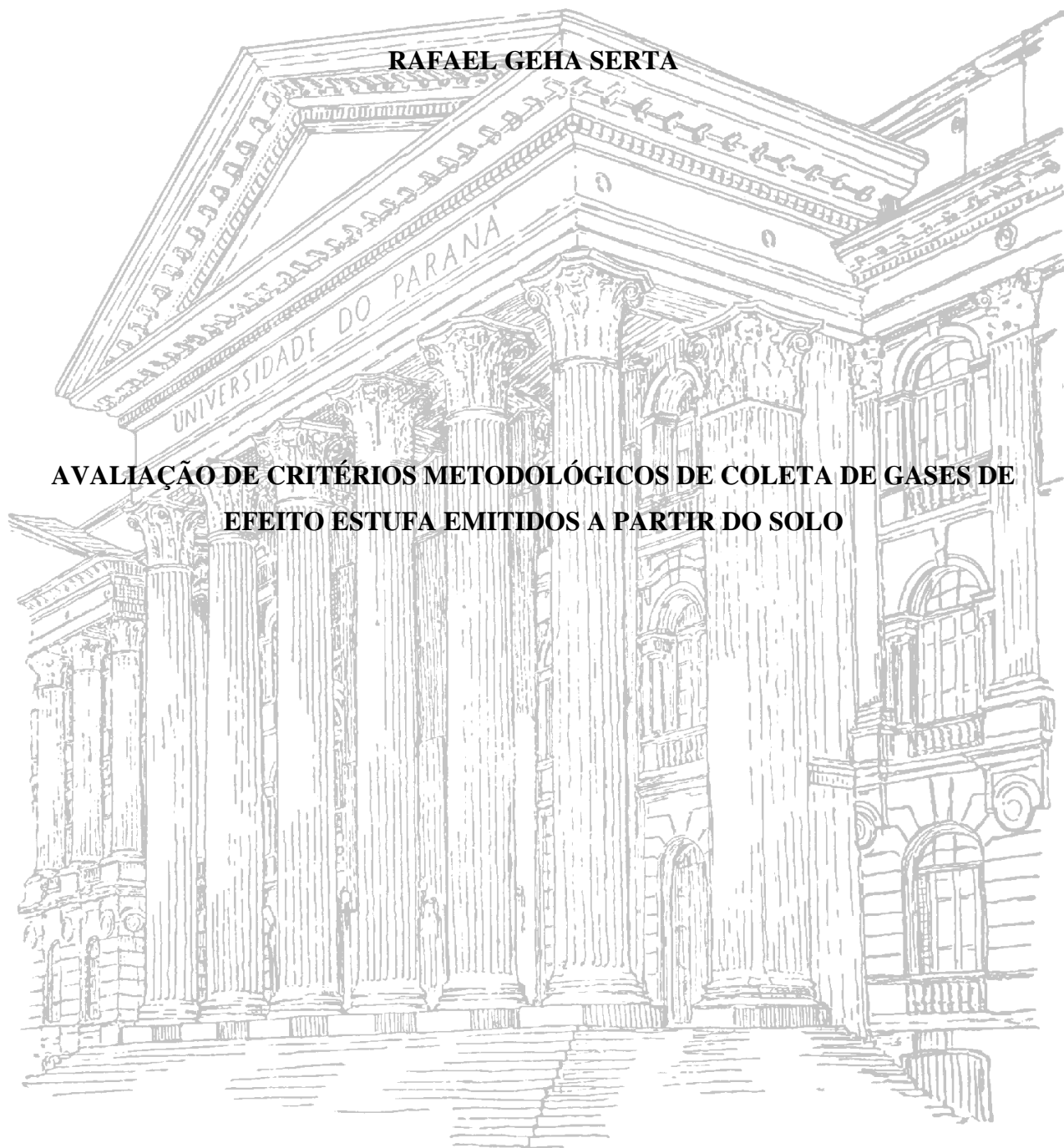


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**RAFAEL GEHA SERTA**

**AVALIAÇÃO DE CRITÉRIOS METODOLÓGICOS DE COLETA DE GASES DE  
EFEITO ESTUFA EMITIDOS A PARTIR DO SOLO**



**CURITIBA**

**2013**

**RAFAEL GEHA SERTA**

**AVALIAÇÃO DE CRITÉRIOS METODOLÓGICOS DE COLETA DE GASES DE  
EFEITO ESTUFA EMITIDOS A PARTIR DO SOLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Dieckow

Co-orientadora: Dra. Josiléia Acordi Zanatta  
(Embrapa Florestas)

**CURITIBA**

**2013**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO  
Mestrado e Doutorado



## PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **RAFAEL GEHA SERTA**, intitulada: “Avaliação de critérios metodológicos de coleta de gases de efeito estufa emitidos a partir do solo”, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição do candidato, emitem parecer pela “**APROVAÇÃO**” da referida Dissertação. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 28 de maio de 2013.

Prof. Dr. Jeferson Dieckow, Presidente

Dr<sup>a</sup>. Josiléia Acordi Zanatta, I<sup>a</sup>. Examinadora

Dr<sup>a</sup>. Akemi Kan, II<sup>a</sup>. Examinadora

Dedico este trabalho a Carolina Fagundes  
Caron (in memoriam) que me tornou em uma  
pessoa melhor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Carolina Fagundes Caron (in memoriam) que me fez feliz e me ensinou muito enquanto estivemos juntos, sempre me incentivou enquanto estive ao meu lado e foi minha principal motivação para continuar nos momentos difíceis, e de enfrentar os desafios da vida, mesmo nos dias de hoje. Gostaria que estivesse ao meu lado para ver a conclusão deste desafio, para o qual tanto me incentivou.

Agradeço a minha mãe, Solange, que sempre teve paciência comigo, em ouvir meus problemas, minhas reclamações e alegrias, sempre me apoiando e incentivando, posso dizer que é minha grande amiga.

Ao meu pai, Reinaldo, e minhas irmãs, Danielle e Bruna, por entenderem todo meu esforço e minha ausência.

Ao Jeferson Dieckow pela paciência e principalmente pela oportunidade em aprender muito com seu conhecimento e caráter.

A Josiléia Acordi Zanata pela aprendizagem, tempo dedicado e por mostrar outros pontos de vista.

Ao Éder David Borges que me ajudou, e me ensinou muito na construção da dissertação.

A Juliana Pilato Rodrigues pela amizade e disposição em me ajudar sempre que precisei.

Ao Lactec pelo apoio e principalmente aos colegas e amigos de trabalho que me ajudaram nos trabalhos de campo, no desenvolvimento da dissertação e na descontração em vários momentos, principalmente: Bernardo, Luis, Karime, Elias, Eliseu, Akemi e Maria Marta.

Aos colegas do mestrado e aos outros orientados do Jeferson, pela colaboração no desenvolvimento no trabalho e pelas risadas nos churrascos.

A Carla Machado da Rocha (UFRG), que só nos conhecemos por e-mail, sempre muito gentil e solícita em me ajudar.

Aos professores do PG solos que contribuíram para minha formação como pesquisador, e me mostraram a postura que deve ser seguida.

