	Km 67 – BR163	K 34

4.3 Análise e Descrição dos Equipamentos

O sistema de análise dos gases CO₂, CH₄, CO, N₂O, H₂ e SF₆ foi desenvolvido pelo GMD/CCGG/NOAA para a análise em sequência destes gases, denominado MAGICC (Multiple Analysis of Gases Influence Climate Change). Uma réplica foi construída, testada e instalada no IPEN/LQA (Laboratório de Química Atmosférica) (FIG. 4.14) durante a Fase I deste projeto no LBA, com a participação da Dra. Luciana Vanni Gatti, orientadora deste estudo.

A necessidade de instalar este equipamento no Brasil foi devida à dificuldade de importação e exportação das malas de amostragem, o que resultou em longos períodos sem amostragem e concentração de dados apenas na Estação Chuvosa na primeira fase deste projeto (2000-2003). Após a implementação destes equipamentos no Brasil, houve, pela primeira vez, coletas contínuas nas Estações Seca e Chuvosa. O sistema é totalmente automático e em seu resultado final os resultados são fornecidos em concentração de gás nas seguintes unidades: CO₂ – ppm (partes por milhão); N₂O, CH₄ e CO – ppb (partes por bilhão); SF₆ – ppt (partes por trilhão). A descrição detalhada do funcionamento de todo o sistema MAGICC pode ser encontrado na dissertação de D'Amelio, M.T.S. (2006). A seguir está apresentada uma descrição sucinta.

Figura 4.14. Sistema MAGICC – Sistema de análise de Gases de Efeito Estufa no LQA/IPEN. 1: Monitor LI-COR (CO_2); 2: Monitor de CO/H_2 Peak Laboratories (CO/H_2); 3: Cromatógrafo gasoso HP ($\text{N}_2\text{O}/\text{SF}_6/\text{CH}_4$); 4: Controlador de fluxo dos gases; 5: Válvula de seleção; 6: sample/ CO reference; 7: Medidor de vácuo e Receptor de amostras; 8: Interface do cromatógrafo; 9: Banho resfriador; 10: Microcomputador; 11: Monitor, 12: Interface do monitor de CO_2 , 13: Interfaces das válvulas e do monitor CO/H_2 .

O sistema de análise do $\text{N}_2\text{O}/\text{SF}_6$ é composto de um cromatógrafo gasoso, da marca HP (Hewlett Packard) modelo HP 6890 series Plus +, com detector de captura eletrônico (ECD), com pré-coluna de 183 cm de comprimento e 3/16" de diâmetro externo e empacotada com Haysep Q 100/120 mesh e uma coluna de 183 cm de comprimento e 3/16" de diâmetro externo e empacotada com Haysep Q 100/120 mesh, além de um "loop" de 15 mL de volume, em um forno a 70°C. Este sistema também possui uma válvula de 10 vias com duas posições ("inject" e "load"). Quando a válvula de 10 vias está na posição "load" (FIG. 4.5a) a amostra passa pelo "loop" por 3 minutos para a descontaminação e condicionamento do mesmo, e apenas o gás carreador N_2 (5.0 EDC – White Martins) está passando pela pré-coluna e pela coluna a uma temperatura de 70°C e com fluxo de 80 ml/min. Ao mudar para a posição "inject", a amostra contida no "loop" é transferida para a pré-coluna com o auxílio do gás carreador (P5 – Argônio com 5% metano).

No momento em que o gás amostrado atinge a coluna, a válvula de 10 vias volta para a posição “load” e então é iniciada a limpeza da pré-coluna, através da passagem do gás carreador na mesma, em sentido oposto. O detector de captura eletrônica (ECD) utiliza uma fonte de ^{63}Ni , a qual ioniza as moléculas, e são formados elétrons lentos. Estes elétrons migram para o ânodo (célula voltaica), os quais produzem uma corrente padrão. Quando a amostra ionizada entra no detector, a corrente é reduzida, produzindo um sinal proporcional à quantidade de composto, o qual também é representado por um cromatograma. A diferença entre os tamanhos das áreas é devido à diferença de ordem de medida das concentrações: ppb para o N_2O e ppt para o SF_6 .

O instrumento que analisa o CO é o monitor da Peak Laboratories CO/H₂ Monitor, o qual é capaz de detectar baixas concentrações em ppb. Um filtro com combustor catalítico oxida o CO presente no gás carreador (Ar Sintético – White Martins) para CO₂. O gás a ser amostrado é inserido no equipamento através do *loop* pelo mesmo procedimento descrito anteriormente. O gás carreador (20 ml/min) arrasta a amostra para um sistema de duas colunas de 1/8” de diâmetro externo situadas dentro de um forno, a 120°C. Desta coluna, o gás passa por um leito aquecido (265°C) de óxido de mercúrio (HgO), e os gases CO e o H₂ contidos na amostra reagem com o óxido de mercúrio liberando vapor de mercúrio. O vapor de mercúrio liberado é quantificado pela absorção de luz ultravioleta na banda de 254 nm, que atravessa a câmara de leitura. Os gases CO e H₂ são separados nas colunas empacotadas e, devido às condições de análise, atingem o detector em tempos diferentes, não havendo interferência na emissão de vapor de mercúrio entre os elementos. Pela diferença entre a radiação emitida e a que chega ao fotômetro, após entrar em contato com a amostra, tem-se um sinal proporcional à concentração de CO ou H₂ contidos na amostra, o qual é representado em um cromatograma.

4.4 Purificação dos Gases Carreadores

A presença de impurezas nos gases carreadores utilizados nas análises de N_2O e SF_6 pode diminuir a precisão da resposta e a estabilidade do sistema. A fim de obter menor interferência do gás carreador nas análises, foram instalados, nas linhas, filtros de limpeza para torná-los mais puros.

O gás carreador dos gases N_2O e do SF_6 é o gás Argônio/5% metano (Padrão White Martins). Inicialmente foram utilizados dois filtros cilíndricos de aço, volume 300 mL cada (FIG. 4.15) contendo, no primeiro (filtro A), peneira molecular 13X e, no segundo (filtro B), carvão ativado, com a finalidade de remover principalmente CO_2 e água pela peneira molecular 13X e hidrocarbonetos pelo carvão ativado (Gianetto, 1990). Entretanto a presença do gás SF_6 neste gás carreador, em concentrações variáveis a cada cilindro, alterava consideravelmente o valor de fundo de escala do equipamento. O problema era resolvido pelo condicionamento dos filtros de limpeza e das colunas cromatográficas com periodicidade de 4 meses. Entretanto este método tende a diminuir o tempo de vida útil deles. Além deste fator a concentração de SF_6 nos cilindros deste gás estava atingindo valores até mais de 20 vezes o valor da medida deste gás no ar da Amazônia, o que ocasionava variação de 2 ppb para o N_2O e 0,5 ppt para o SF_6 nas medidas das amostragens destes gases, valores mais de 100% acima do esperado. Assim, um filtro de limpeza adicional de 1L contendo carvão ativado foi instalado na linha do gás carreador Argônio/5% metano. Este novo filtro melhorou a variabilidade em 26% para o gás N_2O e em 44% para o gás SF_6 . O condicionamento do filtro de 1L é realizado entre 15 e 30 dias, tendo como fator decisivo a concentração de gás SF_6 no cilindro do gás carreador.

Figura 4.15. Filtros de limpeza para o gás Argônio/5% metano, gás carreador para análise do N_2O e SF_6 . (a) O filtro **A** é preenchido por peneira molécula e o filtro **B** por carvão ativado. (b) Filtro adicional preenchido com carvão ativado.

4.5 Acurácia e precisão dos Resultados

A acurácia dos resultados é devida ao método do cálculo da concentração da amostra, que compara as amostras analisadas com gases de referência produzidos e calibrados pela NOAA. A cada amostra (Amos.) analisada dos gases N_2O e SF_6 , o gás de referência (Ref.) é determinado uma vez antes e outra depois da amostra (FIG. 4.16) e a média das referências é utilizada como valor referência, podendo ser representada a seqüência dos gases N_2O e SF_6 no cálculo da seguinte maneira:

Ref. – Amos. – Ref. – Amos. – Ref. – Amos. – Ref.

Para o cálculo da concentração, foi considerada a fração $\frac{\text{Amostra}}{\text{média_Referência}}$ (média das referências anterior e posterior à amostra) e esta foi relacionada à curva de calibração do N_2O . Esta curva também foi construída em função da razão de cada concentração com o gás referência. Para o gás SF_6 foi considerada uma reta com um ponto na origem e o outro sendo um gás de referência de concentração (5,56 ppt) próxima ao valor hoje encontrado na média global. A relação entre a área e a concentração de N_2O é polinomial, onde 5 concentrações foram utilizadas na curva de calibração, a qual foi realizada a cada 30 dias. As concentrações dos padrões utilizados para a construção das curvas de calibração do N_2O estão apresentadas na TAB. 4.4.

Figura 4.16. Representação dos sinais de contagem para o pico da área do gás N₂O para referência (círculo cheio vermelho) e para amostra (círculo cheio azul).

TABELA 4.4. Concentrações dos padrões para a construção da curva de calibração do N₂O.

Cilindro	N ₂ O	
	Padrão	Concentração (ppb)
FA01038	1	264,83 ± 0,23
FF13160	2	295,34 ± 0,16
FF00138	3	321,15 ± 0,20
FF35820	4	337,36 ± 0,18
FF17254	5	372,89 ± 0,35

A precisão do sistema MAGICC foi verificada quinzenalmente através da análise *calibração de cilindro*, a qual consiste em analisar, a cada vez, 20 alíquotas de um determinado cilindro com concentração conhecida dos gases analisados, e verificar o quanto os valores analisados estão variando em relação ao valor real calibrado. Neste processo foi utilizado o cilindro CA04533, o qual teve as concentrações dos gases em questão calibradas pela NOAA. A TAB. 4.5 apresenta a precisão comparativa entre LQA e NOAA e a diferença em porcentagem desta comparação. Nota-se que os valores obtidos pelo MAGICC/LQA no IPEN para os gases são muito similares aos obtidos pela NOAA, indicando a precisão do sistema. Esta intercomparação promove

importante evidência que após 2003, quando a réplica do MAGICC começou a operar no LQA, não existiu variação de resultado associados à mudança.

TABELA 4.5. Precisão do sistema MAGICC/Brasil obtida pela comparação das concentrações das espécies analisadas do cilindro CA04533 pelo LQA e pela NOAA.

Espécie (unidade)	Número de análises	MAGICC/LQA	MAGICC/NOAA	Diferença
N ₂ O (ppb)	29	318,89±0,31	318,77	0,04 %
SF ₆ (ppt)		5,45±0,02	5,42	0,46 %

A estabilidade do sistema também foi obtida pela análise *calibração de cilindro*. Para tal foram utilizados dois cilindros calibrados pela NOAA, CA05558 e CA04533, e verificou-se a variação de suas medidas ao longo do funcionamento do laboratório. O cilindro CA05558 possui medidas a partir de 2004, enquanto o cilindro CA04533 a partir de 2007. Observando a TAB. 4.6 e a FIG. 4.17, que apresenta a série temporal de estabilidade para ambos os gases, é possível observar períodos em que a estabilidade esteve um pouco afetada, mas que ações foram realizadas para que o sistema voltasse a operar com precisão e estabilidade. Entretanto, durante o segundo semestre do ano de 2007, houve um problema de contaminação do gás carreador utilizado na análise destes gases, o gás Argônio com 5% de CH₄, e estas ficaram prejudicadas apresentando uma variabilidade maior nos resultados. Assim, alguns resultados de N₂O e SF₆ obtidos durante este período foram descartados neste estudo.

TABELA 4.6. Estabilidade do sistema MAGICC/Brasil obtida pela análise dos cilindros CA05558 e CA04533 no LQA.

Espécie (unidade)	CA05558	% de variação de CA05558	CA04533	% de variação de CA04533
N ₂ O (ppb)	317,84 ± 0,13	0,04	318,89 ± 0,35	0,11
SF ₆ (ppt)	5,80 ± 0,02	0,34	5,45 ± 0,02	0,37

Figura 4.17 – Gráfico da estabilidade do sistema MAGICC obtida pela análise de dois cilindros calibrados pela NOAA para os gases (a) N_2O e (b) SF_6 . A sequência em azul representa o cilindro CA05558 e a sequência em vermelho, o cilindro CA04533. As sequências em símbolo menores representam a série temporal, isto é, todas as medidas realizadas e as barras de erro correspondentes, a variação de cada medida. Os símbolos maiores representam a média anual de cada série com o respectivo desvio padrão.

4.6 Limpeza e Preparação das Malas de Amostragem

Após a análise, a primeira etapa de preparação da mala de amostragem é a secagem dos frascos, para remover o excesso de umidade adquirida durante a coleta. Na secagem é utilizado ar ultra-seco produzido por um sistema de secagem de ar instalado no LQA. Esse sistema, desenvolvido no LQA, apresentado na FIG. 4.18, contém várias etapas para a secagem e limpeza do ar comprimido por um compressor de pistão, equipamento utilizado em consultórios dentários, por produzir um ar sob pressão mais limpo, sem óleo, além de duas etapas de remoção de água. A primeira etapa de remoção está logo após o compressor e a segunda, antes dos demais purificadores, uma vez que na compressão uma grande quantidade de água é condensada. No item (a) da FIG. 4.18 vê-se o segundo filtro de remoção de água com um manômetro. O item (b) é um frasco com carbono ativado para remoção de compostos orgânicos. O item (c) é um frasco com filtro de celulose para remover água e partículas. O item (d), um manômetro e o item (e) é um sistema de secagem da PermaPure de alta

eficiência, que possui duas colunas com peneira molecular 5A e um sistema de auto-regeneração. A pressão ideal de trabalho para uma melhor eficiência do equipamento de secagem da PermaPure é entre 80 e 100 psi. Com este sistema é possível obter ar com umidade relativa de $0,4\% \pm 0,1\%$. Cada frasco é submetido à passagem do ar ultra-seco por 30 minutos com fluxo entre 35 e 40 l/min.

Figura 4.18. Sistema para a obtenção de ar ultra-seco com (a) manômetro, (b) um frasco com carbono ativado para remoção de compostos orgânicos, (c) um frasco com filtro de celulose para remover água e partículas, (d) manômetro e (e) equipamento de auto-regeneração para secagem de ar com manômetro acoplado.

Após a secagem dos frascos, foi realizado o condicionamento dos mesmos utilizando um padrão de gás carbônico com concentração em torno de 330 ppm. O condicionamento é realizado para que o ar contido dentro dos frascos esteja numa concentração menor que a encontrada no ambiente coletado, evitando contaminações na amostra. Realizados a limpeza e o condicionamento dos frascos de amostragem, é feita a programação da mala de amostragem nas condições de voo. Nesta programação são informados o volume para condicionamento na amostragem, as pressões de condicionamento e de coleta para cada frasco, as altitudes a serem coletadas, bem como informações adicionais, tais como locais de amostragem e identificação da mala. Este dois

últimos ficam armazenados na memória, sendo necessária sua programação apenas em caso de perda de memória da mala.

4.7 Cálculo do Fluxo de N₂O

Os fluxos de N₂O neste trabalho foram calculados por dois métodos distintos, o Método de Integração de Coluna e o Método do Modelo de Inversão Lagrangiano utilizando FLEXPART. Ambos foram descritos a seguir.

4.7.1 Método de Integração de Coluna

O método de cálculo de fluxo por integração de coluna foi descrito primeiramente por Chou et al. (2002). Miller et al. (2007) aprimoraram esta técnica, subtraindo da concentração determinada no perfil a concentração de entrada no continente. Esta técnica também foi descrita em D'Amelio et al. (2009). A vantagem deste método para calcular fluxo a partir dos dados de perfil, é que não é preciso determinar as fontes compreendidas entre a superfície e a CLC, nem a altitude desta última, uma vez que este método considera o resultado dos processos de emissão e absorção envolvidos nesta área. Em síntese, é realizada a integração do perfil todo, após a subtração do valor de entrada do ar no continente, considerando o tempo desta trajetória até o local do perfil (Miller et al., 2007).

Para aplicar o Método de Integração Coluna, primeiramente calculou-se a Concentração de Entrada no Continente (Concentração BG), em cujo cálculo foi utilizado como traçador de massas de ar o gás SF₆. Este gás foi escolhido, pois não há emissão deste ao longo de toda a área entre a costa e as florestas estudadas (Olivier, 1999) como observado na FIG. 4.19. Assim, considerou-se que a concentração encontrada no perfil é a mesma que entrou no continente, e estas foram relacionadas com as duas estações de monitoramento globais de ASC e RPB (D'Amelio et al. 2009, Miller et al, 2007). A variação de SF₆ observada nas amostras coletadas sobre a floresta Amazônica mostra a variação na fração de influência dos hemisférios norte e sul no ar de entrada no continente.

Figura 4.19. Simulação da emissão de SF_6 no planeta. A marcação em rosa destaca a área de estudo, a qual não possui emissão deste gás (Fonte: Oliver et al., 1999).

A FIG. 4.20 apresenta a concentração do N_2O comparada à concentração do SF_6 ao longo da latitude do globo terrestre. Nota-se que para todos os gases, a concentração é menor no hemisfério sul (latitude negativa), com crescimento exponencial na região próxima ao equador. E é neste intervalo entre ASC e RPB, representado pelas linhas pretas verticais que se encontram as regiões de estudo deste trabalho (Flona Tapajós e Rebio Cuieiras – linha azul). Nota-se que neste intervalo, a variação na concentração com a latitude pode ser considerada linear para os dois gases. Assim, pode-se relacionar a fração de ar obtida pelo SF_6 à concentração de N_2O para calcular a concentração de entrada no continente. Os desvios observados próximos a ASC para o SF_6 e próximos a RPB para o N_2O são alguns dos erros associados a este método.

Figura 4.21. Média sazonal da concentração dos gases SF_6 (linha preta) e N_2O (linha vermelha) em função da latitude no globo terrestre. As linhas verticais em preto representam a latitude das estações de monitoramento global consideradas para este estudo (ASC e RPB) e a linha azul representa a latitude dos locais deste estudo (-2,9 para a Flona Tapajós e -2,6 para a Rebio Cuieiras) (Fonte: John B. Miller – comunicação pessoal).

Partindo das condições anteriormente expostas, a fração de composição do ar de entrada no continente pode ser descrita como uma fração relativa as Estações de Monitoramento Global localizadas no Oceano Atlântico Sul (Ilha de Ascension) e Norte (Ilha de Barbados), que foi calculada segundo a EQ. 4.1 e, a concentração BG (X_{bg}) foi calculada segundo a EQ. 4.2.

$$ASC_{site} = 1 - RPB_{site} = \frac{SF_{6_{SITE}} - SF_{6_{RPB}}}{SF_{6_{ASC}} - SF_{6_{RPB}}} \quad (4.1)$$

$$X_{bg} = ASC_{site} X_{ASC} + RPB_{site} X_{RPB} \quad (4.2)$$

Onde ASC_{site} e RPB_{site} são as frações correspondentes de cada Estações de Monitoramento Global, Ilha de Ascension e Barbados, respectivamente. SF_{6_site} , SF_{6_RPB} e SF_{6_ASC} são as concentrações de SF_6 nos locais estudados, em RPB e ASC, respectivamente. X_{bg} é a concentração BG de cada gás, e X_{ASC} e X_{RPB} , as concentrações de gás, neste caso de N_2O , em ASC e RPB, respectivamente.