# **AVALIAÇÃO DE CRITÉRIOS METODOLÓGICOS DE COLETA DE GASES DE EFEITO ESTUFA EMITIDOS A PARTIR DO SOLO<sup>1</sup>**

Autor: Rafael Geha Serta

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Dieckow

Co-Orientadora: Dra. Josiléia Acordi Zanatta

## **RESUMO GERAL**

A avaliação da metodologia de medição de fluxos de gases de efeito estufa (GEE) a partir do solo é uma etapa importante para a obtenção de dados acurados e conclusões sólidas. O objetivo deste estudo foi aprimorar a metodologia de coleta de amostras de ar para avaliar os gases de efeito estufa (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O) a partir do solo com câmaras fechadas em modo estático. O estudo de campo foi conduzido na Fazenda Canguirí – UFPR, em um Cambissolo Háplico. Neste estudo foram avaliados os seguintes critérios de coleta de amostras de ar: [i] razão área/perímetro (AP) das câmaras (5, 8 e 13), [ii] número de amostras coletadas por câmara após o seu fechamento em cada evento de coleta (2 a 12), e [iii] tempo de fechamento da câmara (5 a 120 min). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com três repetições. Cada experimento foi replicado em três doses de uréia (0, 100 e 200 kg ha<sup>-1</sup>) e três épocas do ano (23/04/12, 03/09/12 e 23/01/13). Amostras de ar retiradas da câmara com seringas de polipropileno e armazenadas em vials foram analisadas por cromatografia gasosa, para a determinação da concentração de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. Os três tamanhos de câmaras avaliados podem ser utilizados para medir as emissões de gases a partir do solo. A câmara AP-5 não apresentou diferença no tempo de fechamento e no número de amostras coletadas entre os três gases avaliados. As câmaras AP-8 e AP-13 apresentaram algumas restrições, pois necessitam de maior tempo de fechamento e maior espaçamento entre as coletas de gases quando a variação da concentração é baixa ou o valor está próximo do limite de detecção do cromatógrafo. O tempo mínimo de fechamento para medir simultaneamente os três gases foi de 40 minutos, para a câmara AP-5. Foi verificado que é possível realizar coletas em qualquer condição de emissão com 2, 3, 4, 5 ou 12 amostras, independente do tamanho de câmara.

Palavras-chave: gases de efeito estufa (GEE), câmaras estáticas, razão AP, número de amostras coletadas e tempo de fechamento.

---

<sup>1</sup> Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (38 p.) Maio, 2013.

# EVALUATION CRITERIA METHODOLOGY FOR COLLECTION OF GREENHOUSE GASES FROM SOIL<sup>2</sup>

Author: Rafael Geha Serta

Advisor: Prof. Dr. Jeferson Dieckow

Co- Advisor: Dra. Josiléia Acordi Zanatta

## GENERAL ABSTRACT

The assessment of the methodology for measuring greenhouse gases (GHG) fluxes from the soil is an important step to obtain accurate data and reliable conclusions. The objective of this study was to improve the methodology of collecting air samples to assess the greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O) from the ground with closed chambers in static mode. The field study was conducted at Canguirí farm – UFPR, in a Cambissolo Háplico soil. This study evaluated the following criteria for collecting air samples: [i] chamber area/perimeter (AP) ratio (5, 8 e 13), [ii] number of air samples taken per chamber after its closure in each collection event (2 a 12), and [iii] duration of deployment (5 a 120 min). The completely randomized design with 3 replications. Each experiments was replicated in 3 doses of urea-N (0, 100 e 200 kg ha<sup>-1</sup>) and in 3 different dates (23/04/12, 03/09/12 e 23/01/13). Air samples were taken from the camera with polypropylene syringes and stored in vials. The samples were then analyzed trough gas chromatography to determine the concentration of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. The three chamber sizes evaluated may be used to measure emissions from the soil. The chamber AP-5 showed no difference at duration of deployment and the number of samples collected from the three gases evaluated. The chambers AP-8 and AP-13 had some restrictions, because they need more duration of deployment and greater spacing between the collection of gases when the change in concentration is low or the value is close to the detection limit of the chromatograph. The minimum duration of deployment simultaneously measuring the three gases was 40 minutes, referring to the AP-chamber 5. It was found that it is possible to perform samplings at any emission condition 2, 3, 4, 5, or 12 samples, independent of the size of the chamber.

Key-Words: greenhouse gases (GHG), static closed chambers, AP ratio, number of samples and duration of deployment.

---

<sup>2</sup> Soil Science Master Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (38 p.) May, 2013.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	7
2.1 AVALIAÇÕES DE EMISSÃO EM CAMPO .....	7
2.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....	8
2.3 CÁLCULO DA TAXA DE EMISSÃO .....	9
2.4 COMBINAÇÕES DE TAMANHO DE CÂMARA, TEMPO DE FECHAMENTO E NÚMERO DE AMOSTRAS.....	10
3 RESULTADOS .....	12
3.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO <sub>2</sub> ).....	12
3.2 METANO (CH <sub>4</sub> ) .....	16
3.3 ÓXIDO NITROSO (N <sub>2</sub> O) .....	20
3.4 DESEMPENHO DAS CÂMARAS PARA CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> O .....	21
4. DISCUSSÃO.....	25
5 CONCLUSÃO.....	31
6 LITERATURA CITADA .....	32
7 APÊNDICE .....	38



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Área onde foi realizado o experimento. ....	7
Figura 2. Arranjo das câmaras em campo. ....	9
Figura 3. Fluxo médio de CO <sub>2</sub> e intervalo de confiança (95%) das 90 combinações entre tamanho da câmara (AP-5, AP-8 AP-13), tempo de fechamento da câmara (5 a 120 minutos) e número de amostras coletadas (2, 3, 4, 5 e 12). As taxas de emissão são representadas pelos círculos pretos e as linhas verticais representam o intervalo de confiança (95%) da taxa de emissão. Cada taxa de emissão para cada combinação é uma média de 27 observações (3 repetições, 3 doses de ureia e 3 épocas do ano). Os asteriscos representam às combinações que passaram no critério da exatidão e os quadrados vazados as combinações aprovadas no critério da precisão.....	14
Figura 4. Fluxo médio de CH <sub>4</sub> e intervalo de confiança (95%) das 90 combinações entre tamanho da câmara (AP-5, AP-8 AP-13), tempo de fechamento da câmara (5 a 120 minutos) e número de amostras coletadas (2, 3, 4, 5 e 12). As taxas de emissão são representadas pelos círculos pretos e as linhas verticais representam o intervalo de confiança (95%) da taxa de emissão. Cada taxa de emissão para cada combinação é uma média de 27 observações (3 repetições, 3 doses de ureia e 3 épocas do ano).Os asteriscos representam às combinações que passaram no critério da exatidão e os quadrados vazados as combinações aprovadas no critério da precisão.....	18
Figura 5. Fluxo médio de N <sub>2</sub> O e intervalo de confiança (95%) das 90 combinações entre tamanho da câmara (AP-5, AP-8 AP-13), tempo de fechamento da câmara (5 a 120 minutos) e número de amostras coletadas (2, 3, 4, 5 e 12). As taxas de emissão são representadas pelos círculos pretos e as linhas verticais representam o intervalo de confiança (95%) da taxa de emissão. Cada taxa de emissão para cada combinação é uma média de 27 observações (3 repetições, 3 doses de ureia e 3 épocas do ano).Os asteriscos representam às combinações que passaram no critério da exatidão e os quadrados vazados as combinações aprovadas no critério da precisão.....	22