O fluxo de N_2O foi calculado baseado na integração da diferença das razões de mistura (da costa ao local amostrado) da superfície ao topo do perfil pelo tempo despendido entre a costa e o local de estudo, de acordo com a EQ. (4.3) (Miller et al., 2007, D'Amelio et al., 2009) para cada perfil, como exemplifica a FIG.4.21b. Assim, este fluxo representa a contribuição da emissão/absorção de N_2O pela area da Bacia Amazônica representada neste estudo entre a costa e o local amostrado.

$$F_{N_2O} = \frac{\int_{z_i}^{z_f} [(X_{N_2O})_{SITE} - (X_{N_2O})_{bg}] dz}{t} \quad (4.3)$$

Onde X_{N_2O} é a concentração de N_2O na unidade $mol\ m^{-3}$, o qual pode ser determinado pelos perfis verticais observados e estimativas de temperatura e pressão de acordo com a altitude. z_i e z_f são as altitudes mínima e máxima da integração vertical que é definida pelas altitudes do menor (152 m) e maior nível dos perfis. t é o tempo despendido pela massa de ar, em dias, entre a costa e o local amostrado.

A FIG. 4.21a apresenta um exemplo de perfil amostrado no dia 30/05/2006 sobre a Flona Tapajós e a linha vertical representa o valor da concentração BG para este perfil. Enquanto que a FIG. 4.21b representa o perfil subtraído a concentração BG, isto é, o perfil normalizado.

Figura 4.21. (a) exemplo de um perfil amostrado no dia 30/05/2006 sobre a Flona Tapajós. A linha verde representa a cocentração BG para este perfil. (b) perfil normalizado do dia 30/05/2006 utilizado para a integração no cálculo de fluxo.

A FIG. 4.22 mostra o modelo de caixa simplificado do cálculo de fluxo pelo Método de Integração de Coluna, onde o topo da caixa é a altura máxima do perfil vertical (representado pelo traço azul) e a base é representada pela área onde a massa de ar se desloca entre a costa e o local de estudo, neste caso é a Flona Tapajós.

Figura 4.22. Representação do modelo de caixa simplificado utilizado para o cálculo de fluxo pelo Método de Integração de Coluna.

Miller et al. (2007) utilizaram o valor médio de 2 dias para t (tempo) para o cálculo do fluxo. Entretanto, D'Amelio et al., (2009) introduziu uma melhoria neste método calculando a trajetória das massas de ar a cada 500 m no perfil vertical para todos os voos realizados. Sendo assim, foi calculado o tempo exato que cada parcela de massa de ar no perfil levou da costa até o local estudado, e assim foi possível observar que a origem das massas de ar varia com a altitude. Este método trouxe um refinamento ao modelo utilizado por Miller et al. (2007). Para tal, foram calculadas trajetórias retrocedentes das massas de ar pelo simulador *HYSPLIT model*. Assim, foram calculadas trajetórias a cada 500 m de altitude entre 500 m e 4000 m para cada dia correspondente aos perfis verticais e as altitudes dos voos foram relacionadas à altitude mais próxima simulada.

A FIG. 4.23 apresenta as trajetórias simuladas para o dia 16 de novembro de 2007 entre a Flona Tapajós e a costa brasileira utilizando o *HYSPLIT* (FIG. 4.23). No gráfico da FIG. 4.23a é possível obter o tempo dispendido pelas massas de ar, onde os triângulos maiores indicam a contagem de dias inteiros correspondente à 0h, e os menores representam a contagem a cada 6 horas, isto é, um quarto do dia. Neste gráfico é possível obter apenas três altitudes simultâneas por simulação. No gráfico da FIG. 4.23b, é possível adicionar várias trajetórias, sendo adicionadas a cada simulação. Neste exemplo, é possível observar a variação do comportamento das trajetórias simuladas para diferentes altitudes com demais condições constantes, alterando assim tanto o tempo de translado como a composição desta parcela de ar. É importante ressaltar que quanto maior o tempo que a massa de ar permanece sob o território brasileiro, maior a influência deste na emissão/absorção do gas estudado, e vice-versa. Por estes motivos o tempo da trajetória entre a costa e as florestas estudadas é importante para o cálculo do fluxo.

As trajetórias foram simuladas pelo modelo *HYSPLIT* (Draxler et al., 2003; Rolph, 2003), a partir do dia e hora da amostragem até 7 dias retrocedentes dias antes. O programa *HYSPLIT* computa a advecção de uma única partícula, isto é, sua trajetória. Em sua última atualização disponível para uso do público através de endereço eletrônico (*HYSPLIT web*, 2009), os algoritmos de advecção foram aperfeiçoados, além das equações de estabilidade e dispersão, permitindo incluir módulos para transformação química. No desenvolvimento do modelo, ele considera o transporte de partículas na direção vertical e a trajetória na direção horizontal, assim, a junção destes dois movimentos permite uma boa acurácia no resultado obtido.

O tempo para o cálculo do fluxo foi contado para cada perfil em cada trajetória calculada. Quando a trajetória atingiu altitudes inferiores a 50 m.a.g.l. antes de chegar à costa ou quando não foi possível calcular a trajetória, o tempo padrão utilizado foi o estipulado por Miller et al., (2007) , isto é, 2 dias.

As trajetórias simuladas pelo modelo *Hysplit* confirmam que para ambos os locais a premissa inicial das observações de SF₆, em que o ar que atinge a Bacia Amazônica é proveniente de ambos os hemisférios e sua influência varia com a estação do ano, isto é, com a posição da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ).

4.7.2 Modelo de Inversão Lagrangiano FLEXPART

O método de cálculo de fluxo por modelo de inversão lagrangiano FLEXPART consistiu em, a partir de um fluxo de N₂O estimado, calcular o valor da razão de mistura de N₂O (X_{model}) e compará-la à razão de mistura amostrada em perfil (X_{obs}). O ajuste feito para tornar as razões de mistura amostrada e modelada iguais, foi aplicado ao fluxo estimado para que, corrigido, representasse o fluxo de N₂O da região estudada.

O cálculo da razão de mistura pelo modelo foi baseado na somatória da multiplicação do fluxo estimado pela matriz de grades tri-dimensionais da área correspondente ao estudo. Esta matriz representa a influência de cada grade para

o receptor, que neste caso é o local das medidas amostradas em perfil vertical, isto é, ela representa a relação ppb/fluxo. A EQ 4.4 expressa o cálculo descrito acima.

$$X_{flex} = \sum H_{ij} \cdot F_{ij} \quad (4.4)$$

onde X_{flex} é a razão de mistura calculada e que corresponde à contribuição da Amazônia, H_{ij} é a matriz de grades tri-dimensionais da área correspondente ao estudo e F_{ij} é o fluxo estimado. A escala de resolução da matriz H_{ij} é de 1° e com altitude de 100m.

A matriz H_{ij} foi calculada para cada altitude correspondente dentro de cada perfil, utilizando o modelo *Flexpart* de dispersão lagrangiano de partícula. Exemplos de duas altitudes para perfis amostrados sobre a Rebio Cuieiras estão apresentados na FIG. 4.24, na qual se observa que as áreas mais próximas ao local amostrado exercem influência nas altitudes menores (500 m) (FIG. 4.24a), enquanto que as áreas mais próximas das costa leste exercem maior influência nas maiores altitudes (4000 m) (FIG. 4.24b).

Figura 4.24. Exemplo de matriz de resposta de grade tri-dimensional mostrando a influência que cada área exerce sobre o receptor (local de medida), neste caso a Recio Cuieiras a (a) 500 m e (b) 4000 m de altitude.

O modelo de partículas lagrangiano computa trajetórias de um grande número de supostas partículas (não necessariamente representando partículas reais) em uma infinitesimal parcela de ar para descrever o transporte e a difusão de traçadores na atmosfera. A principal vantagem dos modelos lagrangianos é que não há difusão numérica, além de serem independentes de uma grade computacional e tem, em princípio, resolução infinitesimal.

O modelo *Flexpart* simula o longo alcance e o transporte de mesoescala, difusão, deposição seca e úmida e o decaimento radioativo de traçadores liberados a partir de uma fonte pontual, linear, superficial ou volumétrica. O *Flexpart* pode ser usado para simular a dispersão de traçadores em escala de tempo futuro, isto é, a partir de suas fontes simular a concentração de poluentes em área e altitude, ou em escala de tempo retrocedente para determinar as fontes potenciais de contribuição para os dados receptores. Para este trabalho, foi utilizada a escala de tempo retrocedente, onde a partir de valores de razões de mistura de um receptor, foram calculados os valores dos fluxos das áreas estudadas.

FLEXPART é um modelo *off-line* que utiliza campos meteorológicos (análise ou previsão) em formato de Grade Binária (GRIB) a partir do modelo de previsão numérica como o ECMWF (ECMWF, 1995) na grade de latitude/longitude e nos níveis nativos no modelo ECMWF como dados de entrada. Os dados podem ser globais ou cobrir apenas uma área limitada. Além disso, domínios de alta resolução podem ser acoplados ao domínio principal.

O *FLEXPART* precisa de cinco campos tri-dimensionais: componentes de vento vertical e horizontal, temperatura e umidade específica, além de precisar dos campos bi-dimensionais de pressão de superfície, cobertura total de nuvens, componentes de vento a 10 m na horizontal, temperatura a 2 m e de ponto de orvalho, precipitação convectiva e de larga escala, fluxo de calor sensível, topografia, e desvio padrão da sub-grade da topografia e o uso da terra.

Como arquivo de saída dos modelos em escala de tempo retrocedente, obtém-se uma função de resposta de emissão comparativa, as quais são

calculadas em grades de latitude e longitude tri-dimensional, cujo domínio e resolução podem variar de acordo com os dados meteorológicos de entrada utilizados. Os campos da deposição seca e úmida bi-dimensionais foram calculados sob o mesmo domínio espacial e os fluxos de massa dos traçadores também foram determinados em grade tri-dimensional. A matriz de resposta representa a influência que cada grade representa para o sinal do receptor, que neste caso é o local de medida. De uma maneira simplificada, a FIG. 4.25 ilustra o fluxograma para a obtenção desta matriz e a FIG. 4.26 a representação da informação da matriz tri-dimensional.

Figura 4.25. Fluxograma simplificado dos dados de entrada e saída do modelo *Flexpart*.

Figura 4.26. Representação de uma célula da grade tri-dimensional fornecida como saída do modelo *Flexpart*.

Para este trabalho, foram utilizados os dados de vento global do NCEP (National Centers for Environmental Prediction) com resolução de 0,5 graus e estão disponíveis no endereço eletrônico <<http://nomads.ncdc.noaa.gov/data.php?>

name=acess#top> (acessado em outubro de 2009). Os dados disponíveis têm início no ano de 2004, assim os fluxos foram calculados pelo modelo de inversão para os perfis a partir de 04 de abril de 2004. Foram considerados para este cálculo informações dos dados de vento de 7 dias anteriores a partir do dia amostrado e uma espécie.

O fluxo de N_2O estimado (F_{old}) utilizado neste trabalho foi o fluxo global de N_2O disponível na revisão anual de N_2O do *Global Emission Inventory Activity* (GEIA) que contém dados de 9 fontes de N_2O para o ano de 1990, publicadas por Bouwman et al. (1995). As fontes disponíveis no endereço eletrônico <<http://www.geiacenter.org/reviews/nitrousOxide.html>> (acessado em outubro de 2009) foram:

1. Emissão do solo natural e de áreas agrícolas fertilizadas;
2. Excremento animal;
3. Pós desmatamento;
4. Oceano;
5. Industrial;
6. Queima de combustível fóssil;
7. Queima de biocombustível;
8. Queima de resíduos agrícolas e;
9. Rejeito de Biomassa.

Os arquivos do GEIA incluem mapas globais para cada uma das 9 fontes com resolução de grade de $1^\circ \times 1^\circ$, onde a referência das fontes é baseada em dados da década de 90 (Bouwman et al., 1995). O fluxo utilizado neste trabalho foi ajustado para o mais próximo da realidade do período estudado uma vez que este ajuste foi realizado pelas razões de mistura amostradas. O F_{old} foi a soma de todas as fontes.

A representação matemática do modelo está descrita a seguir. Para tal descrição foram utilizadas X para representar a razão de mistura e F para representar o fluxo. A razão de mistura X_{flex} foi calculada pela somatória da

multiplicação da derivada da razão de mistura em relação ao fluxo pelo fluxo estimado (F_{GEIA}) (EQ. 4.5).

$$X_{flex} = \frac{dX}{dF} F_{GEIA} \quad (4.5)$$

X_{flex} representa a contribuição do local estudado, isto é, em seu valor não está considerada a influência global. Portanto deve ser somado a uma razão de mistura de entrada (X_{bg}), conforme apresentado na EQ. 4.6. A razão de mistura obtida foi denominada X_{model} , isto é, a razão de mistura modelada.

$$X_{model} = X_{flex} + X_{bg} \quad (4.6)$$

Considerando o fluxo estimado como o fluxo real, a razão de mistura obtida é igual à razão de mistura amostrada (X_{obs}), portanto:

$$X_{obs} = \frac{dX}{dF} F_{cor} + X_{bg} \quad (4.7)$$

Onde F_{cor} representa o fluxo de N_2O correto.

Após a correção de X_{model} para o valor da X_{obs} o valor do F_{cor} é representado pelo valor do F_{GEIA} corrigido pelo fator denominado a :

$$F_{cor} = a.F_{GEIA} \quad (4.8)$$

Substituindo-se as EQ. 4.5, 4.6 e 4.7 na EQ. 4.8, tem-se:

$$\frac{X_{obs} - X_{bg}}{\frac{dX}{dF}} = a \cdot \frac{X_{model} - X_{bg}}{\frac{dX}{dF}} \quad (4.9)$$

$$a = \frac{X_{obs} - X_{bg}}{X_{model} - X_{bg}} \quad (4.10)$$

Portanto,

$$F_{cor} = \frac{X_{norm}}{X_{flex}} F_{GEIA} \quad (4.11)$$

Assim, a razão entre as razões de mistura amostrada e modelada multiplicada pelo fluxo estimado forneceu o valor do fluxo de N₂O da região estudada.

5 Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos neste estudo, primeiramente apresentando separadamente cada método utilizado para calcular o fluxo. No decorrer do capítulo é apresentada uma comparação entre os métodos utilizados com a literatura, além de relações com outros gases e possíveis fontes que podem afetar a emissão ou absorção de N_2O .

5.1 Estudo das Trajetórias das Massas de Ar

O primeiro estudo realizado foi referente às trajetórias das massas de ar. Estas trajetórias foram calculadas pelo programa HYSPLIT (Draxler, 2003; Rolf, 2003 – www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html) para cada 500 m de altitude entre 500 e 4000 m para os vãos realizados sobre a Flona Tapajós e a Rebio Cuieiras. As trajetórias, iniciadas a partir do dia da coleta, foram calculadas retrocedentemente por cinco dias anteriores à amostragem e estão apresentadas nas FIG. 5.1 e 5.2, para a Flona Tapajós e para a Rebio Cuieiras, respectivamente. Comparando as trajetórias das massas de ar entre a costa e a Flona Tapajós e a costa e a Rebio Cuieiras, nota-se que o ar a jusante à Rebio Cuieiras tende a vir das direções leste e nordeste, enquanto que o ar que chega à Flona Tapajós tende a vir das direções leste e sudeste. Considerando que a região a leste exerce influência semelhante para as duas regiões estudadas, é necessário analisar as áreas distintas entre as regiões. As áreas à sudeste da Flona Tapajós apresentam maior desenvolvimento de atividades agrícolas que as áreas à nordeste da Rebio Cuieiras, as quais são principalmente de floresta densa (FIG. 5.3). Esta diferença no uso do solo pode afetar a emissão de N_2O nas regiões estudadas.

Ainda utilizando a FIG. 5.3 estimou-se a ordem de grandeza das áreas de representatividade dos fluxos calculados neste trabalho que estavam compreendidas entre 10^5 km^2 e 10^6 km^2 . Esta área representa até 20% da área total da Amazônia Brasileira (5 milhões km^2). Até o presente trabalho, não existem valores publicados de fluxo de N_2O em escala regional sobre a bacia Amazônica, apenas extrapolados, apresentando muitas incertezas.

Figura 5.1. Trajetória das massas de ar calculadas pelo programa HYSPLIT para cada voo a partir da Flona Tapajós até sete dias anteriores ao dia da amostragem entre dezembro de 2000 a dezembro de 2007. A barra de cores representa a variação da altitude a partir do dia da coleta.

Figura 5.2. Trajetória das massas de ar calculadas pelo programa HYSPLIT para cada voo a partir da Rebio Cuieiras até sete dias anteriores ao dia da amostragem entre dezembro de 2004 a dezembro de 2007. A barra de cores representa a variação da altitude a partir do dia da coleta.

Figura 5.3. Mapa de desmatamento da Amazônia Brasileira apresentando em destaque as duas regiões correspondentes a este estudo entre a costa e a (a) Flona Tapajós e a (b) Rebio Cuieiras. Neste mapa também estão apresentadas as unidade de conservação, as terras indígenas e os assentamentos.

5.2 Estudo da Concentração de Entrada no Continente

Os perfis coletados entre dezembro de 2000 e dezembro de 2009 sobre a Flona Tapajós estão apresentados na FIG. 5.4a. É possível observar o comportamento médio dos perfis, isto é, se eles indicam fonte (razão de mistura maior a baixas altitudes) ou sumidouro (razão de mistura menor a baixas altitudes). Sobre a Flona Tapajós, a partir de 2004, há indicação de fonte nos perfis. Sobre a Rebio Cuieiras (FIG. 5.4b) não é observada predominância de comportamento. Razão de mistura é a denominação dada à concentração de um gás na atmosfera considerando a densidade da altitude. Sua unidade é expressa em partes por volume.

Entre junho de 2007 e fevereiro de 2008, alguns perfis de N_2O apresentaram muitos ruídos ocasionados por problemas na análise devido à quantidade de impurezas no gás carreador utilizado, conforme explicado anteriormente na seção 4.4 (Purificação dos gases carreadores). Assim não foi possível considerar todos os perfis amostrados durante este período para o cálculo dos fluxos. A seleção dos perfis foi baseada em testes de sensibilidade. Primeiramente foram calculados os fluxos com todos os dados do perfil. Para este período foram utilizados os seguintes procedimentos para validação destes resultados: a) foram removidas as taxas de mistura que apresentavam valores maiores ou menores que 1 ppb em relação à média do perfil e que não coincidia com plumas identificadas nos perfis dos outros gases; b) após o procedimento do item a) foram considerados apenas os perfis com no mínimo 10 pontos de medidas; c) o fluxo total do perfil deveria ser condizente com os fluxos dos anos anteriores. Dos 21 perfis amostrados durante este período (06/07 – 02/08), foram considerados 10 perfis para o cálculo de fluxo de N_2O .