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Combinações utilizadas para avaliar o tempo de fechamento e número de amostras coletadas. ....	11
Tabela 2. Ranqueamento das combinações aprovadas no critério da exatidão e precisão e das aprovadas nos dois critérios para o CO <sub>2</sub> . ....	15
Tabela 3. Ranqueamento das combinações aprovadas no critério da exatidão e precisão e das aprovadas nos dois critérios para o CH <sub>4</sub> . ....	19
Tabela 4. Ranqueamento das combinações aprovadas no critério da exatidão e precisão e das aprovadas nos dois critérios para o N <sub>2</sub> O. ....	23
Tabela 5. Ranqueamento das combinações selecionadas para o CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> O e o ranqueamento geral. ....	24

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade está preocupada com o aquecimento global cuja causa é atribuída ao aumento da concentração dos gases de efeito estufa, devido a maior emissão antropogênica destes gases, principalmente pela utilização de combustíveis fósseis e desmatamento (Brasil, 2010). Os principais gases de efeito estufa são dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), cujas emissões tiveram aumento significativo devido a atividades humanas desde a Revolução Industrial (Dalal et al., 2003). Em torno de 1750 até 2005, a concentração de  $\text{CO}_2$  aumentou em 35%, o  $\text{CH}_4$  em 142% e  $\text{N}_2\text{O}$  em 18% (IPCC, 2007).

O  $\text{CO}_2$  é o principal contribuinte do efeito estufa, pois representa 77% das emissões antropogênicas (IPCC, 2007). A emissão absoluta deste gás é maior quando comparada ao  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , entretanto ele é menos eficiente na absorção da radiação infravermelha. O  $\text{CH}_4$  e o  $\text{N}_2\text{O}$  possuem potencial de aquecimento 25 e 298 vezes maior que o  $\text{CO}_2$ , respectivamente (IPCC, 2007).

No Brasil, 77% da emissão de  $\text{CO}_2$  é devido a mudança no uso do solo, em particular a conversão de florestas para uso agropecuário (Brasil, 2010). Mudanças no uso do solo possuem grande impacto sobre o fluxo de gases de efeito estufa (GEE), por isto a agricultura desempenha um papel importante na produção e/ou consumo destes gases, pois os solos agrícolas podem atuar como fonte ou sumidouro, dependendo das práticas de manejo utilizadas (Houghton, 2002; Johnson et al., 2005; Metay et al., 2007). A agricultura, no ano de 2005, foi responsável por 12 % da emissão global de GEE, já em relação ao  $\text{N}_2\text{O}$  foi responsável por 60% e para o  $\text{CH}_4$  cerca de 50% (IPCC, 2007).

Para reduzir ou mitigar as emissões dos GEE no solo é necessário entender a dinâmica destes gases e para isto existem diversas técnicas que são utilizadas para a medição dos fluxos de gases emitidos para a atmosfera a partir do solo ou absorvidos pelo mesmo. Os métodos

diretos de avaliação de fluxo demandam a utilização de câmaras (Davidson et al., 2002; Costa et al., 2006) que são colocadas sobre a superfície do solo e podem ser abertas (com fluxo contínuo) ou fechadas (modo dinâmico e modo estático) (Bekku et al., 1997). As câmaras são as ferramentas mais comuns para medição dos fluxos de gases do solo por serem portáteis, de simples funcionamento e dependendo do método utilizado são de baixo custo (Dalal et al., 2003; Denmead, 2008). Quando utilizadas seguindo critérios recomendados são de grande valor e apresentam uma ótima relação custo-benefício (Hutchinson & Rochette, 2003; Denmead, 2008).

As câmaras fechadas em modo dinâmico são mais sofisticadas, onde o ar circula através de uma bomba da câmara para o analisador e retorna para câmara realizando um ciclo contínuo (Norman et al., 1997; Rochette et al., 1997; Denmead, 2008). As câmaras fechadas em modo estático são as mais utilizadas devido a simplicidade de utilização e facilidade no transporte, além do baixo custo de confecção e operação. Além disto, não necessitam de energia para seu funcionamento (Denmead, 2008). Esta técnica é o único método capaz de medir simultaneamente os três gases de interesse ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) nas concentrações ambiente (Norman et al., 1997).

Este tipo de câmara também chamada de passiva é totalmente isolada da atmosfera para que ocorra a acumulação interna dos gases emitidos a partir do solo (Davidson et al., 2002; Denmead, 2008; Camarda et al., 2009). As câmaras possuem um ventilador (*cooler*) para homogeneização do gás interno, evitando gradientes de concentração e para que a coleta do ar seja representativa dentro da câmara (Rochette et al., 1997; Pumpanen et al., 2004; Denmead, 2008; Yao et al., 2009). As câmaras só são colocadas no solo no momento da medição e são adaptadas às bases, que são utilizadas com o objetivo de evitar perda de gás devido a difusão lateral (Hutchinson & Livingston, 2001). As bases são instaladas com antecedência para evitar efeitos de revolvimento no solo pouco tempo antes das medições, o

que pode influenciar os resultados, pois a inserção de uma base a uma profundidade de alguns centímetros no solo pode vir a alterar a sua estrutura e conseqüentemente a condutividade do gás na superfície do solo (Davidson et al., 2002; Parkin et al., 2010; Denmead, 2008).

Após o fechamento da câmara sobre a superfície do solo, amostras de ar do interior são coletadas ao longo do tempo com o uso de seringas, visando acompanhar o incremento da concentração interna de gases (Davidson et al., 2002; Dalal et al., 2003). Após a determinação da concentração de gases, geralmente por cromatografia gasosa, é possível calcular a taxa de emissão do gás a partir do solo.

Atualmente não existe uma metodologia padrão para este tipo de medição, na verdade existem dúvidas em relação a alguns critérios utilizados, pois inadequações nas características das câmaras e no procedimento de coleta das amostras podem causar erros significativos nos resultados das medições de fluxos gasosos do solo (Hutchinson & Livingston, 2001; Pumpanen et al., 2004). Tais erros podem ser evitados com o correto projeto da câmara, análise dos dados e considerando a variabilidade espacial e temporal nas medições (Davidson et al., 2002). A escolha do método de trabalho deve ser fundamentada nos seguintes pontos de avaliação: precisão, exatidão e viabilidade (aplicabilidade e custo) (Janssens et al., 2000).

As coletas de gases de efeito estufa do solo precisam seguir critérios para apresentar resultados confiáveis, que possam ser utilizados para produzir conclusões corretas sobre o real impacto do solo nas emissões dos GEE e apoiar inventários de emissão (Rochette, 2011). Rochette & Eriksen-Hamel (2008) determinaram critérios para avaliar a qualidade e a confiabilidade das medições de fluxos de gases do solo com câmaras estáticas, a partir de 356 estudos incluindo todos os continentes no período de 1978 a 2007. Entre as características numéricas avaliadas, incluem-se: altura da câmara, razão área/perímetro, tempo de fechamento (duração da coleta) e número de amostras coletadas. Estes autores relataram que apenas 40% dos estudos apresentaram resultados confiáveis seguindo os critérios avaliados.

A escolha do tempo de fechamento e do número de amostras coletadas em cada câmara em cada evento de coleta é uma característica controversa nos ensaios, que necessita ser estudada, já que não há uma padronização. É importante saber qual o impacto que o número de amostras coletadas e o tempo de fechamento causam nos resultados das medições, para que os resultados possam ser comparados. Para avaliar o número de amostras necessárias a serem coletadas é importante avaliar a viabilidade técnica e econômica, pois a maior qualidade na determinação da taxa é obtida com maior número de amostras, o que implica, conseqüentemente, em maiores custos de medições.

A coleta de quatro amostras de gases por câmara em cada evento de coleta é classificada como muito boa e necessária para obter confiabilidade nos resultados dos fluxos de gases (Rochette & Eriksen-Hamel, 2008). É importante iniciar a coleta de gás no tempo zero para garantir a qualidade do ensaio (esta coleta não deve ser desprezada por assumir que a concentração obtida será igual a ambiente) e as outras coletas espaçadas em intervalos regulares (Parkin et al., 2010; Rochette 2011).

As câmaras não devem permanecer mais de 60 minutos no solo (Parkin et al., 2010), pois segundo Rochette (2011) com mais de 30 minutos de coleta já ocorre alteração no ambiente físico das câmaras (principalmente variação da temperatura). Portanto, o ideal é que a câmara permaneça o menor tempo possível sobre o solo, porém, o suficiente para que a variação da concentração seja detectada pelo método de quantificação (Parkin et al., 2010). Rochette & Eriksen-Hamel (2008) definiram como excelente o tempo de fechamento menor ou igual a 20 minutos, pois seria o tempo em que a câmara tem pouca influência nas condições naturais do ambiente, principalmente na temperatura e umidade do solo, temperatura do ar dentro da câmara e na taxa de difusão do gás do solo para o ar da câmara (Davidson et al., 2002).

A área de captação das câmaras deve ter uma boa representatividade para evitar várias repetições e contemplar a variabilidade espacial (Rochette et al., 1997). Rochette & Eriksen-Hamel (2008) avaliaram a razão área/perímetro (AP) das câmaras. Esta relação é importante, pois o fluxo de gás é proporcional a área de captação e a perda de gás é proporcional ao perímetro, por isto quando aumenta o diâmetro da câmara, aumenta o fluxo do gás a uma taxa maior do que a perda abaixo da base ou entre a câmara e a base (Healy et al., 1996; Rochette & Eriksen-Hamel, 2008). Esta relação é considerada como muito boa quando apresenta valores maiores que 10 (Rochette & Eriksen-Hamel, 2008) que no caso de câmara cilíndrica isto é obtido em câmaras com diâmetro acima de 40 centímetros.

A área e o volume das câmaras são escolhidos em função da magnitude do fluxo e, portanto, precisam ser adequadas para que o método consiga detectar as variações da concentração do gás no interior da câmara e para que não ocorram problemas de saturação (Rochette et al., 1997; Parkin et al., 2010). A razão área/volume das câmaras deve ser pequena para possibilitar a medição de fluxos baixos e grande o suficiente para minimizar os efeitos de perturbação da interface solo-atmosfera (Davidson et al., 2002).

A altura da câmara pode ser uma das principais fontes de erros das medições, pois a sensibilidade da câmara é dependente de sua altura e do método de detecção (Laville et al., 2011). As câmaras altas não têm sensibilidade para medir pequenos fluxos e podem apresentar problemas de homogeneização, já as baixas podem apresentar erros na determinação do volume impactando diretamente nos cálculos dos fluxos (Rochette et al., 1997; Davidson et al., 2002; Rochette, 2011). Parkin et al. (2010) sugerem que a câmara deve ter uma altura em torno de 15 cm, podendo ser menor para aumentar a sensibilidade na detecção de fluxos baixos ou maior para acomodar a vegetação local no interior da câmara. Em contrapartida Rochette (2011) acredita que a altura deve variar entre 20 e 40 cm, além

disto, cita que a geometria da câmara não é importante, contanto que não comprometa a homogeneização do gás.

Para representar o fluxo diário de emissão sem ter a necessidade de permanecer 24 horas consecutivas realizando as coletas, escolhem-se períodos do dia em que a temperatura do ar se aproxime da temperatura média diária (meio da manhã e/ou no início da noite), isto para obtenção da melhor representatividade dos dados em relação a emissão média do dia, mas sabendo que este tipo de medição pode não representar a influência de eventos de precipitação que ocorram no espaço de 24 horas (Parkin et al., 2010; Savage & Davidson, 2003).

No Brasil, as medições realizadas com a técnica da câmara estática em modo fechado apresentam muitas variações quanto a metodologia de coleta dos gases, principalmente no número de amostras coletadas, tempo de fechamento, design e área e volume das câmaras (Verchot et al., 2000; Jantalia et al., 2008; Gomes et al., 2009; Coutinho et al., 2010; Neto et al., 2011; Sousa Neto et al., 2011; Alves et al., 2012; Piva et al., 2012). Por isto são necessários estudos avaliando o desempenho desta metodologia para criar padrões mínimos necessários para que os resultados possam ser comparados e as diferenças nas taxas não sejam devido a metodologia utilizada.

O objetivo do estudo foi aprimorar a metodologia de coleta de amostras de ar para avaliar a emissão de gases de efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) a partir do solo com o uso de câmaras fechadas em modo estático, avaliando a relação área/perímetro (AP) das câmaras, o tempo de fechamento das câmaras e o número de amostras coletadas nos eventos de coleta.



## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 AVALIAÇÕES DE EMISSÃO EM CAMPO

As avaliações de emissão de GEE a partir do solo foram realizadas no Centro Experimental Canguirí, da Universidade Federal do Paraná, no município de Pinhais (PR) (25° 23' 38" S e 49° 07' 17" O) (Figura 1). O solo local foi classificado como Cambissolo Háplico e apresenta as seguintes características na camada de 0 – 20 cm: 289 g kg<sup>-1</sup> de areia, 186 g kg<sup>-1</sup> de silte e 525 g kg<sup>-1</sup> de argila, com pH em CaCl<sub>2</sub> de 5,8 e 22,6 g dm<sup>-3</sup> de Carbono. O clima da região, de acordo com a classificação de Köppen é Cfb, caracterizado como temperado úmido com verão ameno e chuvas uniformemente distribuídas sem estação seca definida.