Analisando as FIG. 4.1 e 4.3 que apresentam as imagens de satélite das regiões da Flona Tapajós e da Rebio Cuieiras, respectivamente, e a FIG. 1.13b que apresenta o desmatamento mapeado pelo INPE, nota-se que a região a jusante da Flona Tapajós apresenta maior impacto de atividades antrópicas que a região da Rebio Cuieiras. Observando a FIG. 5.1, notamos que as massas de ar que chegam à Flona Tapajós são oriundas da região leste e sudeste, onde o impacto das

atividades antrópicas é mais acentuado com atividades de agricultura e pecuária. A facilidade de acesso à região da Flona Tapajós, pela Rodovia BR 163, contribuiu para seu grande desmatamento. A principal causa de impactos na região é a queima de biomassa e mudança no uso do solo, principalmente com plantações de soja, as quais utilizam compostos nitrogenados que contribuem para o aumento de produção de N_2O nos processos de nitrificação e desnitrificação do solo, além da presença de pastagens e pradarias. O processo de agricultura com utilização de fertilizantes nitrogenados teve início na região da Flona Tapajós no final de 2003, início de 2004 (IBGE, 2010; Marcelino, 2009) e em 2008, o estado do Pará já contribuía com cerca de 32% da agricultura da Amazônia (FIG. 1.14).

Figura 5.4. Perfis Verticais amostrados sobre (a) Flona Tapajós entre 2000 e 2009 e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007. Nota-se que a partir de 2006 os perfis, estão mais detalhados.

A razão de mistura dos perfis representa a somatória da contribuição da Amazônia e da contribuição global. Portanto, para analisar a contribuição da Amazônia, como fonte ou sumidouro deste gás, foi preciso remover a influência global, que representa a concentração de N_2O na entrada no continente, denominada de concentração BG neste estudo. O método de cálculo desta concentração está descrito no capítulo 4, Metodologia, item 4.7. A concentração BG de N_2O obtido para cada perfil está apresentada na FIG. 5.5a para verificar se uma das estações de monitoramento poderia ser utilizada como representante da concentração de entrada no continente e a FIG. 5.5b apresenta a fração de ar correspondente de cada estação de monitoramento. Observa-se para a Flona Tapajós mais de 80% das concentrações BG calculadas estão compreendidas entre as duas estações, indicando que o ar que entra no continente recebe contribuição tanto do ar que vem mais do sul como do norte, na maioria dos perfis amostrados. As massas de ar que chegam a Rebio Cuieiras sofrem influência semelhante de RPB (hemisfério norte) e ASC (hemisfério sul), sendo que 45% das frações apresentaram maior influência do ar em ASC e 55% do ar em RPB. A Rebio Cuieiras situa-se mais a oeste na Amazônia, portanto sofre maior influência do hemisfério norte quando comparada com a Flona Tapajós.

Na FIG. 5.5a também estão presentes os valores de N_2O amostrados em Fortaleza (FTL) entre 2001 e 2003 durante a primeira fase do projeto LBA. Por estar situada na costa, o ar amostrado em FTL representa o ar de entrada no continente para as regiões de estudo, e como pode ser observado nesta figura, a média dos perfis amostrados sobre FTL apresentaram valores sobre a linha de ASC, sobre a linha de RPB e entre as séries temporais das duas estações. Este também foi o padrão encontrado nos valores de concentração BG utilizando o SF_6 no cálculo da fração de ar. Outro teste realizado foi a comparação entre os perfis de N_2O medidos sobre FTL e os calculados (predito) pelo método do SF_6 (FIG. 5.5c). Nesta comparação, observa-se que alguns perfis calculados apresentaram valores semelhantes aos medidos, enquanto outros apresentaram valores maiores ou menores, mas em média houve boa representatividade (ajuste linear com $r^2=0,74$).

Figura 5.5. a) Série temporal da concentração BG de N_2O para a Flona Tapajós e para a Rebio Cuieiras e da Razão de Mistura de N_2O dos perfis amostrados em Fortaleza (FTL) e nas estações de monitoramento global de ASC e RPB, b) Frações do ar relativas à Ascension e (c) Teste comparativo entre o N_2O predito pelo método de cálculo de BG e o medido no perfil de Fortaleza, onde o $r^2 = 0,74$. Datas expressas em mm/dd/aa.

A Figura 5.6 apresenta uma comparação entre a média mensal da fração de ar que chega até a Flona Tapajós e o topo do perfil vertical para o gás CO_2 (média acima de 3000 m.a.s.l.). Considerando que no topo do perfil podemos observar o ar com a influência continental, ao subtrairmos o BG, tem-se um sinal desta influência. Ao compararmos com a fração de ar calculada por este método, observamos uma relação inversamente proporcional nítida entre os meses de maio a outubro mostrando uma menor concentração para CO_2 e maior fração, onde ambos querem dizer que o ar está vindo mais do sul, que é mais pobre em CO_2 . Para a Rebio Cuieiras não foi possível fazer esta análise devido ao baixo número de perfis obtidos para o CO_2 para este período ser baixo (10 perfis).

Figura 5.6. Média mensal da fração de ar e média mensal da subtração das concentrações acima de 3000 m.a.s.l. pela concentração de BG do CO_2 para a Flona Tapajós.

A altura da CLP foi obtida arbitrariamente em torno de 1200 m.a.s.l. baseada principalmente no comportamento dos perfis dos gases amostrados, os quais apresentam homogeneidade acima de 1200 m e maior variabilidade, em função da influência local, como pode ser observado nos exemplos dos perfis para os gases CO_2 e CH_4 que estão apresentados na FIG. 5.7. Foram utilizadas as altitudes acima de 1500 m.a.s.l. para representar as altitudes acima da CLP e, inferiores de 1000

m.a.s.l. para expressar as altitudes abaixo da CLP, uma vez que há variação em sua altitude em função do tempo.

Figura 5.7. Exemplos de perfis verticais dos gases (a) CO₂ e (b) CH₄ que evidenciam mudanças de comportamento na taxa de mistura destes em altitudes entre 1000 e 1500 m. Datas expressas em mm/dd/aa.

5.3 Séries Temporais de Óxido Nitroso

Foram estudadas separadamente as séries temporais das médias da razão de mistura de N₂O acima da CLP (acima de 1500 m.a.s.l.) e abaixo da mesma (acima de 1000 m.a.s.l.) amostrados sobre a Flona Tapajós (FIG. 5.8a) e sobre a Rebio Cuieiras (FIG. 5.8b). Juntamente com as séries temporais da média dos perfis amostrados sobre a região Amazônica, foram adicionadas as séries temporais das medidas de N₂O da Ilha de Ascension (ASC) e da Ilha de Barbados (RPB) para representar o incremento obtido na razão de mistura global de N₂O ao longo dos anos estudados. Estas duas séries permitem comparar o aumento da razão de mistura de N₂O observado sobre as regiões estudadas com o aumento global de N₂O, diminuindo erros de interpretação do papel da Amazônia na emissão de N₂O. Em ambos os gráficos da FIG. 5.8, observa-se que a partir de 2004 a região entre a costa e a Flona Tapajós apresentou um aumento acima da média global, isto é, desde 2004, a contribuição para a emissão de N₂O é claramente positiva.

Figura 5.8. Série temporal do N_2O para a média dos perfis amostrados acima e abaixo da CLP (símbolos) e das EMG de ASN e RPB para (a) Flona e (b) Rebio, e média do perfil de FTL.

Observa-se também que a taxa de crescimento das razões de mistura das estações de monitoramento global (0,70 ppb/ano) foi menor que a observada sobre a Flona Tapajós entre todos os anos, 2000-2009 (0,80 ppb/ano). No período entre 2004-2009, a taxa de crescimento na Flona Tapajós foi de 0,86 ppb/ano. Na região da Rebio Cuieiras, apesar de esta apresentar uma maior razão de mistura de N_2O , a taxa de crescimento foi a menor entre as regiões, 0,60 ppb/ano.

Além disso, observa-se que as razões de mistura abaixo da CLP foram maiores que as razões de mistura acima da CLP na maioria dos perfis. A FIG. 5.9 apresenta a média da diferença das razões de mistura abaixo de 1000 m e acima de 1500 m. Quanto maior o valor desta diferença, maior o indicativo de contribuição de emissão da superfície, enquanto que valores negativos indicam contribuição de sumidouro pela superfície. Nota-se que em geral, a razão de mistura abaixo da CLP é maior que acima. Entretanto, no mês de setembro, foram observadas maior razão de mistura acima da CLP para a região da Flona Tapajós. Este fato pode estar associado tanto a uma contribuição acima proveniente de transporte quanto de um sumidouro na superfície. Nos fatores abaixo, pode-se associar a pluviometria que possui menor valor neste mês e por ainda estar iniciando o processo de queima de biomassa, que, apesar de ser uma fonte de N_2O , sua contribuição é menor que os processos microbianos do solo que são favorecidos pela pluviometria, enquanto acima poderia ser por efeito de pluma de queimada de regiões distantes. Para a região da Rebio Cuieiras, a menor contribuição da superfície está relacionada à baixa pluviometria, pois nos meses de junho a agosto, quando a pluviometria é menor (FIG. 5.42) a razão de mistura abaixo da CLP também o é, e no mês de setembro, quando a pluviometria aumenta depois de um período de estresse hídrico, os processos microbianos do solo aumentam consideravelmente, e nos meses seguinte, volta a ser proporcional à pluviometria.

A média dos perfis da diferença entre as razões de mistura dos perfis e a concentração BG ($\text{dif}[N_2O]$) amostrados sobre a Flona Tapajós em todos os anos (102 perfis) foi de $0,6 \pm 0,7$ ppb N_2O . A $\text{dif}[N_2O]_{\text{acima}}$ de 1500m foi de $0,6 \pm 0,6$ ppb N_2O , enquanto a $\text{dif}[N_2O]_{\text{abaixo}}$ da CLP foi de $0,8 \pm 0,7$ ppb N_2O , o que indica uma contribuição da superfície no aumento da razão de mistura de N_2O nesta região, onde a média desta diferença foi de $0,2 \pm 0,6$ ppb N_2O .

Figura 5.9. Média mensal da diferença entre a média dos perfis acima da CLP e a média dos perfis abaixo da CLP para o N_2O na Flona Tapajós e na Rebio Cuieiras.

Considerando apenas os perfis anteriores a 2004 (20 perfis) a $\text{dif}[N_2O]_{\text{abaixo}}$ em relação ao BG foi de $0,4 \pm 0,5$ ppb N_2O , enquanto a $\text{dif}[N_2O]_{\text{abaixo}}$ a partir de 2004 (85 perfis) foi de $0,9 \pm 0,7$ ppb N_2O . Considerando ainda que a média da $\text{dif}[N_2O]$ dos perfis de N_2O amostrados sobre a Flona Tapajós entre 2000 e 2003 foi de $0,3 \pm 0,5$ ppb N_2O e entre 2004 e 2008, a média dos perfis foi de $0,7 \pm 0,5$ ppb N_2O , tem-se o indicativo que, a partir de 2004, a região entre a costa e a Flona Tapajós, passou a contribuir com uma emissão mais acentuada de N_2O do que o período entre 2000 e 2003. Conforme descrito anteriormente, um fator para o aumento na contribuição pode ter sido o aumento do cultivo de grãos que utilizam fertilizantes nitrogenados (IBGE, 2010).

A $\text{dif}[N_2O]$ Rebio Cuieiras foi próxima à $\text{dif}[N_2O]$ da Flona Tapajós no mesmo período (dezembro de 2004 a dezembro de 2007), sendo a média $\text{dif}[N_2O]$, considerando todo o perfil, de $0,9 \pm 0,5$ ppb N_2O e a média $\text{dif}[N_2O]_{\text{abaixo}}$ de $1,1 \pm 0,6$ ppb N_2O sobre a Rebio Cuieiras, e para a região da Flona Tapajós, de $0,8 \pm 0,4$ ppb N_2O e de $1,0 \pm 0,6$ ppb N_2O , respectivamente, neste período. A Rebio Cuieiras também apresentou contribuição positiva durante todo o período estudado e parecida com a contribuição da Flona Tapajós.

Esta análise de verificação da contribuição local, pode ser observada de maneira mais nítida na FIG. 5.10, que apresenta a diferença das razões de mistura amostradas e da Concentração BG. Nota-se que as regiões da Flona Tapajós e da Rebio Cuieiras apresentaram a mesma sazonalidade na contribuição do solo. No mês de fevereiro, o deslocamento pode ser devido ao único voo realizado sobre a Rebio Cuieiras neste mês e que pode não ser representativo para todos os anos. Observa-se também que a partir do mês de setembro, a diferença entre as duas regiões estudadas diminuiu. Nestes meses, na região da Flona Tapajós, a contribuição da queimada na emissão de N_2O , a qual foi identificada na correlação com o perfil do gás CO, e que foi melhor detalhado no item 5.7.1, pode ter contribuído para o aumento da emissão de N_2O . Esta correlação não foi observada entre os perfis de N_2O e CO amostrados durante a estação seca sobre a região da Rebio Cuieiras. As maiores contribuições nos meses de abril e maio podem estar relacionadas com a maior pluviometria que favorece os processos biológicos como a respiração do solo, condições favoráveis no solo que favorecem os processos de nitrificação e desnitrificação do solo, entre outros.

FIG. 5.10. Média Mensal da Razão de Mistura Líquida da (a) Flona Tapajós entre 2000 e 2009 e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007.

Além disso, outros fatores podem contribuir para o aumento na emissão de N_2O a partir do solo, como por exemplo o tipo de solo, períodos de adubação, entre

outros. Este último ocorre nos meses de maior absorção de nutrientes do solo que correspondem ao período de florescimento e de vegetação, quando se formam folhas e ramos novos. No hemisfério sul, estes períodos correspondem aos meses de setembro-dezembro e março-bril, respectivamente (Malavolta & Violante Netto, 1989).

5.4 Fluxo de N_2O calculado pelo Método de Integração de Coluna

Devido à dificuldade de quantificar todas as emissões/absorções oriundas da superfície compreendidas dentro da Camada Limite Convectiva (CLC), escolheu-se a técnica de Integração Coluna, a qual não distingue a CLC e a troposfera livre (Miller et al., 2007; D'Amelio et al., 2009), descrita no item 4.8.

Os fluxos calculados para todos os perfis, nos dois locais estudados, isto é, entre a costa e Flona Tapajós e costa e Rebio Cuieiras, estão apresentados nas FIG. 5.11a e 5.11b, respectivamente. Nota-se significativa sazonalidade nos fluxos calculados entre a costa e a Flona Tapajós, semelhante ao observado no estudo de sazonalidade das razões de mistura líquida (diferença entre as razões de mistura amostradas no perfil e da concentração BG). Em dois momentos do ano observaram-se fluxos maiores: março a maio, e novembro a dezembro. A média anual dos fluxos entre a costa e a Flona Tapajós entre os anos de 2000 e 2009 foi de $1,8 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$.

Para os fluxos entre a costa e a Rebio Cuieiras, a sazonalidade foi menos pronunciada. Nesta região a maior emissão ocorreu no mês de abril. A média anual entre a costa e a Rebio Cuieiras apresentou fluxo de $1,9 \pm 0,7 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (média anual entre 2004 e 2007), valor muito próximo ao observado na região da Flona Tapajós em todos os anos estudados. Comparando no mesmo período, entre 2005 e 2007, o fluxo entre a costa e a Flona Tapajós foi de $2,1 \pm 1,1 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, também próximo ao observado na região da Rebio Cuieiras.

A variabilidade do fluxo entre a costa e a Flona Tapajós foi maior que da Rebio Cuieiras, refletindo a heterogeneidade da vegetação e de atividades antrópicas na trajetória entre a costa e a Flona Tapajós (D'Amelio et al., 2009), além

da forte sazonalidade da precipitação naquela região (vide FIG. 5.42), a qual altera as condições dos processos de nitrificação e desnitrificação no solo por comunidades microbianas (Chapuis-Lardy, et al., 2007; Davidson et al., 2004; Garcia-Montiel et al., 2003; Passianoto et al. 2003), o qual é a fonte que mais contribui para o fluxo de N_2O ($6,6 \text{ TgN ano}^{-1}$), segundo diversos estudos (IPCC, 2007; Chapuis-Lardy, et al., 2007; Davidson et al., 2004; Garcia-Montiel et al., 2003; Passianoto et al. 2003). Em algumas regiões da Bacia Amazônica uma contribuição adicional tem sido os processos agrícolas ($2,8 \text{ TgN ano}^{-1}$ global) de N fertilização (IPCC, 2007). Na região do Pará significantes áreas de floresta foram convertidas para outras atividades nos últimos 10 anos, inclusive para fins agrícolas.

Figura 5.11. Fluxo regional de N_2O entre a costa e (a) Flona Tapajós entre 2000 e 2009 (102 voos) e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007 (28 voos) calculado pelo modelo de integração de coluna.

5.4.1 Estudo do tempo da massa de ar entre a costa e as florestas

Miller et al. (2007), ao calcular o fluxo de metano para as mesmas regiões de estudo deste trabalho, utilizaram um valor médio de dois dias para o tempo de trajetória de massas de ar entre a costa e os dois locais de estudo na floresta. Neste estudo, foi adicionado a este método, uma melhoria neste cálculo utilizando um tempo específico para cada perfil e para cada altitude, conforme descrito no item 4.7.1. Assim, foi realizado um estudo para verificar qual a variabilidade no cálculo do fluxo de N_2O utilizando o tempo específico ou médio no Método de Integração de Coluna. A FIG. 5.12 apresenta a relação entre os fluxos de N_2O calculados utilizando o tempo igual a 2 dias e os fluxos calculados utilizando o tempo determinado pelo modelo HYSPLIT para as duas regiões estudadas.

Figura 5.12. Relação entre os fluxos de N_2O calculados utilizando $t = 2$ dias (Miller et al., 2007) e t variado calculado pelo modelo HYSPLIT para (a) a Flona Tapajós entre 2000 e 2009 e (b) a Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007.

O ajuste linear feito para a relação da Flona Tapajós apresentou coeficiente angular igual 0,96 e coeficiente linear nulo ($r^2=0,80$), enquanto que para a região da Rebio Cuieiras, a relação apresentou coeficiente angular igual a 0,80 e coeficiente linear igual a 0,58 ($r^2=0,72$), indicando que, utilizando um tempo médio de deslocamento das massas de ar igual a dois dias, a influência exercida no fluxo seria menor se comparado ao fluxo de N_2O calculado pelo tempo variado. Para a Flona Tapajós, a média anual do fluxo com $t = 2$ dias foi de $1,6 \pm 0,9 \text{ mgN}_2O \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$, enquanto que com o tempo calculado pelo HYSPLIT, o fluxo encontrado foi de

$1,8 \pm 1,0 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, uma diferença de $0,2 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (~ 11%) a mais para o tempo variado, que é um valor maior que a incerteza do método ($0,13 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$). Para a Rebio Cuieiras, a média anual do fluxo com $t = 2$ dias foi de $2,1 \pm 0,6 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, e para o fluxo com o tempo calculado pelo HYSPLIT, o fluxo encontrado foi de $1,9 \pm 0,7 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, mesma diferença observada entre os fluxos calculados com os diferentes tempo para a região da Flona Tapajós.

Figura 5.13. Comparação das médias mensais dos fluxos de N₂O calculados com o tempo variado (HYSPLIT) (círculos laranja) e o tempo de 2 dias (círculos azuis).

Também foram comparadas as médias mensais dos fluxos, conforme apresentado na FIG. 5.13. O range da diferença entre as médias para a região da Flona Tapajós foi de entre 0,1% (para o mês de setembro) a 65% (para o mês de julho), e para a região da Rebio Cuieiras, foi de 3% (para o mês de abril) a 62% (para o mês de outubro). Outra importante observação foi que as maiores diferenças ocorreram entre os meses de agosto a dezembro, quando ocorrem as queimadas

(FIG. 5.39). Provavelmente devido ao fato do calor liberado nestes processos de queima de biomassa promover uma alteração no tempo de residência das massas de ar na atmosfera e seu transporte sobre esta região.

5.4.2 Cálculo da Incerteza do fluxo

A incerteza do valor do fluxo calculado pelo Método de Integração de Coluna foi calculada pela propagação de erro da EQ. 4.3, sendo que as incertezas provenientes de medidas primárias foram fornecidas pelos fabricantes, tutoriais ou literatura.

As incertezas das medidas de SF₆ e N₂O para ASC e RPB utilizadas nas EQ. 4.1 e 4.2 foram obtidas pelo método Monte Carlo e calculadas pela curva média ajustada para os pontos amostrados nas duas estações. Os valores médios obtidos foram de 0,05 ppt e 0,34 ppb, respectivamente. A incerteza do X_{N2O_site} na EQ. 4.3 foi de 0,2 ppb, calculada relativa às análises realizadas. A incerteza do X_{N2O_bg}, foi de 0,26 ppb, determinada pela propagação das incertezas das EQ. (4.1) e (4.2). A incerteza referente ao tempo foi fornecida pelo tutorial do programa HYSPLIT (HYSPLIT web, 2009) com valor de 1 dia. A pressão e a temperatura, medidas pelo GPS tiveram uma incerteza de 0,05 atm e 0,5°C, respectivamente.

Para o cálculo do fluxo, primeiramente foi realizada a subtração das razões de mistura dos perfis pela concentração BG e a seguir transformou-se a unidade das razões de mistura de ppb para molN₂O m⁻³, considerando-se a pressão e temperatura e a EQ. 5.1.

$$PV = nRT \quad (5.1)$$

A seguir foi realizada a integração numérica, calculando a área correspondente entre as concentrações de duas altitudes consecutivas. Cada area calculada foi dividida pelo tempo correspondente a esta parcela gerando assim o fluxo correspondente entre duas altitudes. A soma dos fluxos parciais forneceu o fluxo total daquele perfil.

A incerteza de soma e subtração entre duas variáveis foi calculada pela soma da incerteza de cada uma delas. Na divisão e multiplicação de variáveis, a incerteza foi calculada pela divisão da incerteza pelo valor de sua variável. A incerteza média entre todos os perfis foi de $0,13 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$.

Os desvios padrões dos fluxos para a Rebio Cuieiras e Flona Tapajós foram, respectivamente, $1,0$ e $1,6 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$ e são substancialmente maior que o valor da incerteza do fluxo de $0,13 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$. Isto sugere que a variabilidade encontrada nas medidas de fluxo é real, isto é, ela mostra o quanto o ecossistema varia na emissão/absorção de N_2O a cada voo, mês, estação, etc. e não apenas um resultado da incerteza do cálculo do fluxo.

5.5 Fluxo de N_2O calculado pelo modelo de inversão FLEXPART

5.5.1 Estudo do fluxo global de N_2O utilizado

No método de cálculo de fluxo pelo modelo de inversão FLEXPART foi utilizado como fluxo estimado o fluxo global de N_2O disponibilizado pela GEIA (<http://www.geiacenter.org/presentData/n2o.html>) e calculado por Bouwman et al. (1995). A distribuição global do fluxo total de N_2O está apresentada na FIG. 5.14. Observa-se que a América Latina, a África e o Sul da Ásia foram os maiores emissores globais de N_2O na década de 90.

Para estimar o fluxo global de N_2O , Bouwman et al. (1995) estudaram nove fontes deste gás conhecidas na década de 90: Solo – que inclui vegetação natural e áreas agrícolas fertilizadas; oceano; excremento animal; indústria – produção de ácido adípico e nítrico; queima de combustíveis fósseis; queima de biocombustível; pós desmatamento – emissão do solo desmatado; queima de resíduos agrícolas e rejeitos de biomassas – desflorestamento e queima de savana. Os fluxos globais anuais de N_2O estimados por Bouwman et al. (1995) e a respectiva porcentagem de contribuição de cada fonte estão apresentados na FIG. 5.15. Concordando com os estudos apresentados no item 3 deste trabalho, as maiores fontes de N_2O , segundo Bouwman et al. (1995), foram o solo e o oceano, totalizando cerca de 82% das emissões globais de N_2O . Seguidas das fontes por excremento animal, indústria,

emissão de áreas pós-desmatadas e queima de combustíveis fósseis que contribuem com cerca de 8%.

Figura 5.14. Distribuição do fluxo global de N_2O estimado por Bouwman et al. (1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N_2O em $\text{tonN}_2\text{O-N/ano}$.

Figura 5.15. Distribuição da contribuição global das fontes de N_2O estimadas por Bouwman et al. (1995).

Entretanto, é preciso verificar quais destas fontes mais interferem na região estudada. Para tal, foram construídos gráficos de distribuição espacial e de

intensidade da emissão de N_2O para cada tipo de fonte propostas por Bouwman et al. (1995), os quais estão apresentados nas FIG. 5.16 a 5.24. Observa-se que a maior contribuição da Amazônia, segundo este estudo do Bouwman et al. (1995), é a emissão pelo solo (FIG. 5.16), sendo ainda a área que mais contribuiu com esta emissão considerando tamanho e intensidade. Vale ressaltar, que na base de dados deste autor, a emissão pelo solo inclui atividades agrícolas por N fertilização, não separando-a da emissão natural do solo. A Amazônia também contribui com emissão do solo por processo de pós-desmatamento (FIG. 5.20) e rejeito de biomassa (FIG. 5.24). Entretanto, considerando as trajetórias das massas de ar (FIG. 5.9 e 5.10) outras fontes contribuem para o fluxo de N_2O nas regiões estudadas como a emissão por excremento animal (FIG. 5.18) e queima de biocombustível (FIG. 5.22). As influências nos fluxos calculados neste estudo pelas demais fontes, são minimizadas uma vez que estes cálculos utilizam a concentração BG que tem a função de remover as influências das fontes anteriores ao continente sul americano (vide item 4.7).

É interessante ressaltar que os dados utilizados pelo IPCC (2007) para calcular o balanço global de N_2O foram referentes a década de 90, assim como os fluxos propostos por Bouwman et al. (1995). Além disso, a porcentagem da distribuição da emissão por fonte é semelhante entre ambos.

Figura 5.16. Distribuição do fluxo global de N_2O por emissão do solo natural e de agricultura fertilizada (Bouwman et al, 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em $\text{tonN}_2\text{O-N/ano}$.

Figura 5.17. Distribuição do fluxo global de N₂O por emissão do oceano (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em tonN₂O-N/ano.

Figura 5.18. Distribuição do fluxo global de N₂O por emissão de excremento animal (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em tonN₂O-N/ano.

Figura 5.19. Distribuição do fluxo global de N₂O por emissão industrial (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em tonN₂O-N/ano.

Figura 5.20. Distribuição do fluxo global de N₂O por emissão do solo pós-desmatamento (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N₂O em tonN₂O-N/ano.

Figura 5.21. Distribuição do fluxo global de N₂O por emissão de queima de combustível fóssil (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em tonN₂O-N/ano.

Figura 5.22. Distribuição do fluxo global de N₂O por queima de biocombustível (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo em tonN₂O-N/ano.

Figura 5.23. Distribuição do fluxo global de N₂O por emissão de queima de resíduos agrícolas (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N₂O em tonN₂O-N/ano.

Figura 5.24. Distribuição do fluxo global de N₂O por rejeito de biomassa (Bouwman et al., 1995). A barra apresenta a escala de fluxo de N₂O em tonN₂O-N/ano.

5.5.2 Determinação da Razão de mistura (X_{model})

A razão de mistura calculada por este modelo de inversão (X_{model}) representa a soma da razão de mistura líquida (X_{flex}) calculada pelo modelo *FLEXPART* e da concentração de BG, a qual foi calculada conforme descrito no item 4.7.1 (mesmo cálculo utilizado para o Método de Integração de Coluna). Para cada altitude de cada perfil amostrado foi calculada uma razão de mistura para cada fonte (FIG. 5.25), e a razão de mistura líquida total modelada (X_{flex}) foi a soma de todas as fontes. Nota-se que segundo a base de dados de Bouwman et al. (1995), o solo foi o maior contribuinte para a emissão de N₂O na região estudada, enquanto que o

desflorestamento e a queima de combustíveis fósseis praticamente não exerceram influência.

Figura 5.25. Exemplo das razões de mistura líquida calculadas pelo modelo de inversão para o dia 14 de abril de 2006, para a área relativa à trajetória retrocedente de 7 dias.

A FIG. 5.26 mostra alguns dos perfis de X_{model} comparados com os perfis das razões de mistura amostradas correspondentes (X_{obs}) sobre a região da Flona Tapajós e sobre a região da Rebio Cuieiras.

Os perfis plotados das razões de mistura modeladas e observadas para a região entre a costa e a Flona Tapajós mostraram que o modelo apresentou boa representação para apenas 21 dos 66 perfis realizados. Comparando os anos amostrados para esta, o ano que apresentou melhor resultado de comparação entre o medido nos perfis com o modelado, foi o de 2004 com 62,5% de concordância, seguido dos anos de 2005 (43%), 2006 (40%), 2008 (33%) e 2007 (15%).

Figura 5.26. Perfis verticais das razões de mistura modeladas (triângulos pretos) e das razões de mistura amostradas (quadrados rosa) para o ano de 2005 sobre a Rebio Cuieiras.

Os perfis plotados das razões de mistura observadas e modeladas para a região entre a costa e a Rebio Cuieiras mostraram que o modelo não representou bem esta região. Menos de 17% dos perfis modelados apresentaram distribuição semelhante à distribuição dos perfis amostrados. Comparando os resultados por ano, 2005 foi o ano que apresentou melhor resultado para o modelo, com boa representação para 40% dos modelos. O pior foi o ano de 2007, o qual não apresentou boa representação para nenhum dos perfis. O ano de 2006 teve representatividade em 25% dos perfis.

Entretanto, para que o fluxo calculado seja equivalente ao fluxo real de N_2O , é preciso que as razões de misturas sejam exatamente as mesmas, e não apenas aproximações. Assim, para cada perfil foi calculado um fator de correção que foi aplicado ao fluxo global de N_2O utilizado para aproximar o fluxo calculado do fluxo real de N_2O , conforme descrito no item a seguir.

5.5.3 Determinação do Fator de Correção

O fator de correção para calcular o fluxo de N_2O nas regiões estudadas foi deduzido no capítulo 4, Equações 4.5 a 4.11, como a relação entre razão de mistura normalizada (X_{norm}) e a razão de mistura líquida calculada (X_{flex}). Assim, para cada perfil foram plotados gráficos da relação entre a X_{norm} e X_{flex} , e feito um ajuste linear do qual foi obtida uma equação de reta expressa na Equação 5.2.

$$X_{norm} = m.X_{flex} + b \quad (5.2)$$

Onde **m** é o coeficiente angular e **b** o coeficiente linear. Isolando a razão X_{norm}/X_{flex} da Equação 5.2 obtém-se:

$$\frac{X_{norm}}{X_{flex}} = \frac{m.X_{norm}}{X_{norm} - b} \quad (5.3)$$

A condição ideal é aquela em que **m** é igual a 1 e **b** igual a zero, isto é, que a reta ajustada seja coincidente com a reta de identidade (1:1).

A FIG. 5.27 apresenta um exemplo dos gráficos construídos da relação entre a X_{norm} e a X_{flex} para os anos de 2004 e 2005 para a região entre a costa e a Flona Tapajós com o ajuste linear e os valores dos coeficientes **m** e **b**. Observa-se que um pequeno desvio entre as distribuições dos perfis das X_{norm} e X_{flex} (FIG. 5.26) provoca grande alteração na relação entre as razões de mistura.

Figura 5.27. Exemplos de gráficos da relação entre as razões de mistura normalizadas (X_{norm}) e as modeladas (X_{model}) para o ano de 2004 para a região correspondente à costa e a Flona Tapajós com o ajuste linear e os valores dos coeficientes linear (b) e angular (m).

As TAB. 5.1 e 5.2 apresentam os coeficientes lineares e angulares calculados pela relação entre as razões de mistura calculadas pelo modelo e observadas para todos os perfis amostrados sobre a Flona Tapajós e sobre a Rebio Cuieiras, respectivamente. Observa-se que apenas 5 dos perfis modelados sobre a Flona Tapajós apresentaram valores das razões da mistura correspondentes aos valores

das razões de mistura amostradas. Os perfis calculados para a Rebio Cuieiras não apresentaram a mesma distribuição dos perfis amostrados.

TABELA 5.1. Coeficientes lineares e angulares calculados para todos os perfis amostrados sobre a Flona Tapajós.

Flona Tapajós											
	m	b	ajuste		m	b	ajuste		m	b	ajuste
01/04/04	4,0	-1,0	1,2	16/06/06	0,9	0,9	0,2	06/09/07	-0,2	0,8	-0,8
21/04/04	-0,6	1,0	1,8	04/10/06	0,3	0,5	0,1	25/10/07	0,2	0,1	0,3
27/05/04	-1,7	2,1	0,8	16/12/06	0,3	0,2	0,4	02/11/07	0,8	0,2	0,2
13/08/04	-1,8	1,7	-1,0	16/01/07	-0,2	0,8	-0,5	16/11/07	-0,2	0,3	-0,3
20/08/04	-1,5	1,4	0,7	13/02/07	0,4	0,5	0,1	18/12/07	0,3	0,3	0,3
13/10/04	0,0	0,5	0,1	06/03/07	0,9	0,8	-0,8	26/12/07	0,2	0,2	0,3
29/10/04	-0,6	0,4	-0,1	05/04/07	0,3	0,2	0,4	03/01/08	-0,4	0,6	0,5
19/11/04	0,5	0,3	-5,2	24/04/07	1,7	-0,7	1,0	07/02/08	0,4	0,2	-0,2
06/01/05	-0,6	0,8	2,0	02/05/07	1,0	-0,4	0,7	27/02/08	-0,1	0,3	-0,1
14/03/05	-1,7	2,6	1,0	14/05/07	1,1	-0,2	1,2	05/03/08	0,2	0,2	0,2
22/03/05	2,8	-1,5	1,1	24/05/07	1,0	0,4	-0,9	13/03/08	0,2	0,4	0,1
06/04/05	-2,1	3,5	1,2	04/06/07	-0,4	0,8	0,2	20/03/08	0,6	0,3	0,3
21/04/05	-2,2	3,9	1,0	15/06/07	-0,5	1,5	3,0	11/04/08	-0,1	0,1	-0,1
23/05/05	-1,3	3,1	1,8	23/06/07	-0,3	1,0	1,8	23/05/08	0,9	0	0,9
02/06/05	5,2	-4,3	1,0	30/06/07	-0,5	1,1	0,1	23/06/08	-1,0	0,3	-0,5
14/04/06	1,0	-0,3	0,7	10/07/07	0,7	0,4	1,3	24/07/08	0,5	0,0	0,6
13/05/06	4,4	-2,9	1,2	17/07/07	2,3	-1,2	1,0	30/08/08	-0,4	0,9	0,5
30/05/06	1,8	-0,3	1,3	27/07/07	-0,5	1,4	1,1	30/09/08	0,3	0,0	0,3
10/06/06	-4,2	3,6	0,8	03/08/07	-0,4	1,3	0,6	01/11/08	-0,4	0,8	-1,3
30/06/06	2,9	-0,5	3,0	18/08/07	-0,3	1,0	5,1	15/11/08	0,4	-0,1	0,4
02/08/06	-0,9	1,4	0,7	27/08/07	-0,2	0,7	-0,4	26/11/08	-0,3	0,5	-0,6
21/08/06	-2,8	2,1	-1,0								

TABELA 5.2. Coeficientes linear e angular calculados para todos os perfis amostrados sobre a Rebio Cuieiras.

Rebio Cuieiras							
	m	b	ajuste		m	b	ajuste
20/12/04	0,6	0,3	0,8	30/01/07	1,3	-0,4	1,1
14/01/05	4,9	-1,8	1,4	14/03/07	2,5	-0,6	1,2
02/02/05	1,1	-0,6	1,4	03/04/07	0,9	0,3	1,2
08/03/05	0,9	0,4	1,4	17/04/07	1,1	-0,5	0,8
29/03/05	-0,9	1,3	1,3	27/04/07	-1,0	1,7	1,2
14/04/05	1,7	-1,6	0,8	01/05/07	1,5	-1,3	1,8
07/05/05	1,3	-0,7	0,8	09/05/07	-0,7	1,6	-0,5
01/06/05	-2,3	4,0	1,1	01/06/07	-0,5	1,5	-0,5
21/06/05	1,4	-0,9	0,9	25/06/07	0,6	0,3	0,9
03/10/05	-0,1	1,0	0,1	09/07/07	-0,9	2,0	0,7
01/11/05	0,8	-0,0	0,7	23/07/07	1,3	-0,2	1,1
03/03/06	1,9	-0,4	1,3	28/07/07	-0,7	2,8	0,8
23/05/06	2,3	-0,8	1,3	06/08/07	0,5	0,9	-1,7
21/06/05	-1,6	1,7	0,8	19/08/07	-0,6	1,8	0,3
10/07/06	-2,4	2,0	0,7	28/08/07	0,2	0,5	0,3
27/07/06	-0,8	0,8	0,1	10/09/07	0,4	0,7	0,7
10/08/06	1,0	1,3	0,7	13/10/07	-1,0	0,8	-0,4
11/09/06	0,8	0,7	-0,3	05/12/07	-0,2	0,7	-0,6
22/09/06	2,0	-1,0	1,1				

A seguir, os valores calculados de ajuste foram multiplicados pelo Fluxo de N_2O fornecido pela GEIA para estimar o valor real do Fluxo de N_2O nas duas regiões estudadas. Com este procedimento faz-se um ajuste para as fontes reais. Assim, os fluxos correspondentes a 1990 passaram a corresponder aos fluxos atualizados aos anos de estudo.

5.5.4 Determinação do Fluxo de N_2O por Modelo de Inversão

Os fluxos calculados para todos os perfis entre a costa e a Flona Tapajós/Rebio Cuieiras pelo modelo de inversão FLEXPART estão apresentados nos gráficos da FIG. 5.28.

Figura 5.28. Fluxo regional de N_2O entre a costa e (a) Flona Tapajós entre 2004 e 2009 e (b) Rebio Cuieiras entre 2004 e 2007 calculado pelo modelo de inversão FLEXPART.

Nota-se significativa sazonalidade nos fluxos calculados entre a costa e a Flona Tapajós, semelhante ao observado no fluxo calculado pelo método de Integração de Coluna. Entretanto, o maior fluxo de N_2O foi observado em apenas um período no ano, entre março e agosto, sendo este maior que o observado pelo método de Integração de Coluna, e não se observou aumento nos meses de novembro e dezembro. Para os fluxos calculados pelo modelo de inversão – FLEXPART entre a costa e a Rebio Cuieiras, não foi observada sazonalidade com emissão praticamente constante durante todo o ano. Também foram observados fluxos negativos nesta região, o que não foi observado pelo método de Integração de Coluna, o qual apresentou apenas fluxos de N_2O positivos entre a costa e a Rebio Cuieiras.