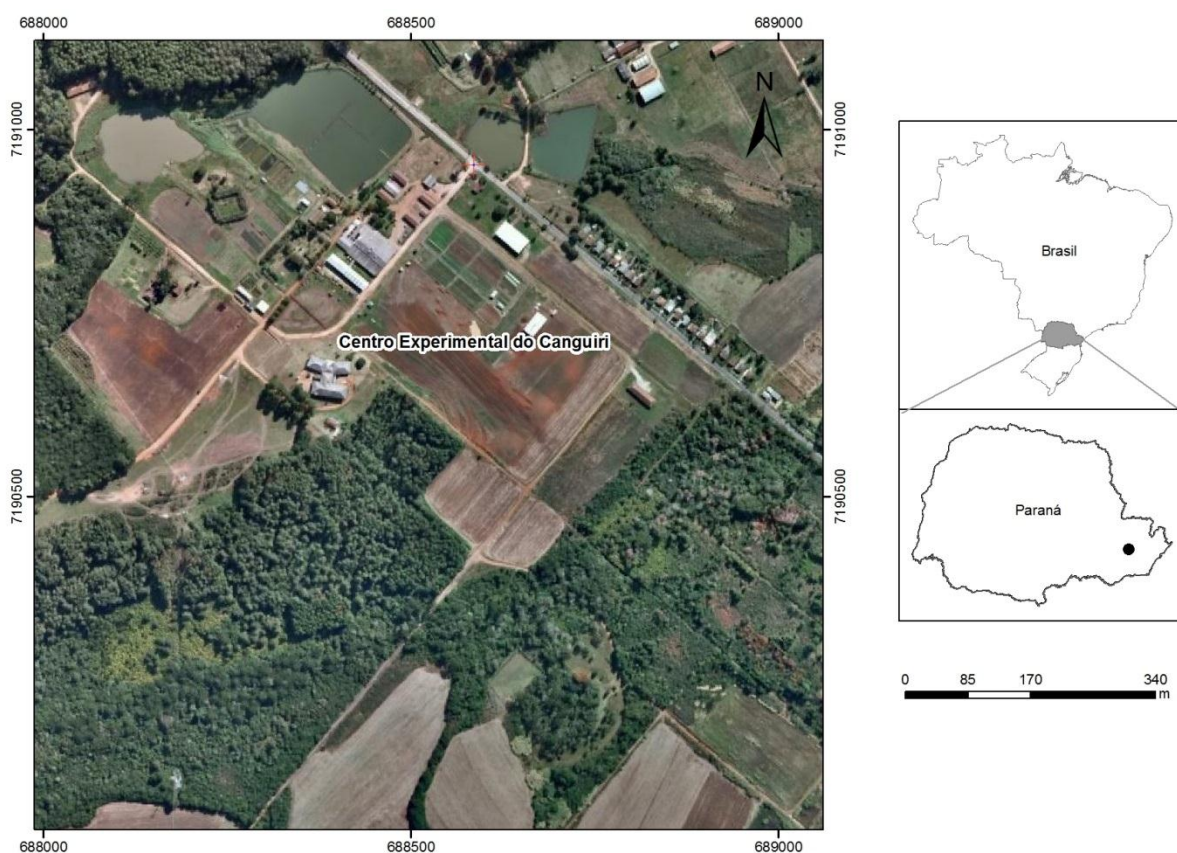


Figura 1. Área onde foi realizado o experimento.

O experimento de emissão foi constituído por três tamanhos de câmara estática: 19, 33 e 54 cm de diâmetro e razão área/perímetro de 4,75 (AP-5), 8,25 (AP-8) e 13,50 (AP-13), respectivamente. Os três tamanhos de câmara têm altura de 38 cm, possuem ventilador para homogeneização do ar interno e são revestidas com material isolante para diminuir as variações da temperatura do ar no interior da câmara. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com três repetições. Cada experimento foi replicado em três doses de uréia (0, 100 e 200 kg ha<sup>-1</sup>) e três épocas do ano (23/04/12, 03/09/12 e 23/01/13) (Foto 1). Na primeira época o solo era utilizado como lavoura de milho, na segunda como cobertura de aveia preta e na terceira como pousio.

As bases metálicas onde as câmaras são acopladas foram inseridas no solo uma semana antes do início de cada experimento a uma profundidade de 5 cm e as coletas de gases realizadas das 09h00min as 11h00min da manhã. Cada experimento teve a duração de coleta de 120 minutos, sendo coletadas 12 amostras nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 60, 80, 90 e 120 minutos. As amostras foram coletadas em seringas de polipropileno, armazenadas em caixa térmica e levadas para o laboratório para serem transferidas para vials, com intuito de preservar a integridade das amostras (Rochette & Bertrand, 2003).

O arranjo das câmaras em campo foi determinado por sorteio e a configuração está apresentada na Figura 2.

## 2.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Amostras de ar foram analisadas por cromatografia gasosa, em equipamento da marca Thermo Scientific modelo Trace 1300, no laboratório do LACTEC. Os gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram analisados através do detector por ionização em chama (FID), sendo o CO<sub>2</sub> convertido para CH<sub>4</sub> pelo metanador e o N<sub>2</sub>O através do detector por captura de elétrons (ECD). Os

dados do primeiro e terceiro experimento para N<sub>2</sub>O não puderam ser quantificados, pois os valores ficaram próximos ao limite de detecção do equipamento.

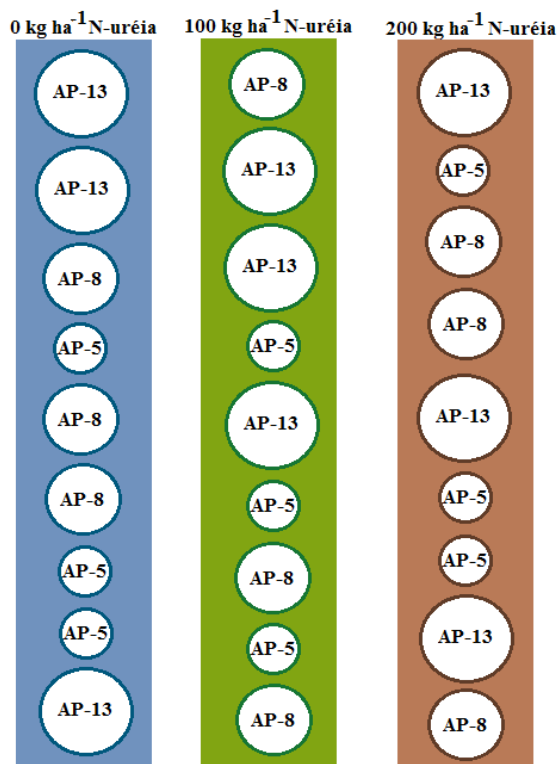


Figura 2. Arranjo das câmaras em campo.

### 2.3 CÁLCULO DA TAXA DE EMISSÃO

As concentrações medidas das amostras em cada tempo de coleta foram obtidas em ppm (partes por milhão) e convertidas para unidade de massa por área. Para esta conversão foi utilizada a equação da lei do gás ideal ( $PV = nRT$ ). Os dados de entrada na equação foram temperatura interna da câmara medida durante o ensaio (Kelvin), volume de gás dentro da câmara (Litro), pressão atmosférica (atm), R constante universal do gás ideal ( $\text{atm.L.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ ) e a massa molar do gás analisado (grama). Os fluxos de emissão foram calculados através do

coeficiente angular do modelo linear ajustado para descrever a variação da concentração do gás dentro da câmara.