Considerando a média entre a costa e as florestas, a Rebio Cuieiras apresentou maior fluxo com $2,3 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$ (média anual entre dezembro de 2004 e dezembro 2007) enquanto que a Flona Tapajós apresentou média anual (entre 2004 e 2008) de fluxo de $0,8 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$. Comparando no mesmo período, entre dezembro de 2004 e dezembro de 2007, o fluxo entre a costa e a Flona Tapajós foi de $1,0 \pm 1,1 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$.

A FIG. 5.29 apresenta a comparação entre os fluxos de N_2O calculados pelo Modelo de Inversão - Flexpart e os fluxos propostos por Bouwman et al., (1995) – GEIA. Nota-se que os fluxos calculados apresentaram-se diferente dos inicialmente propostos.

Figura 5.29. Fluxo regional de N_2O entre a costa e calculado pelo modelo de inversão FLEXPART.

5.6 Comparação entre os Fluxos de N_2O calculados por cada método

Antes de estudar as possíveis influências no aumento/diminuição do fluxo de N_2O nas duas regiões estudadas, foram comparados os dois métodos de cálculo de fluxo de N_2O utilizados neste trabalho: o método de Integração de Coluna e o modelo de inversão utilizando o FLEXPART. A FIG. 5.30 apresenta a relação dos fluxos entre os dois métodos utilizados para a Flona Tapajós e a Rebio Cuieiras. Observa-se que em geral os fluxos de N_2O calculados pelo Modelo de Inversão - Flexpart não foram coerentes com os fluxos de N_2O calculados pelo Método de Integração de Coluna.

Contudo, observando detalhadamente, ressaltam-se dois aspectos distintos entre os fluxos calculados para a região entre a costa e a Flona Tapajós (FIG. 5.11a e 5.28a). O primeiro é o deslocamento dos meses de maior emissão de fluxo de N_2O durante a estação chuvosa. O Método de Integração de coluna apresentou maior emissão nos meses de março a maio, enquanto que o Modelo de Inversão apresentou maior emissão entre os meses de abril a julho. Outro ponto é a observação de fluxo de N_2O intenso durante a estação seca nos meses de novembro e dezembro pelo Método de Integração de Coluna enquanto que o fluxo foi nulo pelo Modelo de Inversão neste mesmo período.

Figura 5.30. Comparação entre os fluxos de N_2O calculados pelo Método de Integração de Coluna e pelo Modelo de Inversão para a região entre a costa e a (a) Flona Tapajós e (b) Rebio Cuieiras.

A TAB. 5.3 apresenta os fluxos anuais médios calculados pelos dois métodos utilizados neste estudo com o objetivo de comparar os fluxos anuais obtidos por estes. Assim, para tal comparação, não foram consideradas a variabilidade de cada ano. Observando esta tabela, para a região entre a costa e a Flona Tapajós, observa-se que a diferença percentual aumenta com o passar dos anos, sendo que o modelo de inversão – FLEXPART apresentou menor fluxo para todos os anos. No ano de 2004, a diferença entre os fluxos calculados pelos dois métodos apresentados neste trabalho foi de 7% enquanto que em 2008, esta diferença atingiu 94%, sendo que a média foi de 55% entre os anos de 2004 a 2008, ou seja, o fluxo calculado pelo Modelo de Inversão foi cerca da metade do calculado pelo Método de Integração de Coluna. Em 2008, o Modelo de Inversão apresentou fluxo anual praticamente nulo ($0,1 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$), enquanto que o Método de Integração de Coluna apresentou um fluxo de $1,7 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

A região entre a costa e a Rebio Cuieiras apresentou valores médios de fluxo de N_2O entre dezembro de 2004 e dezembro de 2007 semelhante para os dois métodos de cálculo (TAB. 5.3), $1,9 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para o método de integração de coluna e de $2,3 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para o modelo de inversão (TAB. 5.3). O ano de 2007 apresentou maior diferença entre os métodos, cerca de 43%.

Neste trabalho, procurou-se entender as diferenças observadas nos métodos, inicialmente analisando os perfis amostrados sobre a Flona Tapajós durante a estação seca, onde três exemplos estão apresentados na FIG. 5.31. O primeiro perfil (FIG. 5.31a) refere-se a um perfil amostrado no mês de agosto e que em ambos os métodos de cálculo de fluxo, seu resultado foi próximo de nulo. Os outros dois perfis (FIG. 5.31b e c) referem-se a perfis amostrados em dezembro de 2000 e 2007 e que apresentaram fluxo positivo de N_2O pelo Método de Integração de Coluna e fluxo nulo de N_2O pelo Modelo de Inversão - Flexpart. Observa-se que estes dois últimos perfis apresentaram características de emissão pela superfície, indicando fonte deste gás. Estes exemplos mostraram que o Método de Integração de Coluna foi mais condizente com as características dos perfis e representaram melhor o fluxo de N_2O na região da Flona Tapajós do que o Modelo de Inversão - FLEXPART.

TABELA 5.3. Comparação entre os fluxos de N₂O calculados pelo Método de Integração de Coluna e pelo Modelo de Inversão e a diferença percentual entre eles.

Período	Fluxo de N ₂ O (mg N ₂ O m ⁻² dia ⁻¹)		
	Integração de Coluna	Modelo de Inversão	% diferença média
Flona Tapajós			
2004	1,4	1,3	7
2005	3,4	2,0	41
2006	2,0	1,5	33
2007	2,1	0,7	67
2008	1,7	0,1	94
Média 2004-2008	2,0	0,8	55
Rebio Cuieiras			
2005	2,2	2,7	18
2006	1,1	1,7	35
2007	2,8	1,6	43
2005-2007	1,9	2,3	0

Uma possível explicação para esta diferença pode ser que o FLEXPART ainda não foi validado para a Amazônia, apenas para a Europa e a América do Norte (Stohl et al., 1998; Eckhardt et al., 2008; Stohl et al., 2010; Eckhardt et al., 2009). Assim sendo, o foco de adaptação e validação do modelo foi realizado baseado em características do hemisfério norte. Sendo a Amazônia um ecossistema do hemisfério sul, com características próprias naturais e alteradas devido a atividades antrópicas. Seria necessária a validação com os devidos ajustes ao FLEXPART para que este melhor represente o hemisfério sul, o que é proposto como sugestão para atividades futuras. Um fato que pode ser questionado, refere-se à base de dados meteorológicas utilizadas. A Amazônia possui variabilidade regional acentuada e esta pode não ter sido bem representada, podendo explicar o deslocamento de 2 meses na sazonalidade do fluxo de N₂O na região da Flona Tapajós.

Observa-se que, sendo a região entre a costa e a Rebio Cuieiras menos impactada, os fluxos calculados pelos dois métodos foram semelhantes, no entanto, para a região entre a costa e a Flona Tapajós, que corresponde a uma área mais

impactada, os fluxos calculados pelo Modelo de Inversão - Flexpart foi cerca da metade do calculado pelo modelo de Integração de Coluna. Esta comparação corrobora com a hipótese de que o modelo de inversão não considera fontes antrópicas existentes na Amazônia.

Além desses fatores, sugere-se no item 7 (Sugestões para Trabalhos Futuros) algumas alterações nas condições de fronteira que podem contribuir para esta diferença. Outras bases de dados meteorológicas ou diferentes resoluções meteorológicas também poderiam ser testadas para verificar alterações no resultado final do Modelo de Inversão - Flexpart. Sugere-se também utilizar outras condições iniciais de fluxo de N₂O na região estudada as quais considerem emissões antrópicas, tipo de solo, entre outros.

Figura 5.31. Três exemplos de perfis normalizados amostrados durante os meses de (a) agosto de 2006, (b) dezembro de 2000 e (c) dezembro de 2007.

Por este motivo, os estudos com as relações de possíveis fontes e sumidouros foram realizados com os fluxos calculados pelos dois métodos quando possível, entretanto sempre considerando como referência os fluxos calculados pelo Método de Integração de Coluna.

5.7 Estudo de Sazonalidade

Para entender a relação da emissão de N_2O com a pluviometria, a distribuição dos fluxos de N_2O calculados foi comparada com a distribuição da pluviometria para ambas as regiões estudadas. As FIG. 5.32 e 5.33 apresentam os fluxos médios mensais calculados pelo método de Integração de Coluna e pelo modelo de inversão para as regiões entre a costa e a Flona Tapajós e a costa e a Rebio Cuieiras, respectivamente.

Figura 5.32. Média mensal dos fluxos de N_2O calculados entre a região da costa e da Flona Tapajós pelos (a) Método de Integração de Coluna e (b) Modelo de Inversão – FLEXPART. Os quadrados vermelhos representam a média mensal de todos os anos os pontos azuis os fluxos para cada perfil.

A pluviometria referente à região entre a costa e a Flona Tapajós e a costa e a Rebio Cuieiras estão apresentadas na FIG. 5.34 e foram obtidas pelo sistema de Informação e Dados Hidrológicos (HyDIS – do inglês *Hydrologic Data and Information System*, o qual apresenta resolução de $0,25^\circ$ para o mapa de precipitação. O servidor permite o acesso aos dados de precipitação do sistema de Estimativa de Precipitação da Observação de Sensoramento Remoto utilizando Redes Artificiais Neurais (PERSIANN, do inglês *Precipitation Estimation from Remote Sensing Observation using Artificial Neural Networks*), os quais são tratados e operados pelo Centro de Hidrometeorologia e Sensoriamento Remoto da Universidade da Califórnia, Irvine. Este dados estão disponíveis em <<http://chrs.web.uci.edu/index.html>>.

Figura 5.33. Média mensal dos fluxos de N_2O calculados entre a região da costa e da Rebio Cuieiras pelos (a) Método de Integração de Coluna e (b) Modelo de Inversão – FLEXPART. Os quadrados vermelhos representam a média mensal de todos os anos os quadrados verdes os fluxos para cada perfil.

O Método de Integração de Coluna apresentou distribuição do fluxo de N_2O bastante semelhante com a pluviometria, diferentemente do Modelo de Inversão – Flexpart. Como a maior emissão de N_2O da região é proveniente do solo (IPCC, 2007), e sabe-se que a umidade do solo favorece a emissão de deste gás (Chapuis-Lardy, et al., 2007; Davidson et al., 2004; Garcia-Montiel et al., 2003; Passianoto et al. 2003) era esperado que houvesse o mesmo padrão de distribuição entre o fluxo de N_2O e a pluviometria. Outros estudos também observaram relação direta entre a precipitação e o fluxo de N_2O (e.g., Cattannio et al., 2002, Do Carmo et al., 2005). Este resultado indica uma provável desconformidade do modelo em reproduzir a pluviometria na Amazonia, conforme sugerido anteriormente.

Figura 5.34. Pluviometria mensal da região entre a costa e (a) a Flona Tapajós para os anos de 2001 a 2009 e (b) a Rebio Cuieiras para os anos de 2004 a 2007 (fonte: <http://chrs.web.uci.edu/index.html>).

A região entre a costa e a Flona Tapajós, a qual apresentou maior pluviometria na estação chuvosa, também apresentou maior fluxo de N_2O , para o modelo de Integração de Coluna no mesmo período, e em dezembro, quando a precipitação volta a aumentar, o fluxo de N_2O aumenta novamente. Como a diferença da quantidade pluviométrica entre as estações chuvosa e seca na região entre a costa e a Flona Tapajós é maior que a diferença entre estas estações na região da Rebio Cuieiras, a sazonalidade do fluxo ficou mais evidente na primeira região.

Para melhor estudar o comportamento dos fluxos de N_2O , estes foram classificados por sazonalidade (FIG. 5.35). Para tal foi utilizado o critério de Aragão (2007) o qual classifica estação chuvosa (C) – precipitação acima de 200 mm, transição – precipitação entre 100 e 200 mm, e seca (S) – precipitação menor que 100 mm. Para ambas as regiões foram identificadas apenas as estações seca e chuvosa. A classificação para a região da Flona Tapajós foi: 1. C: dezembro a junho; 2. S: julho a novembro. Para a Rebio Cuieiras, a classificação por sazonalidade foi: 1.C: dezembro a abril; 2. S.: maio a novembro. Quando houve atraso ou antecipação de uma estação, o perfil amostrado neste período foi considerado na estação mais apropriada a ele. Essas exceções estão apresentadas na TAB. 5.4.

TABELA 5.4. Exceções nas classificações dos perfis segundo a sazonalidade.

Flona Tapajós		Rebio Cuieiras	
estação	Mês/ano	estação	Mês/ano
Seca	Dez/01	chuvosa	Mai/04
Seca	Dez/02	chuvosa	Mai/06
Seca	Jun/04		
Seca	Jun/05		
Seca	Jun/06		
chuvosa	Nov/03		
Chuvosa	Nov/06		
Seca	Jan/03		

Os estudos dos fluxos classificados segundo a sazonalidade e a pluviometria referente, estão apresentados nas FIG. 5.35 e 5.36.

Figura 5.35. Média sazonal dos fluxos de N₂O entre a costa e a Flona Tapajós pelo Método de Integração de Coluna no período de 2001-2009 (azul) e de 2004-2008 (vermelho), e pelo Modelo de Inversão - FLEXPART no período de 2004-2008 (verde). As barras de erro representam o desvio padrão de todos os fluxos em cada período. Os números indicam o número de perfis no período.

Durante a estação chuvosa, a média dos fluxos apresentados para a região entre a costa e a Rebio Cuieiras ($2,3 \pm 0,7$ e $2,7 \pm 0,9$ mgN₂O m⁻²dia⁻¹) apresentou resultado similar com a média dos fluxos calculados pelo Método de Integração de Coluna para a região entre a costa e a Flona Tapajós ($2,1 \pm 1,3$ mgN₂O m⁻²dia⁻¹). Entretanto, os valores calculados pelo Modelo de Inversão - FLEXPART foram cerca da metade na estação chuvosa quando comparado ao Modelo de Integração de Coluna e de um terço na estação seca (TAB. 5.5).

Seria esperado encontrar um fluxo maior na região entre a costa e a Flona Tapajós pelo fato de a pluviometria para o quadrante compreendido pela área representada desta região (média pluviométrica anual de 1280 mm) ser maior que a pluviometria para o quadrante entre a costa e a Rebio Cuieiras (média pluviométrica anual de 1130 mm). Por outro lado, a região entre a costa e a Rebio Cuieiras é

constituída praticamente de áreas de unidades de conservação como pode ser observado na FIG. 5.3, maior fonte de N_2O , enquanto que a região entre a costa e a Flona Tapajós possui grande variabilidade de ecossistemas naturais e alterados pelo homem, como florestas preservadas, pastagem, agricultura fertilizada, e ao sudeste, por algumas pradarias, que poderiam gerar um fluxo total de N_2O menor nesta região.

Figura 5.36. Média sazonal dos fluxos de N_2O entre a costa e a Rebio Cuieiras pelo Método de Integração de Coluna (azul) e pelo Modelo de Inversão - FLEXPART (verde) no período de 2005-2007. As barras de erro representam o desvio padrão de todos os fluxos em cada período. Os números indicam o número de perfis no período.

Na estação seca, os fluxos calculados pelo Modelo de Integração de Coluna para a região entre a costa e a Rebio Cuieiras apresentaram valores médios cerca de $1 \text{ mgN}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ menor que a estação chuvosa. Este fato era esperado uma vez que processos de nitrificação e desnitrificação do solo são favorecidos com o aumento da umidade do solo, e então com a diminuição da pluviometria na estação seca, era esperado que o fluxo de N_2O diminuísse.

TABELA 5.5. Fluxos de N₂O calculados pelo Método de Integração de Coluna e pelo Modelo de Inversão - FLEXPART para a região entre a costa e a Flona Tapajós e a Rebio Cuieiras.

Período	Integração de Coluna mgN ₂ O m ⁻² dia ⁻¹	Modelo de Inversão – Flexpart mgN ₂ O m ⁻² dia ⁻¹	Número de Voos
Flona Tapajós			
Anual (2000-2009)	1,8±1,1	--	102
Chuvosa (2000-2009)	1,8±0,9	--	51
Seca (2000-2009)	1,7±1,0	--	51
Anual (2004-2008)	2,0±1,1	0,9±1,7	55
Chuvosa (2004-2008)	1,7±1,1	1,1±1,7	34
Seca (2004-2008)	2,3±1,0	0,6±1,8	21
Anual (2005-2007)	2,0±1,2	1,2±1,9	47
Chuvosa (2005-2007)	2,1±1,3	1,1±1,8	31
Seca (2005-2007)	1,8±0,9	0,5±1,9	16
Rebio Cuieiras			
Anual (2005-2007)	1,9±1,6	2,3±0,9	28
Chuvosa (2005-2007)	2,3±0,7	2,7±0,9	12
Seca (2005-2007)	1,4±0,3	2,2±0,6	16

O Modelo de Inversão - FLEXPART para a região entre a costa e a Flona Tapajós apresentou o mesmo comportamento observado na Rebio Cuieiras, isto é, houve uma diminuição da emissão de N₂O na estação seca. Entretanto, este comportamento não foi observado pelo Método de Integração de Coluna, no qual foram calculados valores semelhantes nas duas estações. Isto mostra que o Modelo de Inversão - FLEXPART não está ainda totalmente adaptado para a região na Floresta Amazônica, pois considera apenas a contribuição natural na emissão de N₂O, e não processos antrópicos. Estes últimos têm contribuído para o aumento da emissão de N₂O nas duas estações pelo uso de fertilizantes nitrogenados e pela queima de biomassa, e estão muito presentes na região entre a costa e a Flona Tapajós. Além disso, 4 das 9 fontes utilizadas pelo Modelo de Inversão - FLEXPART apresentam emissão na Amazônia, mas no modelo não estão computadas; são

elas: excremento animal, queima de biocombustível, queima de resíduos agrícolas, rejeito de biomassa. A queima de biomassa, segundo o IPCC (2007) contribui com 4% para a emissão mundial de N_2O . Devido ao aumento de fluxo nos meses de queima de biomassa, um estudo aprofundado foi realizado (apresentado no item 5.6.1) para verificar a possibilidade de influência da queima de biomassa na emissão de N_2O .

A TAB. 5.5 apresenta os valores dos fluxos apresentados nas FIG. 5.35 e 5.36 e os valores dos fluxos de N_2O calculados para a região entre a costa e a Flona Tapajós, no mesmo período em que ocorreu a amostragem na região da Rebio Cuieiras para comparar o comportamento de uma região mais preservada na Amazônia, e uma região mais impactada. A estação chuvosa apresentou uma emissão de N_2O semelhante nas duas regiões. Entretanto, a estação seca apresentou maior emissão na região impactada, isto é, entre a costa e a Flona Tapajós. Este fato mostra que na estação chuvosa, os processos naturais são predominantes em relação às atividades antrópicas, pois apesar da contribuição da N fertilização na área mais impactada, o resultado nas duas regiões foi semelhante. Entretanto na estação seca os processos antrópicos foram predominantes em relação aos naturais, caso contrário, seria esperado uma diminuição similar na emissão de N_2O nesta estação para as duas regiões.

Além da variabilidade sazonal, foi observada significativa variabilidade interanual nos fluxos calculados para os dados da Flona Tapajós. Por exemplo, foram observadas menores médias nos fluxos de 2002, o que é consistente com as observações de Davidson et al. (2004), as quais mostraram um decréscimo de mais de 50% nos fluxos de N_2O da estação chuvosa em 2002 quando comparados aos fluxos de 2000 e 2001 no mesmo período. Em contraste, os fluxos de 2005 foram muito maiores que a média dos outros anos. Foi observada uma relação ($R^2 = 0,40$) entre as variações ano a ano dos fluxos calculados de N_2O e a precipitação medida em Belterra (região próxima à Flona Tapajós). Apesar de relativamente baixa correlação, a significância, calculada pelo valor de p, foi alta (valor de $p=0,05$ para a média anual). Independente da causa das variações observadas, as grandes variabilidades sazonal e interanual dos fluxos enfatizam a necessidade do monitoramento do N_2O atmosférico na Amazônia em longo termo.

5.7.1 Fluxo de N₂O x Estação Seca - Queima de Biomassa

Era esperado observar uma diminuição no fluxo de N₂O na estação seca nas duas regiões estudadas, pelos dois métodos calculados. Entretanto, foi observado um alto fluxo de N₂O na região da Flona Tapajós durante a estação seca nos fluxos calculados pelo Método de Integração de Coluna, sugerindo que na trajetória entre a costa e a Flona Tapajós, exista outra fonte além da emissão pelo solo que não é considerada pelo Modelo de Inversão – FLEXPART, pois nos perfis amostrados nesta estação também foi observado comportamento de fonte. As trajetórias retrocedentes apresentadas nas FIG. 5.1 e 5.2 mostraram que o ar que chega à Rebio Cuieiras passa por uma área mais à noroeste da área representada pelos voos sobre a Flona Tapajós. As áreas a leste e sudeste da Flona Tapajós apresentaram maior desenvolvimento de atividades agrícolas que as áreas à nordeste da Rebio Cuieiras, as quais são principalmente de floresta preservada densa. Esta diferença no uso do solo poderia ser uma explicação para a diferença do comportamento sazonal e valores absolutos dos fluxos de N₂O entre os locais medidos. Outra importante fonte de N₂O poderia ser a queima de biomassa, a qual em escala global é estimada contribuir com 4% das emissões de N₂O (IPCC, 2007).

O gás CO tem sido utilizado como traçador atmosférico de queima de biomassa em diferentes escalas (Langenfelds, 2002; Gerbig, 2003; van der Werf, 2004). Assim, neste estudo foram comparados os perfis verticais de N₂O e CO para verificar se há significativa contribuição da queimada nos fluxos de N₂O calculados para a região entre a costa e a Flona durante a estação seca. Andrea e Merlet (2001) estimaram o valor da razão CO:N₂O para a queima de biomassa em 817 mol CO/mol N₂O. Esta razão expressa quantos moles de CO são emitidos para cada mol de N₂O emitido no processo de queima de biomassa. Por este estudo, a queimada contribui muito pouco para a emissão de N₂O. Entretanto, na própria publicação os autores colocam que o valor encontrado para a razão CO:N₂O é a melhor estimativa (*best guess*) que foi possível pelos métodos utilizados por eles.

Analisando os perfis de N₂O e CO, foram encontradas evidências expressivas entre a relação destes gases na estação seca. Observa-se na FIG. 5.37 que a

pluma de queimada formada no perfil de CO (perfil vermelho) foi acompanhada pelo perfil de N_2O (perfil azul).

Figura 5.37. Exemplos de perfis de N_2O e CO com distribuição semelhante na estação seca. Dias de amostragem: 06/janeiro/2005 e 25/outubro/2007.

Os fluxos de N_2O e CO (calculados pelo mesmo procedimento do N_2O) foram correlacionados para a região da Flona Tapajós e da Rebio Cuieiras (FIG. 5.38) para todos os perfis amostrados durante o período de queimada. A FIG. 5.39 apresenta a contagem de focos de queimada nas duas regiões estudadas. Observa-se que mesmo já havendo seca no mês de junho, o número de focos de queimada observado neste mês para todos os anos, não foi significativo para encontrar correlação entre N_2O e CO. Além desta exceção, em muitos anos os meses de dezembro e janeiro já eram estação chuvosa, mas observou-se elevado número de focos de queimada. Assim, os perfis escolhidos para realizar este estudo, foram os amostrados no período de julho a dezembro, e em janeiro de 2003, 2005 e 2007.

Figura 5.38. Correlação entre os fluxos de N₂O e CO durante o período com focos de queimada amostrados na (a) Flona e (b) Rebio. A correlação só foi observada na Flona Tapajós.

Na região entre a costa e a Flona Tapajós, foram observados dois tipos gerais de correlação entre os fluxos de N₂O e CO. Observa-se que alguns pontos não corresponderam a nenhuma das correlações traçadas, indicando que as causas da variabilidade dos fluxos de N₂O da estação seca observados na região da Flona Tapajós não podem ser explicadas por apenas o fator da queimada. Conforme o esperado, não foi observado correlação entre os gases CO e N₂O durante a estação seca para a região entre a costa e a Rebio Cuieiras (FIG 5.38b).

Figura 5.39. Número de focos de queimada das regiões de estudo, entre a costa e (a) a Flona Tapajós, (b) a Rebio Cuieiras.

A Tabela 5.6 apresenta os 38 perfis amostrados durante a estação de queimada sobre a Flona Tapajós, entre os anos de 2000 e 2008, e a razão $\text{CO}/\text{N}_2\text{O}$ para cada um deles. Também foram realizadas análises estatísticas da relação dos perfis como o cálculo de R^2 que representa a correlação entre as variáveis. Os dados da tabela estão classificados em ordem decrescente de R^2 , pois quanto maior o valor de R^2 , maior a correlação entre as variáveis. A fim de verificar a significância destas correlações foi utilizado o método **two-tailed t-test** o qual calcula o valor de p , que representa a significância entre a correlação. A correlação é considerada significativa quando o valor de p for menor que 0,05.

TABELA 5.6. Relação CO/N₂O para todos os perfis classificados na estação seca da Flona Tapajós e dados estatísticos calculados para a relação CO/N₂O (R^2 , R, t e p), classificados segundo maior R^2 .

data	CO/N ₂ O	R^2	p	data	CO/N ₂ O	R^2	p
20/08/03	47.01	0.94	0.000	16/12/06	96.38	0.16	0.106
13/08/04	51.61	0.82	0.005	03/08/07	24.72	0.13	
19/11/04	243.86	0.69	0.020	21/08/06	144.98	0.10	0.107
21/12/00	67.30	0.54		02/11/07	30.70	0.10	
13/10/04	97.44	0.54		10/07/07	14.17	0.09	
25/10/07	2.26	0.51	0.001	17/07/03	42.87	0.09	0.205
06/01/05	183.56	0.50	0.023	29/10/04	74.25	0.06	0.478
15/11/08	119.90	0.38	0.011	16/01/07	114.88	0.06	
18/12/07	93.26	0.37		27/08/07	10.56	0.02	
30/06/06	19.63	0.33		16/11/07	75.41	0.01	
04/10/06	56.50	0.33	0.019	20/08/04	40.16	0.00	
07/12/00	132.44	0.32		07/12/07	50.32	0.00	
12/12/07	131.84	0.31	0.026	02/08/06	26.90	0.00	
06/12/08	58.45	0.23	0.005	09/30/08	51.51	0.00	0.877
10/31/08	102.18	0.22		08/18/07	133.36	0.00	0.907
26/11/08	92.99	0.22		30/08/07			
16/09/06	330.26	0.19		27/07/07			0.946
09/06/07	39.16	0.19	0.078	24/07/08			

Os três últimos perfis da Tabela 5.6 apresentaram taxa de emissão negativa, sendo, portanto, desconsiderados.

Do total de 38 perfis amostrados durante a estação seca sobre a Flona, 18% (7 perfis) apresentaram correlação superior a 0,5 e taxa média de $99,0 \pm 89,8$ mol CO/molN₂O, aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a taxa publicada por Andreae e Merlet (2001). 32% (12 perfis) apresentaram correlação maior de 0,3 com taxa média de $102,2 \pm 65,9$ molCO:molN₂O. A taxa média para os 38 perfis durante a estação seca foi de $82,4 \pm 69,4$ mol CO:molN₂O. Analisando esta tabela, observa-se que dos doze perfis que apresentaram correlação R^2 superior a 0,3 oito perfis apresentaram valores de p inferiores a 0,05, indicando que a correlação entre os perfis de CO e N₂O é significativa. Observa-se também que a variabilidade da razão CO/N₂O, dentro dos critérios de $R^2 > 0,3$ e $p < 0,05$, é grande, variando de 2 a 330 molCO/molN₂O. Os menores valores da razão CO:N₂O representam grandes emissões de N₂O provenientes da queima de biomassa, uma vez que, como neste exemplo, a cada 2 mols de CO, 1 mol de N₂O é produzido. Os maiores valores da

razão CO:N₂O indicam pouca emissão de N₂O pela queima de biomassa, uma vez que, neste exemplo, a cada 330 mols de CO produzidos pela queimada, apenas 1 mol de N₂O foi produzido. Uma observação importante refere-se ao fato de não ser sempre observada pluma de N₂O em perfis com presença de pluma de queimada. Essa grande variabilidade sugere alguns pontos ainda a serem considerados, que estão propostos como sugestão de estudos futuros:

1. A emissão de N₂O pela queima pode ser proveniente de específicos tipos de biomassa, como por exemplo queima de grama e floresta;
2. Possibilidade de outras emissões nesta estação além da queima de biomassa durante a estação de queimadas;
3. Outros processos provenientes das queimadas podem influenciar a emissão de N₂O pelos processos do solo;
4. A localização dos focos de queimada.

5.7.1.1 Estimativa de emissão global de N₂O pela queima de biomassa

Como exercício de calcular qual seria a nova estimativa da contribuição da emissão global de N₂O proveniente da queima de biomassa, foram extrapoladas as emissões regionais para escala global. Para tal, foram realizadas algumas considerações:

1. Razão CO:N₂O de 100 molCO/molN₂O (calculada neste trabalho);
2. Razão CO:C de 0,103 (Andreae e Merlet, 2001);
3. Considerar que a razão é constante globalmente, uma vez que a maior concentração de queima de biomassa está nas florestas tropicais.

Sabendo-se que pela queima de biomassa global emite-se cerca de 3,53 PgCano⁻¹ (van der Werf et al., 2004), estimou-se emissão de CO proveniente de queimada em 364 TgCOano⁻¹. Em seguida, estimou-se a taxa de emissão global de N₂O proveniente da queima de biomassa em 7,3 TgN₂O ano⁻¹. O IPCC (2007) estimou uma emissão de N₂O proveniente de queima de biomassa de 2,2 TgN₂O ano⁻¹, aproximadamente 90% menor que o calculado neste trabalho. Este trabalho sugere que a emissão de N₂O por queima de biomassa pode ser um significativo

contribuinte para os balanços tropical e global de N_2O , maior que o anteriormente considerado.

5.8 Comparação dos fluxos calculados com a literatura

Por ser este um trabalho inédito em cálculo de fluxo de N_2O em escala regional, não existem trabalhos publicados para comparação direta com a literatura. Entretanto, é importante comparar os fluxos calculados em escala regional, por este trabalho, com fluxos de escala local calculados para a floresta Amazônica, pastagens e outros tipos de uso do solo, além de fluxos de escala global para quantificar a importância da Amazônia no balanço global de N_2O . A Tabela 5.7 apresenta os fluxos de N_2O nas três escalas, local, regional e global, para as estações seca e chuvosa e/ou média anual para diferentes autores. Em média, os fluxos de N_2O apresentados nas diferentes escalas apresentaram concordância, apesar de significativa variabilidade nos fluxos em cada escala, o que pode ser atribuído a diferentes métodos de cálculo, ou a amostragens em diferentes locais.

Analizando os fluxos de escala local, observou-se grande variabilidade entre eles, entretanto essas diferenças eram esperadas uma vez que o fluxo é calculado para um local específico e para uma área relativamente pequena (Neil, et al., 2005). Por exemplo, considerando os fluxos do sudoeste da Amazônia, no estado de Rondônia (RO na TAB. 5.7), os fluxos de N_2O variaram de 0,1 a 4,3 $mgN_2Om^{-2}dia^{-1}$. A grande variabilidade espacial observada na escala local pode ajudar a explicar a alta variabilidade dos fluxos de N_2O calculados neste trabalho para a região da Flona Tapajós, uma vez que os fluxos desta região são influenciados por todos os ecossistemas entre a costa e o local amostrado. Segundo Do Carmo et al. (2007), amostragens realizadas em RO em horários semelhantes, em distâncias entre 5 a 15 km apresentaram grande variabilidade na estimativa dos fluxos, devido à diferença das atividades microbianas, pela quantidade de substrato ou até pela população de microorganismos. Este fato também é especialmente relevante para os fluxos calculados com os dados obtidos pela Flona Tapajós, uma vez que a trajetória das massas de ar é influenciada por regiões de florestas preservadas, pastagem, agricultura fertilizada, e ao sudeste, por algumas pradarias. Assim,

alterações no vento ou no comportamento em cada um desses ecossistemas poderia significativamente influenciar os perfis amostrados.

TABELA 5.7. Comparação entre os fluxos de N₂O em escalas global, regional e local para na Bacia Amazônica Brasileira.

Ecossistema/Local	Período	Estação	Fluxo(mgN ₂ O m ⁻² dia ⁻¹)
Escala Global			
GEIA tropical ¹	1990	Anual	1,0
Hirsch <i>et al</i> , tropical ¹	1998 – 2001	Anual	1,5 ± 0,6
GEIA América do Sul ¹	1990	Anual	1,6
Hirsch <i>et al</i> , América do Sul ¹	1998 – 2001	Anual	2,5 ± 0,9
Hirsch <i>et al</i> , América do Sul ¹	2002 – 2005	Anual	1,6 ± 0,5
Escala Regional – este trabalho			
Costa a Flona – Integração de Coluna ²	2001-2008	Chuvosa	1,8 ± 1,6
Costa a Flona – Integração de Coluna ²	2001-2008	Seca	1,9 ± 0,9
Costa a Flona – Integração de Coluna ²	2001-2008	Anual	1,4 ± 1,4
Costa a Flona – Flexpart ²	2004-2008	Chuvosa	1,1 ± 1,7
Costa a Flona – Flexpart ²	2004-2008	Seca	0,6 ± 1,8
Costa a Flona – Flexpart ²	2004-2008	Anual	0,9 ± 1,8
Costa a Rebio – Integração de Coluna ²	2004-2007	Chuvosa	2,5 ± 1,0
Costa a Rebio – Integração de Coluna ²	2004-2007	Seca	1,6 ± 0,8
Costa a Rebio – Integração de Coluna ²	2004-2007	Anual	2,1 ± 1,6
Costa a Rebio – Flexpart ²	2004-2007	Chuvosa	2,8 ± 2,0
Costa a Rebio – Flexpart	2004-2007	Seca	1,8 ± 1,4
Costa a Rebio – Flexpart	2004-2007	Anual	2,1 ± 1,0

TABELA 5.7. Continuação.

Ecosistema/Local	Período	Estação	Fluxo(mgN ₂ O m ⁻² dia ⁻¹)
Escala Local			
PF Porto Velho, RO ³	1992-1999	Chuv;Seca	(1,5 ± 0,4); (2,3 ± 0,4)
PF Jamari, RO ³	1992-1999	Chuv;Seca	(3,4 ± 1,0); (1,6 ± 0,4)
PF Cauculândia, RO ³	1992-1999	Chuv;Seca	(2,6 ± 0,4); (2,5 ± 0,4)
PF Novo Vida, RO ³	1992-1999	Chuv;Seca	(1,9 ± 0,4); (1,3 ± 0,3)
PF Ouro Preto, RO ³	1992-1999	Chuv;Seca	(4,1 ± 1,8); (1,8 ± 0,2)
PF Manaus, AM ⁴	1992-1999	Anual	0,4
PF Flona, PA ^{5a}	2001-2002	Anual	1,3 ± 0,2
PF Flona, PA ^{5b}	2001-2002	Anual	2,2 ± 0,9
PF Flona, PA ^{5c}	2000-2002	Chuv;Seca	4 ± 2; 1 ± 0,5
PF Santarém, PA ⁶	1999/2000	Anual	2,9 – 4,1
PF Nova Vida, RO ⁷	2001	Anual	4,0 ± 0,8
YP RO ⁴	1992-1999	Anual	2,7 – 4,3
YP Nova Vida, RO ⁷	2001	Anual	0,2 ± 0,1
OP RO ⁴	1992-1999	Anual	0,1 – 0,3
TA Nova Vida, RO ⁷	2001	Anual	0,6 ± 0,3

¹Hirsch et al., 2006, media dos cenários A,B,C,D,G; S, Total das Américas derivado da escala tropical e total da América do Sul para os fluxos da GEIA; ²Este trabalho; ³Neil et al., 2005; ⁴Coolman, 1994; ⁵Davidson et al., 2004 ^atratamento de exclusão, ^bcontrole, estações seca e chuvosa do tratamento de controle (incertezas representam variabilidade interanual); ⁶Wick et al., 2005; ⁷Do Carmo et al., 2007; ⁸Stehfest e Müller, 2004, PF = Floresta Primária; YP = Pastagem Nova; OP = Pastagem Antiga; TA = Área com Tratamento,

Adicionalmente, os fluxos de N₂O calculados neste trabalho, em escala regional, apresentaram similar sazonalidade em relação aos fluxos de escala local, O estudo de Davidson et al, (2004), em particular, apresenta uma forte relação entre o fluxo de N₂O e a umidade na Flona Tapajós. Neil et al, (2005) estudaram diferentes florestas em RO, e embora quatro das seis florestas primárias estudadas apresentaram maior fluxo de N₂O na estação chuvosa, duas florestas apresentaram fluxo de N₂O igual (Cacaulândia) ou maior (Porto Velho) na estação seca comparadas com a estação chuvosa, concordando com os resultados obtidos neste trabalho pelo Método de Integração de Coluna.

O fato de alguns estudos em escala local terem apresentado maiores valores de fluxo de N_2O durante a estação seca, poderia sustentar as observações deste trabalho de maior fluxo de N_2O durante a seca que podem ou não estarem relacionadas com a queima da biomassa.

Comparando as estimativas regionais calculadas com base nos dados da Flona Tapajós e da Rebio Cuieiras com os fluxos estimados em escala global, observa-se que os fluxos em escala regional foram maiores que as estimativas “*bottom-up*” da escala global fornecida pela GEIA, mas similar às estimativas “*top-down*” de Hirsch et al. (2006). Estes últimos utilizaram os dados de N_2O atmosférico da camada limite marinha para otimizar os fluxos calculados pelo GEIA utilizando modelos de inversão. A correspondência das estimativas dos fluxos regionais de N_2O com as estimativas dos fluxos globais de N_2O confirma a importância da Amazônia no balanço global de N_2O .

5.9 Estudo de Representatividade Regional dos dados obtidos

Os resultados de fluxos obtidos foram interpretados como representativos de escala regional, correspondendo a uma área de cerca de 10^5 a 10^6 km² entre a costa e os locais amostrados. Foi realizado um teste de sensibilidade para avaliar a influência das concentrações a baixas altitudes no cálculo do fluxo. Este teste consistiu em comparar a integração do fluxo começando nas altitudes de 300 m, 600 m e 1000 m até 4270m de altitude. A última altitude escolhida para iniciar a integração representa a altitude próxima à CLC. A variação entre os valores dos fluxos removendo distintos pontos da parte inferior do perfil foi menor que 5% para todos os casos, o que sugere que a influência local é baixa neste método de cálculo de fluxo e que a maior influência é regional nos fluxos de N_2O calculados.