## 2.4 COMBINAÇÕES DE TAMANHO DE CÂMARA, TEMPO DE FECHAMENTO E NÚMERO DE AMOSTRAS

Para cada um dos três tamanhos de câmara foram organizadas 30 combinações entre tempo de fechamento da câmara (5 a 120 minutos) e número de amostras coletadas (2, 3, 4, 5 e 12), totalizando, portanto 90 combinações, conforme apresentado na Tabela 1.

Para cada uma das 90 combinações foi ajustado um modelo de regressão linear com inferência feita através do método Bayesiano de MCMC (Monte Carlo Markov Chain) para avaliar a taxa de emissão dos três gases de estudo. Através da inferência bayesiana foi calculado a taxa de emissão em ( $\text{mg m}^{-2} \text{min}^{-1}$ ) para o  $\text{CO}_2$  e em ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ ) para  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$  e os intervalos de confiança a 95%. As análises foram todas desenvolvidas no software R (R Development Core Team). As taxas calculadas para cada uma das 90 combinações representam as taxas de emissão média das 27 observações, ou seja, 3 repetições para cada câmara em cada uma das 3 doses de ureia, totalizando 9 observações para a primeira época, mais 9 para segunda época e 9 para terceira (3 repetições, 3 doses de ureia e 3 épocas do ano). O intervalo de confiança a 95% vem dos desvios das 27 observações. Os dados foram analisados conjuntamente, pois não houve efeito da ureia e das épocas do ano e com o intuito de fornecer combinações robustas e que possam ser utilizadas em diversas situações de campo, não ficando restrita a uma condição específica.

Para selecionar as combinações foi necessário obter um valor de taxa de emissão como referência para que fosse possível comparar com todas as outras taxas e selecionar as mais exatas. O valor de referência para o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$  foi calculado utilizando a média da taxa

de emissão das três combinações com 12 tempos de coleta e duração de 120 minutos (combinações 30, 60 e 90). Estas combinações foram utilizadas por ter mais amostras e representar melhor o valor real da medição, além de não ter ocorrido saturação dos gases dentro da câmara. O  $r^2$  das combinações 30, 60 e 90 foram acima de 0,82.

Tabela 1. Combinações utilizadas para avaliar o tempo de fechamento e número de amostras coletadas.

Combinações AP-5	Combinações AP-8	Combinações AP-13
1 (0, 5)	31 (0, 5)	61 (0, 5)
2 (0, 10)	32 (0, 10)	62 (0, 10)
3 (0, 15)	33 (0, 15)	63 (0, 15)
4 (0, 20)	34 (0, 20)	64 (0, 20)
5 (0, 30)	35 (0, 30)	65 (0, 30)
6 (0, 40)	36 (0, 40)	66 (0, 40)
7 (0, 45)	37 (0, 45)	67 (0, 45)
8 (0, 60)	38 (0, 60)	68 (0, 60)
9 (0, 90)	39 (0, 90)	69 (0, 90)
10 (0, 120)	40 (0, 120)	70 (0, 120)
11 (0, 5, 10)	41 (0, 5, 10)	71 (0, 5, 10)
12 (0, 10, 20)	42 (0, 10, 20)	72 (0, 10, 20)
13 (0, 15, 30)	43 (0, 15, 30)	73 (0, 15, 30)
14 (0, 20, 40)	44 (0, 20, 40)	74 (0, 20, 40)
15 (0, 30, 60)	45 (0, 30, 60)	75 (0, 30, 60)
16 (0, 40, 80)	46 (0, 40, 80)	76 (0, 40, 80)
17 (0, 45, 90)	47 (0, 45, 90)	77 (0, 45, 90)
18 (0, 60, 120)	48 (0, 60, 120)	78 (0, 60, 120)
19 (0, 5, 10, 15)	49 (0, 5, 10, 15)	79 (0, 5, 10, 15)
20 (0, 10, 20, 30)	50 (0, 10, 20, 30)	80 (0, 10, 20, 30)
21 (0, 15, 30, 45)	51 (0, 15, 30, 45)	81 (0, 15, 30, 45)
22 (0, 20, 40, 60)	52 (0, 20, 40, 60)	82 (0, 20, 40, 60)
23 (0, 30, 60, 90)	53 (0, 30, 60, 90)	83 (0, 30, 60, 90)
24 (0, 40, 80, 120)	54 (0, 40, 80, 120)	84 (0, 40, 80, 120)
25 (0, 5, 10, 15, 20)	55 (0, 5, 10, 15, 20)	85 (0, 5, 10, 15, 20)
26 (0, 10, 20, 30, 40)	56 (0, 10, 20, 30, 40)	86 (0, 10, 20, 30, 40)
27 (0, 15, 30, 45, 60)	57 (0, 15, 30, 45, 60)	87 (0, 15, 30, 45, 60)
28 (0, 20, 40, 60, 80)	58 (0, 20, 40, 60, 80)	88 (0, 20, 40, 60, 80)
29 (0, 30, 60, 90, 120)	59 (0, 30, 60, 90, 120)	89 (0, 30, 60, 90, 120)
30 (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 60, 80, 90, 120)	60 (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 60, 80, 90, 120)	90 (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 60, 80, 90, 120)

\*Exemplo: A combinação 1 considera tempo de fechamento de 5 minutos e duas amostras coletadas.

Para a escolha das combinações foram utilizados dois critérios, o primeiro avaliou a taxa de emissão e o segundo o intervalo de confiança a 95% da taxa de emissão.

1° Critério – Exatidão: Foram selecionadas a partir das 90 combinações as 54 que ficaram mais próximas da taxa de emissão de referência, ou seja, 60% das combinações mais próximas da referência.

2° Critério – Precisão: Foram selecionadas a partir das 90 combinações as 54 que apresentaram o menor intervalo de confiança da taxa de emissão, ou seja, 60% das combinações com menor desvio.

Foi utilizado o critério de 60 % para que fossem aprovadas combinações para os três tamanhos de câmara. A escolha das combinações foi realizada independente do tamanho das câmaras, sendo avaliada apenas a proximidade da taxa de emissão com a referência e os menores intervalos de confiança. As combinações que passaram pelos dois critérios foram selecionadas para serem utilizadas em campo com objetivo de fornecerem resultados exatos e precisos. Inicialmente foi feita a seleção das combinações para cada gás avaliado e após esta conclusão foram selecionadas as combinações que atenderam para os três gases os critérios utilizados e que podem ser utilizadas para medi-los simultaneamente.

### **3 RESULTADOS**

#### **3.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>)**

A taxa de emissão de referência para o CO<sub>2</sub> foi de 1,806 mg C-CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>. A taxa de emissão e o intervalo de confiança para as 90 combinações avaliadas são apresentados na Figura 3. As combinações com tempo de fechamento de até 20 minutos e pequeno número de amostras coletadas apresentaram os maiores desvios.

As 30 primeiras combinações (câmara AP-5) foram aprovadas no critério da exatidão, com taxas de emissão muito próximas da taxa de referência. Em relação a precisão só foram

aprovadas as combinações com tempo de fechamento igual ou superior a 40 minutos. As taxas de emissão das combinações 31 a 60 (câmara AP-8) tiveram grandes variações entre elas e as combinações aprovadas foram as mesmas para os dois critérios de avaliação, sempre com tempo de fechamento igual superior a 40 minutos. Em relação às combinações de 61 a 90 (câmara AP-13) a maioria das taxas de emissão ficou acima da taxa de referência e, portanto apenas cinco combinações foram aprovadas no critério da exatidão e sempre com tempo mínimo de fechamento de 120 minutos. Avaliando o critério da precisão as combinações aprovadas necessitam pelo menos 45 minutos de tempo de fechamento.