6 Conclusões

As regiões entre a costa e a Flona Tapajós e a costa e a Rebio Cuieiras atuaram como fonte de óxido nitroso durante o período estudado. Os fluxos de N_2O , calculados pelo Método de Integração de Coluna, apresentaram comportamento semelhante ao observado nas razões de mistura. A região entre a costa e a Flona Tapajós apresentou um fluxo médio anual de N_2O de $1,8 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$, que foi semelhante ao fluxo observado na região entre a costa e a Rebio Cuieiras, que apresentou média anual de $1,9 \pm 0,7 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$. Os fluxos de N_2O calculados apresentaram coerência com a literatura e apresentaram representatividade regional no estudo realizado.

No percurso que as massas de ar realizam até chegarem à Flona Tapajós existem mais áreas impactadas devido a atividades antrópicas do que no percurso realizado até à Rebio Cuieiras. As massas de ar que chegam à Flona Tapajós recebem mais influência do ar proveniente de ASC, enquanto que as massas de ar que chegam à Rebio Cuieiras recebem maior influência do ar proveniente de RPB.

A partir de 2004, a Flona Tapajós apresenta maior razão de mistura de N_2O em relação aos anos anteriores, onde uma das possíveis explicações o aumento da N fertilização nas áreas agriculturáveis. A Rebio Cuieiras apresentou contribuição positiva durante todo o período estudado. A região entre a costa e a Flona Tapajós apresentou sazonalidade mais acentuada que a região entre a costa e a Rebio Cuieiras, corroborando para a hipótese de influência positiva no fluxo do N_2O por N fertilização, a partir de 2004, uma vez que esta região apresenta mais áreas com agricultura e pecuária, além de outras fontes devido a estas atividades antrópicas.

Os fluxos de N_2O calculados pelo Modelo de Inversão - FLEXPART apresentaram significativa sazonalidade para a região entre a costa e a Flona Tapajós, com fluxo médio anual de $0,8 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$ entre 2004 e 2008. Entretanto, a região entre a costa e a Rebio Cuieiras apresentou pouca sazonalidade e média anual de $2,3 \pm 0,9 \text{ mgN}_2\text{Om}^{-2}\text{dia}^{-1}$ entre 2005 e 2007, valor maior que o da Flona Tapajós.

Comparando com o Método de Integração de Coluna, o Modelo de Inversão - FLEXPART não apresentou valores coerentes com o primeiro método, principalmente durante a estação seca na região entre a costa e a Flona Tapajós. O Método de Integração de Coluna apresentou resultados coerentes com os dos perfis amostrados durante a estação seca, que indicavam comportamento de fonte de N_2O . Concluiu-se que o Modelo de Inversão - Flexpart não está representando atividades antrópicas na região Amazônica pois representou melhor uma área não impactada (Rebio Cuieiras). Estudos de condições de fronteira de diferentes fontes de dados de entrada para os dados meteorológico com diferentes resoluções e para os fluxos iniciais poderiam tornar o Modelo de Inversão mais coerente com os perfis.

A região menos impactada (entre a costa e a Rebio Cuieiras) emitiu quantidade semelhante de N_2O à região impactada (entre a costa e a Flona Tapajós) no período da estação chuvosa indicando que os processos naturais foram mais favorecidos uma vez que, mesmo adicionando-se fertilizantes nitrogenados, a região impactada não apresentou aumento significativo em relação à área preservada. Entretanto, os processos de emissão durante a estação seca superaram os naturais. Uma possível fonte adicional de emissão para a estação seca na região entre a costa e a Flona Tapajós é a queima de biomassa, onde 32% dos perfis de N_2O amostrados durante a estação seca nesta região apresentaram correlação significativa com os perfis de CO, traçador de queima de biomassa. A taxa média CO: N_2O para os 38 perfis amostrados durante a estação seca para a região entre a costa e a Flona Tapajós foi de $82,4 \pm 69,4$ mol CO:mol N_2O . Num exercício de estimativa de emissão de N_2O global por queima de biomassa encontrou-se o valor de $7,3 \text{ TgN}_2\text{O ano}^{-1}$, enquanto que o IPCC (2007) estimou uma emissão de $2,2 \text{ TgN}_2\text{O ano}^{-1}$, com base nos dados de fluxo de N_2O de 1990, os quais não consideram atividades de N fertilização para a Amazônia.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

A seguir estão apresentadas algumas sugestões para continuidade do estudo de N_2O nestas regiões na bacia Amazônica.

- Estudar outros fatores que contribuem para a diferença de valor nos fluxos de N_2O entre os dois métodos de cálculos de fluxo utilizados: Método de Integração de Coluna e Modelo de Inversão - FLEXPART.
- Estudar os tipos de solo existentes entre a costa e as florestas, identificando o tipo de atividade realizada e a facilidade de emissão de N_2O .
- Estudar mais detalhadamente a relação entre a queima de biomassa com a emissão de N_2O considerando:
 - A emissão de N_2O pela queima pode ser proveniente de específicos tipos de biomassa, como por exemplo queima de grama e floresta;
 - Possibilidade de outras emissões nesta estação além da queima de biomassa;
 - Outros processos provenientes das queimadas podem influenciar a emissão de N_2O pelos processos do solo, como por exemplo, umidade da vegetação, etc.;
 - A localização dos focos de queimada, idade da pluma, etc.
- Novos métodos de cálculo da concentração de entrada no continente e verificar a influência no fluxo e comparar com amostragens na costa.
- Estudar efeitos biológicos de emissão de N_2O em diferentes florestas e ecossistemas entre as regiões com pluviometria local além das atividades agrícolas.
- Aumentar o número de florestas estudadas em outras regiões da bacia Amazônica para ter uma melhor representatividade do papel da Amazônia Brasileira como emissor ou sumidouro de N_2O .

8 Referências Bibliográficas

ACHARD, F.; EVA, H.D.; STIBIG, H.J.; MAYAUX, P.; GALLEGOS, J.; RICHARDS, T. e MALIINGREAU, J.P. Determination of deforestation rates of the world's humid tropical forests. **Science**, 297: 999–1002, 2002.

AHRENS, C. D. **Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere**. 3.ed. Brooks/Cole Thomson Learning, Canadá, 2000.

ALENCAR, A., NEPSTAD, D.C.; MCGRATH, D.; MOUTINHO, P.; PACHECO, P.; Carmen Vera DIAZ, C.V.; SOARES FILHO, B. Desmatamento na Amazônia: indo além da “emergência crônica”. Belém, Brazil. Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia. 2004

ANDREAE M.O.; ALMEIDA, S.S.; ARTAXO P.; et al. Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases and aerosols in Amazonia: the LBA-EUSTACH experiments. **Journal of Geophysical Research**, 107, 8066-8091, 2002.

ANDREAE, M.O; MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, **Global Biogeochem. Cy.**, v.15 (4), p.955–966, 2001.

ARAGÃO, L.E.O.C.; MALHI, Y.; ROMAN-CUESTA, R.M.; SAATCHI, S.; ANDERSON, L.O. e SHIMABUKURO, Y.E. Spatial patterns and fire response of recent Amazonian droughts. **Geophysical Research Letters**, 34, L07701, 2007.

ARAGÃO, L.E.O.C.; YADVINDERM M.; BARBIER, N.; LIMA, A.; SHIMABUKURO, Y.; ANDERSON, L.; SAATCHI, S. Interactions between rainfall, deforestation and fires during recent years in the Brazilian Amazonia. **Philosophical transactions of the Royal Society B**, 363, 1779-1785, 2008.

ARAÚJO, A.C.; NOBRE, A.D.; KRUIJT, B. Comparative measurements of carbon dioxide fluxes from two nearby towers in a central Amazonian rainforest: the Manaus LBA site. **Journal of Geophysical Research**, 107, 80-90, 2002.

AREMBEPE, Site Oficial: <http://www.arembepe.com>, 2009.

ASCENSION, Official site: <http://www.ascension-island.gov.ac>, 2009.

ASNER, G.P.; BUSTAMANTE, M.M.C.; TOWNSEND, A.R. Scale dependence of biophysical structure in deforested areas bordering the Tapajós National Forest, Central Amazon. In: **Remote Sensing of Environment**, 87, 507-520, 2003.

ATLAS, R.M. e BARTHA, R. **Microbial Ecology**, 3ª Ed. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. California, USA, 1993.

AULAK, M.S.; DORAN, J.W. e MOSIER, A.R. Soil denitrification – significance, measurement and effects of management. In: **Advances in Soil Sicens**, Stewart, B.A. (ed.), 1-57, Springer, New York, 1992.

BACHA, C.J.C; RODRIGUEZ, L.C.E. Profitability and social impacts of reduced impact logging in the Tapajós National Forest, Brazil – A case study. **Ecological Economics**, 63, 70-77, 2006.

BAIRD, C.; RECIO, M.A.L. (trad.); CARRERA, L.C.M. (trad.). **Química Ambiental**. 2.ed. Bookman, São Paulo, 2004.

BALA, G.; CALDEIRA, K.; WICKETT, M.; PHILLIPS, T.J.; LOBELL, D.B., et al. Combined climate and carbon-cycle effects of large-scale deforestation. **Proc Natl Acad Sci USA**, 104, 6550–6555, 2007

BARBADOS, Official site: <http://www.barbados.org>, 2009.

BARRETO, P.; ARIMA, E. e BRITO, M. Cattle ranching and challenges for environmental conservation in the Amazon. *IMAZON, State of the Amazon*, 5, 2006a.

BARRETO, P.; SOUZA JR, C.M.; NOGUERÓN, R.; ANDERSON, A. e SALOMÃO, R. Human pressure on the Brazilian Amazon forests. In *World Resources Institute Report*, 2006b

BORCHERT, R. Responses of tropical trees to rainfall seasonality and its long-term changes, *Climatic Change*, 39, 381–393, 1998.

BOUWMAN, A.F.; VAN DER HOEK, K.W. e OLIVIER, J.G.J. Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research*, 100, 2785-2800, 1995.

BRADSHAW, C.J.A.; SODHI, N.S.; PEH, K.S.H. e Brook, B.W.; Global evidence that deforestation amplifies flood risk and severity in the developing world. *Global Change Biology* 13(11), 2379–2395, 2007.

BRANDÃO JR, A.O.; SOUZA JR, C.M.; RIBEIRO, J.G.F. e SALES, M.H.R. Desmatamento e estradas não-oficiais da Amazônia. Anais *XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, 2357–2364, 2007.

BRANDÃO JR., A. e SOUZA JR., C. Desmatamento nos Assentamentos de Reforma Agrária na Amazônia. *IMAZON, O estado do Amazonas*, 7, 2006.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO J.J.; TYNDALL, G.S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, 1999.

BREMNER, J.M. e SHAW, K. Denitrification in Soil. II. Factors affecting denitrification. *Journal of Agricultural Science*, 51, 40-52, 1958.

BREMNER, J.M.; BLACKMAN, A.M. *Mechanisms of nitrous oxide production in soils, In: Biochemistry of Ancient and Modern Environment* (eds. Trudinger, P.A.; Walter, M.R.; Ralph, R.J.), 1ª ed. Australian Academy of Science, Canberra, 1980.

BROWN, J.C.; KOEPPE, M.; COLES, B. e PRICE, K.P. Soybean production and conversion of tropical forest in the Brazilian Amazon: the case of Vilhena, Rondônia. *Ambio*, 34(6), 462–469, 2005.

BRUIJNZEEL, L.A. Hydrological functions of tropical forests: not seeing the soil for the trees? *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 104, 185–228, 2004.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: *Fertilidade do solo*. Novais, R.F.; Alvarez V.V.H.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. (eds). Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 375-470, 2007.

CARDOSO, M.; NOBRE, C.; SAMPAIO, G.; HIROTA, M.; VALERIANO, D.; CÂMARA, G. Long-term potential for tropical-forest degradation due to deforestation and fires in the Brazilian Amazon. *Biologia*, 64 (3), 433-437, 2009.

CATTANNIO, J.H.; DAVIDSON, E.A.; NEPSTAD, D.C. Unexpected results of a pilot throughfall exclusion experiment on soil emissions of CO₂, CH₄, N₂O, and NO in Eastern Amazonia, *Biol. Fert. Soils*, v. 36, p. 102–108, 2002.

CAVIGELLI, M.A.; ROBERTSON, G.P. Role of denitrifier diversity in rates of nitrous oxide consumption in a terrestrial ecosystem, *Soil Biological Biochemistry*, 15, 531-536, 2001.

CHAPUIS-LARDY, L.; WRAGE, N.; METAY, A.; CHOTTES, J.-L.; BERNOUXS, M. Soils, a sink for N₂O? A review, **Global Change Biology**, 13, 1-17, 2007.

CHOU, W.W.; WOFSY, S.C.; HARRISS, R.C.; LIN, J.C.; GERBIG, C. e SACHSE, G.W. Net Fluxes of CO₂ in Amazonia Derived from Aircraft Observations. **Journal of Geophysical Research**, 107 (D22), 4614, 2002.

CICERONE, R.J. Changes in stratospheric ozone. **Science**, 237, 35-42, 1987.

CONWAY, T.J.; TANS, P.P.; WATERMAN, L.S.; THONING, K.W.; KITZIS, D.R.; MASARIE, K.A.; ZHANG, N. Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory global air sampling network. **Journal of Geophysical Research**, 99, 22831-22855, 1994.

COOLMAN, R.M.: **Nitrous Oxide Emissions from Amazonian Ecosystems**. 1994. Tese (Doutorado) - North Carolina State University, North Carolina.

D'AMELIO, M.T.S. **Estudo de Gases de Efeito Estufa na Amazônia**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

D'AMELIO, M.T.S.; GATTI, L.V.; MILLER, J.B. e TANS, P. Regional N₂O Fluxes in Amazonia Derived from Aircraft Vertical Profiles. **Atmos Chem Phys**, 9, 8785-8797, 2009

DAVIDSON E.A.; ISHIDA, F.Y.; NEPSTAD, D.C. Effects of an experimental drought on soil emissions of carbon dioxide, methane, nitrous oxide, and nitric oxide in a moist tropical Forest. **Global Change Biology**, 10, 718-730, 2004.

DEL GROSSO, S.J.; MOSIERA, A.R.; PARTON, W.J.; OJIMA, D.S. DAYCENT model analysis of past and contemporary soil N₂O and net greenhouse gas flux for major crops in the USA, **Soil Till. Research**, 83, 9-24, 2005.

DENMAN, K.L.; BRASSEUR, G.; CHIDTHAISONG, A.; CIAIS, P.; COX, P.M.; et al. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. In **Climate Change 2007: The Physical Science Basis**. Contrib. Work. Group I Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Change, IVth, ed. S Solomon, D Qin, M Manning, Z Chen, M Marquis, et al. Cambridge: Cambridge Univ Press, 2007.

DO CARMO, J.B.; ANDRADE, C.A.; CERRI, C.C.; PICCOLO, M.C. Nitrogen availability and N₂O fluxes from pasture soil after herbicide application, **R. Bras. Ci. Solo**, v.29, p.735-746, 2005.

DO CARMO, J.B.; PICCOLO, M.C.; ANDRADE, C.A.; CERRI, C.E.P.; FEIGL, B.J.; NETO, E.S.; CERRI, C.C. Short-term changes in nitrogen availability, gas fluxes (CO₂, NO, N₂O) and microbial biomass after tillage during pasture re-establishment in Rondônia, Brazil. **Soil & Tillage Research**, 96, 250-259, 2007.

DONOSO, L.; SANTANA, R.; SANHUEZA, E. Seasonal variation of N₂O fluxes at a tropical savannah site: soil consumption of N₂O during the dry season, **Geophys. Res. Lett.**, v.20(13), p.1379-1382, 1993.

DRAXLER, R.R.; ROLPH, G.D. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.

ECKHARDT, S.; BREIVIK, K.; LI, Y.F.; MAN, S. e STOHL, A. Source regions of some persistent organic pollutants measured in the atmosphere at Birkenes, Norway. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 9, 6597-6610, 2009.

ECKHARDT, S.; PRATA, J.A.; SEIBERT, P.; STEBEL, K. e A. STOHL. Estimation of the vertical profile of sulfur dioxide injection into the atmosphere by a volcanic eruption using satellite column measurements and inverse transport modeling. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 8, 3881–3897, 2008

ECMWF. **User Guide to ECMWF Products** 2.1. Meteorological Bulletin M3.2. Reading, UK, 1995.

ELTAHIR, E.A.B. e BRAS, R.L. Sensitivity of regional climate to deforestation in the Amazon basin. **Adv Water Resour**, 17, 101–115, 1994.

EWERS, R.M.; LAURANCE, W.F. e SOUZA JR., C.M. Temporal fluctuations in Amazonian deforestation rates. **Environmental Conservation**, 35(4), 303-310, 2008.

FEARNSIDE, P.M. **A Floresta Amazônica nas Mudanças Globais**. Manaus, INPA, 2003.

FERRAZ, S.F.D., VETTORAZZI, C.A., THEOBALD, D.M. & BALLESTER, M.V.R. (2005) Landscape dynamics of Amazonian deforestation between 1984 and 2002 in central Rondônia, Brazil: assessment and future scenarios. **Forest Ecology and Management** 204: 67–83, 2005.

FIRESTONE, M.K. e TIEDJE, J.M. Temporal change in nitrous oxide and dinitrogen following onset of anaerobiosis. **Applied Environmental Microbiology**, 38, 673-679, 1979.

FLÜCKIGER, J.; MONNIN, E.; STAUFFER, B.; SCHWANDER, J.; STOCKER, T.F.: High-resolution Hlocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂, **Global Biogeochemical Cycle**, 16 (1), 1010, 2002

FOLEY, J.A.; ASNER, G.P.; COSTA, M.H.; COE, M.T.; DEFRIES, R.; GIBBS, H.K.; HOWARD, E.A.; OLSON, S.; PATZ, J.; RAMANKUTTY, N. e SNYDER, P. Amazonia revealed: forest degradation and loss of ecosystem goods and services in the Amazon Basin. **Frontiers in Ecology and the Environment**, 5(1), 25–32, 2007.

GARCIA-MONTIEL, D.; STEUDLER, P.A.; PICCOLO, M.C.; NEILL, C.; MELILLO, J.; CERRI, C.C. Nitrogen oxide emissions following wetting of dry soils in forest pastures in Rondônia, Brazil, **Biogeochem. J.**, v. 64, p.319-336, 2003.

GERBIG, C.; LIN, J.C.; WOFSY, S.C.; DAUBE, B.C.; ANDREWS, A.E.; STEPHENS, B.B.; BAKWIN, P.S.; GRAINGER C.A. Toward constraining regional-scale fluxes of CO₂ with atmospheric observations over a continent: 2. Analysis of COBRA data using a receptor-oriented framework, **J. Geophys. Res.**, v.108, D24, doi:10.1029/2003JD003770, 2004.

GLATZEL, S.; STAHR, K. Methane and nitrous oxide exchange in differently fertilized grassland in southern Germany, **Plant Soil**, v.231, 2001.

GRANIER, C.; ARTAXO, P. e REEVES, C.E. (Eds). Emissions of Atmospheric Trace Compounds. In: **Advances in Global Change Research**, 18, Kluwer Academic Publishers, 2004.

HANSEN, J.; NAZARENKO, L.; RUEDY, R.; SATO, M.; WILLES, J.; GENIO, A.D.; KOCH, D.; LACIS, A. Earth's Energy Imbalance: Confirmation and Implications, **Science**, 308, 1431-1435, 2005.

HIRSCH, A.I.; MICHALAK, A.M.; BRUHWILER, L.M.; PETERS, W.; DLUGOKENCKY, E.J.; TANS, P.P. Inverse modeling estimates of the global nitrous oxide flux from 1998-2001, **Global Biogeochemical Cycle**, 20, GB1008, doi: 10.1029/2004GB002443, 2006.

HOFMANN, D. J.; BUTLER, J.H.; DLUGOKENCKY, E.J.; ELKINS, J.W.; MASARIE, K.; MONTZKA, S.A.; TANS, P. The role of carbon dioxide in climate forcing from 1979 to 2004: introduction of the Annual Greenhouse Gas Index, **Tellus**, 58(5), 614-619, 2006.

HOUGHTON, J.T., ET AL., **Climate Change 1995**, Cambridge Univ. Press, New York, 1996.

HUANG, J.; GOLOMBEK, A.; PRINN, R.; WEISS, R.; FRASER, P.; SIMMONDS, P.; DLUGOKENCKY, E. J.; et al. Estimation of regional emissions of nitrous oxide from 1997 to 2005 using multinetwork measurements, a chemical transport model, and an inverse method, **Journal of Geophysical Research**, 113, D17313, 2008.

HUANG, Y.; ZOU, J.; ZHENG, X.; WANG, Y.; XU, X.: Nitrous oxide emissions as influenced by anebdmnt of plant residues with different C:N ratios, **Soil Biol. Biochem.**, 36, 973-981, 2004.

HYSPLIT web - <http://www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html> (acessado em 19/08/2009).

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) - www.ibge.gov.br (acessado em maio de 2010)

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) - www.cepetc.inpe.br Acesso em fevereiro de 2009.

IPCC 1996 - Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate change 1995: **The Science of Climate Change** – eds. Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Callander, B.A, Harris, N., Kattenberg, A., e Maskell, K., Cambridge University Press, Cambridge, 1996.

IPCC 2001 - Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2001: **The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** – eds. Houghton, J.T. et al., 881 pp., Cambridge Univ. Press, New York, 2001.

IPCC 2007 - Intergovernmental Panel on Climate Change – Climate change 2007: **The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of Intergovernmental Panel on Climate Change** – eds. Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M.M.B., Miller Jr, H.L. and Chen, Z. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

JIPP, P.H.; NEPSTAD, D.C.; CASSEL, D.K.; DE CARVALHO, C.R. Deep soil moisture storage and transpiration in forests and pastures of seasonally-dry Amazonia, **Climatic Change**, 39, 395-412, 1998.

KAIMOWITZ, D.; MERTENS, B.; WUNDER, S. e PACHECO, P. Hamburger connection fuels Amazon destruction. **Centre for International Forestry Research**, Bogor, Indonesia, 2004.

KELLER, M.; VELDEKAMP, E.; WEITZ, A.M.; REINERS, W.A. Pasture age effects on soil-atmosphere trace gas exchange in a deforested area of Costa Rica, **Nature**, 365, 244-246, 1993.

KIESE, R.; HEWETT, B.; GRAHAM, A. Seasonal variability of N₂O emissions and CH₄ uptake by tropical rainforest soils of Queensland, Australia. **Global Geochemical Cycles**, 17, 1043, doi: 10.1029/2002GB002014, 2003.

KINNEY, C.A.; MOISER, A.R.; FERRER, I.; FURLONG, E.T.; MANDERNACK, K.W. Effects of the herbicides prosulfuron and metolachlor on fluxes of CO₂, N₂O and CH₄ in a fertilized Colorado grassland soil. **Journal of Geophysical Research**, 109, D05304, 2004.

KNOWLES, R. Denitrification, **Microbiol. Mol. Biol. R.**, v.46, p.43–70, 1982.

KNOWLES, R. Denitrification. In: **Terrestrial Nitrogen Cycles**. Processes, Ecosystem Strategies and Management Impacts. Clark, F.E. e Roswell, T. (eds). Ecol Bull, 33, 315-329, Stockholm, 1981.

KROEZE, C.; MOSIER, A.; NOUWMAN, L. Closing the global N₂O budget: A retrospective analysis 1500-1994. **Global Biogeochemical Cycles**, 13(1), 1-9, 1999.

LANGENFELDS, R.L.; FRANCEY, R.J.; PAK, B.C.; STEELE, L.P.; LLOYD, J.; TRUDINGER, C.M.; ALLISON C.E. Interannual growth rate variations of atmospheric CO₂ and its delta C-13, H-2, CH₄, and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning, **Global Biogeochem. Cy.**, v.16(3), p.1048, 2002.

LAURANCE, W.F. Switch to corn promotes Amazon deforestation. **Science**, 318, 1721, 2007.

LAURANCE, W.F.; ALBERNAZ, A.K.M. e DA COSTA, C. Is deforestation accelerating in the Brazilian Amazon? **Environmental Conservation**, 28(4), 305–311, 2001.

LAURANCE, W.F.; ALBERNAZ, A.K.M.; SCHROTH, G.; FEARNSIDE, P.M.; BERGEN, S.; VENTICINQUE, E.M. e DA COSTA, C. Predictors of deforestation in the Brazilian Amazon. **Journal of Biogeography**, 29, 737–748, 2002.

LBA-2 **Plano Científico LBA2** - Programa de Pesquisas sobre Interações Biosfera-Atmosfera na Amazônia, 2007. Disponível em http://lba.inpa.gov.br/lba/?p=plano_cientifico_LBA2_vf2_1&t=1. Acesso em agosto de 2009.

LENZI, E.; FAVERO, L.O.B. Introdução à Química da Atmosfera: Ciência, vida e sobrevivência. Rio de Janeiro, LTC, 2009.

LEOPOLDO, P.R.; FRANKEN, W.; SALATI, E. et al. Towards a water balance in the central Amazonian region. **Experientia**, 43, 222-233, 1987.

LUIZÃO, R.C.C.; LUIZÃO, F.J.; PAIVA, R.Q.; MONTEIRO, T.F.; SOUSA, L.S.; KRUIJT, B. Variation of carbon and nitrogen cycling processes along a topographic gradient in a central Amazonian forest. **Global Change Biology**, 10, 592-600, 2004.

MAGGIOTTO, S.R.; WEBB, J.A.; WAGGNER-RIDDLE, C.; THURTELL, G.W. Nitrous and nitrogen oxide emissions from turfgrass receiving different forms of nitrogen fertilizer, **J. Environ. Qual.**, 29, 621-630, 2000.

MAGGIOTTO, S.R.; WEBB, J.A.; WAGGNER-RIDDLE, C.; THURTELL, G.W. Nitrous and nitrogen oxide emissions from turfgrass receiving different forms of nitrogen fertilizer, **J. Environ. Qual.**, v.29, p.621-630, 2000.

MALHI, Y.; NOBRE, A.D.; GRACE, J. et al. Carbon dioxide transfer over Central Amazonian rain forest. **Journal of Geophysical Research – Atmospheres**, 103, 31593-31612, 1998.

MALHI, Y. e PHILLIPS, O. **Tropical forests and global atmospheric change**. Oxford University Press, New York, USA. 2005.

MARCELINO, R. Inibidor de Nitrificação em Fertilizantes Nitrogenados e Rendimento de Milho. **Dissertação**. Instituto Agrônomo, Campinas, 2009.

MARENGO, J.A. Interannual variability of surface climate in the Amazon basin. **Int. J. Clim.**, 12, 8, 853-863, 1992.

MATTHEWS, E.; PAYNE, R.; ROHWEDER, M. e MURRAY, S. **Pilot Analysis of Global Ecosystems: Forest Ecosystems**. Washington, DC, USA: World Resources Institute, 2000.

MELILLO, J.; STEUDLER, P.A.; FEIGL, B.J.; NEILL, C.; GARCIA-MONTIEL, D.C.; PICCOLO, M.C.; CERRI, C.C.; TIAN, H. Nitrous oxide emissions from forest and pastures of various ages in the Brazilian Amazon, **Journal of Geophysical Research**, 106, 34179-34188, 2001.

MIKALOFF FLETCHER, S.E.; TANS, P.P.; BRUHWILER, L.M.; MILLER, J.B. e HEIMANN, M.. CH₄ sources estimated from atmospheric observations of CH₄ and its C-13/C-12 isotopic ratios. **Global Biogeochemical Cycles**, 18, 2004.

Millennium Ecosystem Assessment Ecosystems and Human Well-Being: Biodiversity Synthesis, Washington, DC, USA: World Resources Institute, 86, 2005.

MILLER, J.B.; GATTI, L.V.; D'AMELIO, M.T.S. et al. Airborne measurements indicate large methane emissions from the eastern Amazon basin, **J. Geophys. Res.**, v.34 (10), L10809, doi: 10.1029/2006GL 029213, 2007.

MIRANDA, E. E. de; COUTINHO, A. C. (Coord.). **Brasil Visto do Espaço**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2004. Disponível em: <<http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br>>. Acesso em: 19 ago. 2009.

MIROLD, D.D. Microbial nitrogen transformations. In: **Principles and Applications of soil microbiology**. Sylvia, D.M.; Fuhrmann, j.j.; Hartel, P.G.; Zuberer, D.A. (eds). Upper Saddle River, Prentice Hall, 259-294, 1998.

MOSIER, A.; KROEZE, C.; NEVISON, C.; OENEMA, O.; SEITZINGER, S.; VAN CLEEMPUT, O. Closing the global N₂O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle - OECD/IPCC/IEA phase II development of IPCC guidelines for national greenhouse gas inventory methodology. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 52, 225-248, 1998.

NEFTTEL, A.; BLATTER, A.; SCHIMID, M.; et al. An experimental determination of the scale length of N₂O in the soil of grass-land, **Journal of Geophysical Research**, v.105, p.12095-12103, 2000.

NEILL, C., STEUDLER, P.A., GARCIA-MONTIEL, D.C., MELILLO, J.M., FEIGL, B.J., PICCOLO, M.C. AND CERRI, C.C. Rates and controls of nitrous oxide and nitric oxide emissions following conversion of forest to pasture in Rondônia, **Nutr. Cycl. Agroecosys.**, 71, 1–15, 2005.

NEPSTAD, D.C.; MOUNTINHI, P.R.dS.; DIAS-FILHO, M.B. et al. The effects of rainfall exclusion on canopy processes and biogeochemistry of an Amazon forest. **Journal of Geophysical Research**, 107, 8085, 2002.

NEPSTAD, D.C., STICKLER, C.M. e ALMEIDA, O.T. Globalization of the Amazon soy and beef industries: opportunities for conservation. **Conservation Biology**, 20(6), 1595–1603, 2006.

Nobre, 2000 apresentacao LBA

NOMMIK, H. Investigation on denitrification in soil. **Acta Agr. Scand.**, 6, 195-228, 1956.

OLIVER, J.G.J.; BOUWMAN, A.F.; BERDOWSKI, J.J.M.; VELDT, C.; BLOOS, J.P.J.; VISSCHEDIJK, A.H.J.; VAN DE MAAS, C.W.M.; ZANDWELD, P.Y.J. Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on per country basis as well as on 10 x 10, **Environ. Sci. Policy**, v.2, p.241-264, 1999.

OLIVER, J.G.J.; BOUWMAN, A.F.; VAN DER HOEK, K.W.; BERDOWSKI, J.J.M. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990. **Environmental Pollution**, 102(1), 135-148, 1998.

PASSIANOTO, C.C.; AHRENS, T.; FEIGL, B.J.; STEUDLER, P.A.; DO CARMO, J.B.; MELILO, J.M. Emissions of CO₂, N₂O, and NO in conventional and no-till management practices in Rondônia, Brazil, **Biol. Fertl Soils**, 38, 200-208, doi: 10.1007/s00374-003-0653-y, 2003.

PAYNE, W.J. The status of nitric oxide and nitrous oxide intermediates in denitrification.. In: **Denitrification, Nitrification and Atmospheric N₂O**. Delwiche, C.C. (ed), 85-103. Wiley, New York, 1981.

PEREZ, T.; TRUMBORE, S.E.; TYLER, S.C.; et al. Isotopic variability of N₂O emissions from tropical forest soils. **Global Biogeochemical Cycle**, 14: 525–535, 2000.

POSTGATE, J.R. **The Fundamentals of Nitrogen Fixation**. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1982.

POTH, M. e FOCHT, D.D. 15-N Kinetics analysis of N₂O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. **Applied and Environmental Microbiology**, 49, 1134-1141, 1985.

PRATHER, M.; EHHALT, D. **Atmospheric chemistry and greenhouse gases: Climate Change 2001: The Scientific Basis**, edited by J. T. Houghton et al., Cambridge University Press, New York, 239-287, 2001.

Prodes – Relatório Prodes 2008. www.inpe.br Acessado em agosto de 2009.

RIBERO, B.; VERÍSSIMO, A. e PEREIRA, K. Deforestation in protected areas in the Brazilian Amazon: the case of Rondonia. **IMAZON, State of the Amazon**, 6, 2005

RIZZO, L.V. Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis, e a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da Amazônia. **Tese**. Universidade de São Paulo, 2006.

ROBERTSON, G.P.; PAUL, E.A.; HARWOOD, R.R. Greenhouse gases in intensive agriculture: Contributions of individual gases to the radiative forcing of the atmosphere, **Science**, 289, 1922-1925, 2000.

ROLPH, G.D. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. 2010.

ROLPH, G.D. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. 2003.

ROSENKRANZ, P.; BRÜGGEMANN, N.; PAPEN, H., et al. NO₂, NO and CH₄ exchange, and microbial N turnover a Mediterranean pine forest soil, **Biogeoscience Discussion**, 2, 121-123, 2005.

RYDEN, J.C. N₂O exchange between a grassland soil and the atmosphere, **Nature**, 292, 235-237, 1981.

SCATENA, F.N.; WALKER, R.T.; HOMMA, A.K.O.; HOMMA, A.K.O.; DE CONTO, A.J.; FERREIRA, C.A.P.; CARVALHO, R.A.; DA ROCHA, A.C.P.N.; DOS SANTOS, A.I.M. e DE OLIVEIRA, P.M. Cropping and fallowing sequences of small farms in the “terra firme” landscape of the Brazilian Amazon: A case study from Santarém, Pará. **Ecological Economics**, 18, 29–40, 1996.

SCHEEHLE, E.A.; IRVING, W.N.; KRUGER, D. Global anthropogenic methane emission. In: **Non-CO₂ Greenhouse Gases**. Van Ham, J., Baede, A.P., Guicherit, R., Williams-Jacobse, J. (eds). Millpress, Rotterdam, 257-262, 2005.

SCHINDLBACHER, A.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S.; BUTTERBACH-BAHL, K. Effects of soil moisture and temperature on NO, NO₂ and N₂O emissions from European forest soils. **Journal of Geophysical Research**, 109, D17302, 2004.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics**: From air pollution to climate change. "a Wiley-Interscience publication" – John Wiley & Sons, Inc., 1998.

SILVER, W. L.; NEFF, J.; MCGRODDY, M.; VELDKAMP, E.; KELLER, M. e COSME, R. Effects of soil texture and belowground carbon and nutrient storage in a lowland Amazonian Forest Ecosystem. **Ecosystems**, 3, 193–209, 2000

SMITH, K.A.; BALL, T.; CONEN, F., ET al. Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere interactions of soil physical factors and biological processes, Eur. **J. Soil Sci.**, 54, 779–791, 2003.

SPRENT, J.I. e SPRENT, P. **Nitrogen Fixing Organisms**: Pure and Applied Aspects. Chapman Hall, London, 1990.

STEHFEST, E.; MÜLLER, C. Simulation of N₂O emissions from a urine-affected pasture in New Zealand with the ecosystem model DayCent. **Journal of Geophysical Research**, 109, D03109, 2004.

STOHL, A. E.; SODEMANN, H. Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere. **Journal of Geophysical Research**, 115, D02305, 2010.

STOHL, A.; HITTEBERGER, M. e WOTAWA, G. Validation of the Lagrangian dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data. **Atmospheric Environmental**, 32, 4245–4264, 1998.

STOHL, A.; SEIBERT, P.; ARDUINI, J.; ECKHARDT, S.; FRASER, P.; GREALLY, B.R.; LUNDER, C.; MAIONE, M.; MÜHLE, J.; O'DOHERTY, S.; PRINN, R.G.; REIMANN, S.; SAITO, T.; SCHMIDBAUER, N.; SIMMONDS, P.G.; VOLLMER, M.K.; WEISS, R.F. e YOKOUCHI, Y. An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 9, 1597–1620, 2009.

THIEMENS, M.H.; TROGLER, W.C. Nylon production – an unknown source of atmospheric nitrous-oxide, **Science**, 251, 932-934, 1991.

Tom da Amazônia – Caderno do Professor. Fundação Roberto Marinho. Rio de Janeiro, 2005.

VAN DER WERF, G. R.; RANDERSON, J.T.; COLLATZ, G.J.; GIGLIO, L.; KASIBHATLA, P.S.; ARELLANO, JR.; A.F.; OLSEN, S.C.; KASISCHKE, E.S. Continental-Scale Partitioning of Fire Emissions During the 1997 to 2001 El Nino/La Nina Period, **Science**, 303(5654), 73-76, 2004.

VAN HAREN, J.L.M.; HANDLEY, L.L.; BIEL, K.Y.; KUDEYAROV, V.N.; MCLAIN, J.E.T.; MARTENS, D.A.; COLODNER, D.C. Drought-induced nitrous oxide flux dynamics in an enclosed tropical forest, **Global Change Biology**, 11, 1247–1257, 2005.

VERCHOT L.V.; DAVIDSON, E.A.; CATTANNIO, J.H.; et al. Land use and biogeochemical controls of nitrogen oxide emissions from soils in eastern Amazonia, **Global Biogeochemical Cycle**, 13, 31–46, 1999.

WALKER, N. on the diversity of nitrifiers in nature. In: **Microbiology**. Schlessinger, D. (ed.), American Society for Microbiology, Washington D.C., 346-347, 1978.

WAYNE, R.P. **Chemistry of Atmospheric**, 3^a ed. Oxford, 2000.

WERTH, D. e AVISSAR, R., The local and global effects of Amazon deforestation. **Journal of Geophysical Research**, 107 (D20), LBA 55-1 - 55-8, 2002.

WICK, B.; VELDKAMP, E.; DE MELLO, W.Z.; KELLER, M.; CRILL, P. Nitrous oxide fluxes and nitrogen cycling along a pasture chronosequence in Central Amazon, Brazil, **Biogeosciences**, 2, 175-187, 2005.

WILLIAMS, E. ROSENFELD, D.; MADDEN, N.; GERLACH, J.; GEARS, N.; ATKINSON, L.; DUNNEMANN, N.; FROSTROM, G.; ANTONIO, M. et al. Contrasting convective regimes over the Amazon: Implications for cloud electrification. **Journal of Geophysical Research**, 107, 50-1 – 50-19, 2002.

WMO Greenhouse Gas Bulletin 2008, 2009.

YAMULKI, S.; GOULDING, K.W.T.; WEBSTER, C.P.; HARISSON, R.M. Studies on NO and N₂O fluxes from a wheat field, **Atmos. Environ.**, v.29, p.1627-1635, 1995.