As combinações aprovadas em cada critério foram ranqueadas das mais exatas e precisas, sendo atribuída uma nota de 1 a 54. A mais exata recebeu a menor nota, 1 neste caso, a segunda mais exata a nota 2, e assim até a combinação 54. Em relação a precisão foi utilizado o mesmo critério, onde a mais precisa recebeu a nota 1. Após a avaliação dos dois critérios restaram 43 combinações que passaram por ambos. Para ranquear as combinações classificadas no critério exatidão e precisão foi somada a nota das combinações aprovadas nos dois critérios e a com a menor nota foi ranqueada em primeiro, a segunda menor em segundo e assim sucessivamente, sempre da menor nota para maior. O ranqueamento das combinações aprovadas em cada critério e das aprovadas nos dois está apresentado na Tabela 2.

As câmaras aprovadas no critério da exatidão variaram no máximo  $0,229 \text{ mg C-CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$  em relação a taxa de emissão de referência e para intervalo de confiança o valor máximo das aprovadas foi de  $0,370 \text{ mg C-CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . As aprovadas nos dois critérios apresentaram os mesmos valores para exatidão e precisão.

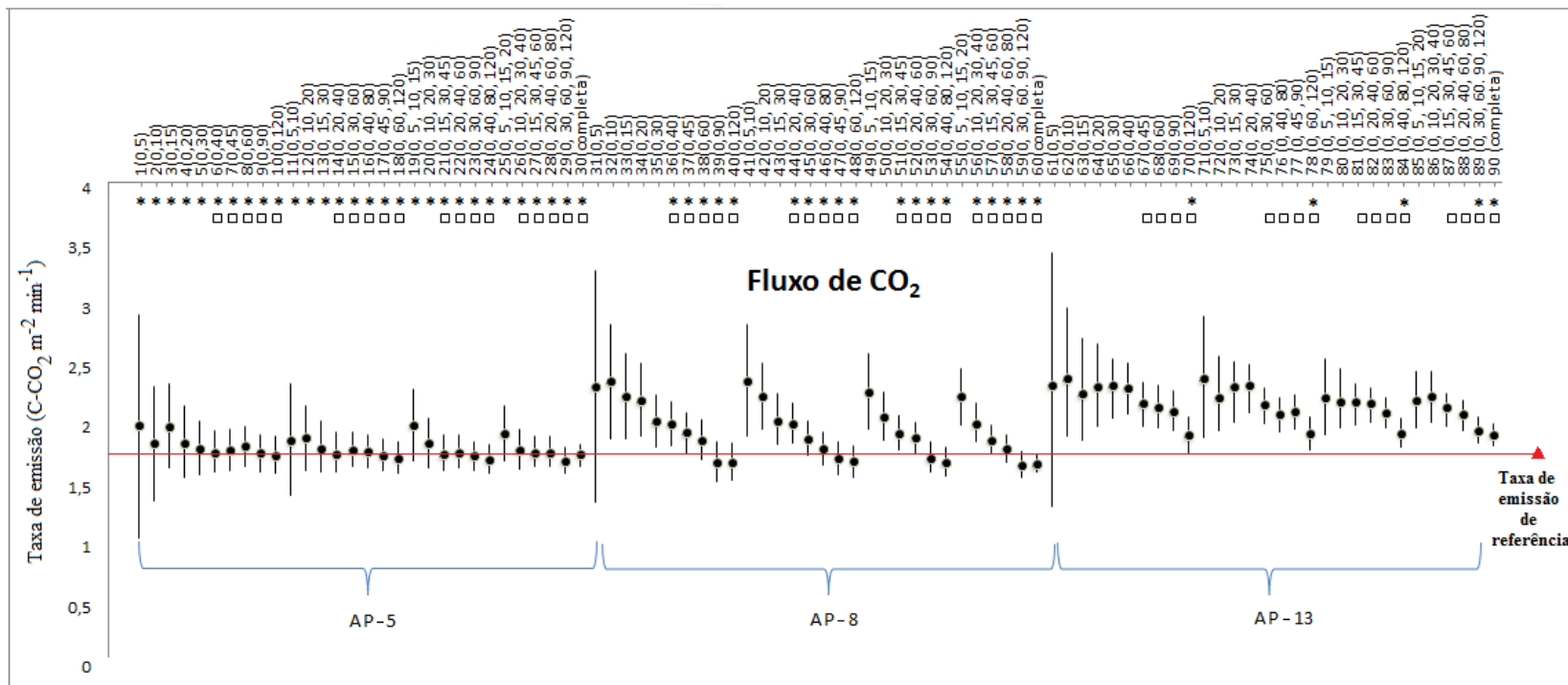


Figura 3. Fluxo médio de CO<sub>2</sub> e intervalo de confiança (95%) das 90 combinações entre tamanho da câmara (AP-5, AP-8 AP-13), tempo de fechamento da câmara (5 a 120 minutos) e número de amostras coletadas (2, 3, 4, 5 e 12). As taxas de emissão são representadas pelos círculos pretos e as linhas verticais representam o intervalo de confiança (95%) da taxa de emissão. Cada taxa de emissão para cada combinação é uma média de 27 observações (3 repetições, 3 doses de ureia e 3 épocas do ano). Os asteriscos representam às combinações que passaram no critério da exatidão e os quadrados vazados as combinações aprovadas no critério da precisão.

\* A taxa de emissão de referência para o CO<sub>2</sub> foi de 1,806 mg C-CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>.



Tabela 2. Ranqueamento das combinações aprovadas no critério da exatidão e precisão e das aprovadas nos dois critérios para o CO<sub>2</sub>.

Classificação	Exatidão	Precisão	Aprovadas nos 2 critérios
1°	7 (0, 45)	60 (completo)	58 (0, 20, 40, 60, 80)
2°	26 (0, 10, 20, 30, 40)	90 (completo)	30 (completo)
3°	16 (0, 40, 80)	30 (completo)	28 (0, 20, 40, 60, 80)
4°	15 (0, 30, 60)	59 (0, 30, 60, 90, 120)	16 (0, 40, 80)
5°	22 (0, 20, 40, 60)	29 (0, 30, 60, 90, 120)	23 (0, 30, 60, 90)
6°	6 (0, 40)	89 (0, 30, 60, 90, 120)	27 (0, 15, 30, 45, 60)
7°	9 (0, 90)	58 (0, 20, 40, 60, 80)	22 (0, 20, 40, 60)
8°	58 (0, 20, 40, 60, 80)	54 (0, 40, 80, 120)	29 (0, 30, 60, 90, 120)
9°	5 (0, 30)	24 (0, 40, 80, 120)	15 (0, 30, 60)
10°	46 (0, 40, 80)	23 (0, 30, 60, 90)	46 (0, 40, 80)
11°	13 (0, 15, 30)	84 (0, 40, 80, 120)	53 (0, 30, 60, 90)
12°	28 (0, 20, 40, 60, 80)	57 (0, 15, 30, 45, 60)	24 (0, 40, 80, 120)
13°	27 (0, 15, 30, 45, 60)	28 (0, 20, 40, 60, 80)	17 (0, 45,90)
14°	14 (0, 20, 40)	53 (0, 30, 60, 90)	60 (completo)
15°	30 (completo)	83 (0, 30, 60, 90)	18 (0, 60, 120)
16°	21 (0, 15, 30, 45)	88 (0, 20, 40, 60, 80)	54 (0, 40, 80, 120)
17°	8 (0, 60)	27 (0, 15, 30, 45, 60)	59 (0, 30, 60, 90, 120)
18°	17 (0, 45,90)	48 (0, 60, 120)	90 (completo)
19°	10 (0, 120)	17 (0, 45,90)	9 (0, 90)
20°	23 (0, 30, 60, 90)	18 (0, 60, 120)	57 (0, 15, 30, 45, 60)
21°	53 (0, 30, 60, 90)	52 (0, 20, 40, 60)	26 (0, 10, 20, 30, 40)
22°	18 (0, 60, 120)	78 (0, 60, 120)	48 (0, 60, 120)
23°	47 (0, 45, 90)	87 (0, 15, 30, 45, 60)	7 (0, 45)
24°	4 (0, 20)	16 (0, 40, 80)	47 (0, 45, 90)
25°	20 (0, 10, 20, 30)	46 (0, 40, 80)	21 (0, 15, 30, 45)
26°	2 (0, 10)	47 (0, 45,90)	89 (0, 30, 60, 90, 120)
27°	24(0, 40, 80, 120)	22 (0, 20, 40, 60)	10 (0, 120)
28°	11 (0, 5, 10)	76 (0, 40, 80)	6 (0, 40)
29°	29 (0, 30, 60, 90, 120)	77 (0, 45, 90)	84 (0, 40, 80, 120)
30°	48 (0, 60, 120)	51 (0, 15, 30, 45)	8 (0, 60)
31°	38 (0, 60)	15 (0, 30, 60)	14 (0, 20, 40)
32°	40 (0, 120)	82 (0, 20, 40, 60)	52 (0, 20, 40, 60)
33°	57 (0, 15, 30, 45, 60)	45 (0, 30, 60)	78 (0, 60, 120)
34°	54 (0, 40, 80, 120)	21 (0, 15, 30, 45)	40 (0, 120)
35°	39 (0, 90)	75 (0, 30, 60)	45 (0, 30, 60)
36°	45 (0, 30, 60)	40 (0, 120)	51 (0, 15, 30, 45)
37°	60 (completo)	10 (0, 120)	38 (0, 60)
38°	52 (0, 20, 40, 60)	9 (0, 90)	39 (0, 90)
39°	12 (0, 10, 20)	70 (0, 120)	70 (0, 120)
40°	59 (0, 30, 60, 90, 120)	56 (0, 10, 20, 30, 40)	44 (0, 20, 40)
41°	70 (0, 120)	44 (0, 20, 40)	56 (0, 10, 20, 30, 40)
42°	90 (completo)	8 (0, 60)	37 (0, 45)
43°	78 (0, 60, 120)	39 (0, 90)	36 (0, 40)
44°	51 (0, 15, 30, 45)	26 (0, 10, 20, 30, 40)	
45°	25 (0, 5, 10, 15, 20)	14 (0, 20, 40)	
46°	84 (0, 40, 80, 120)	69 (0, 90)	
47°	37 (0, 45)	38 (0, 60)	
48°	89 (0, 30, 60, 90, 120)	7 (0, 45)	
49°	3 (0, 15)	37 (0, 45)	
50°	1 (0, 5)	81 (0, 15, 30, 45)	
51°	19 (0, 5, 10, 15)	6 (0, 40)	
52°	36 (0, 40)	68 (0, 60)	
53°	44 (0, 20, 40)	67 (0, 45)	
54°	56 (0, 10, 20, 30, 40)	36 (0, 40)	

As câmaras AP-5 e AP-8 apresentaram 19 combinações aprovadas nos dois critérios e com tempo mínimo de fechamento de 40 minutos. Em relação à câmara AP-13, esta apresentou apenas cinco opções de combinações e sempre com tempo de fechamento superior aos outros tamanhos, necessitando de 120 minutos no mínimo, indicando que este tamanho de câmara necessita de maior tempo de fechamento em relação as outras para atender o critério de exatidão. A melhor combinação classificada foi a 58 (0, 20, 40, 60, 80), a qual é referente a câmara AP-8 e que necessita tempo de fechamento de 80 minutos e de cinco amostras coletadas.

### 3.2 METANO (CH<sub>4</sub>)

A taxa de emissão de referência para o CH<sub>4</sub> foi de  $-0,118 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Esta taxa negativa e próxima de zero, indica, que o solo agrícola está absorvendo CH<sub>4</sub> e não emitindo. A taxa de emissão e o intervalo de confiança para as 90 combinações avaliadas são apresentados na Figura 4. As combinações com tempo de fechamento de até 20 minutos e pequeno número de amostras coletadas apresentaram os maiores desvios, tal como observado para o CO<sub>2</sub>.

As taxas de emissão para a câmara AP-5 em geral ficaram próximas da taxa de referência, com exceção de algumas que foram muito próximas de zero ou positivas. Em relação à precisão só foram aprovadas as combinações com tempo de fechamento igual ou superior a 40 minutos. Para câmara AP-8 o comportamento foi parecido com AP-5, pois as taxas das combinações ficaram próximas da taxa de referência e o tempo mínimo de fechamento foi o mesmo. As câmaras AP-13 apresentaram um comportamento diferente, no qual as taxas de emissão tiveram grande variação em relação a taxa de referência e por isto no

critério da exatidão apenas 11 combinações foram aprovadas. Em relação a precisão o comportamento foi similar em comparação aos outros dois tamanhos de câmara.

Após a avaliação dos dois critérios restaram 47 combinações que passaram por ambos. O critério para a classificação das combinações aprovadas foi o mesmo utilizado para o CO<sub>2</sub>. O ranqueamento das combinações aprovadas em cada critério e das aprovadas nos dois está apresentado na Tabela 3.

As câmaras aprovadas no critério da exatidão variaram no máximo 0,049 µg C-CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> em relação a da taxa de emissão de referência e para intervalo de confiança o valor máximo das aprovadas foi de 0,280 µg C-CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>. As aprovadas nos dois critérios apresentaram os mesmos valores para exatidão e precisão.

A câmara AP-5 forneceu 19 opções de combinações, uma a mais que a câmara AP-8. Estes dois tamanhos de câmara forneceram combinações com tempo de fechamento mínimo de 40 minutos. A câmara AP-13 apresentou apenas 10 combinações aprovadas, número novamente bem inferior aos outros tamanhos e com tempo de fechamento mínimo de 45 minutos. A melhor combinação classificada foi a 60 (completa), a qual é referente a câmara AP-8 e que necessita de tempo de fechamento de 120 minutos e de 12 amostras coletadas.

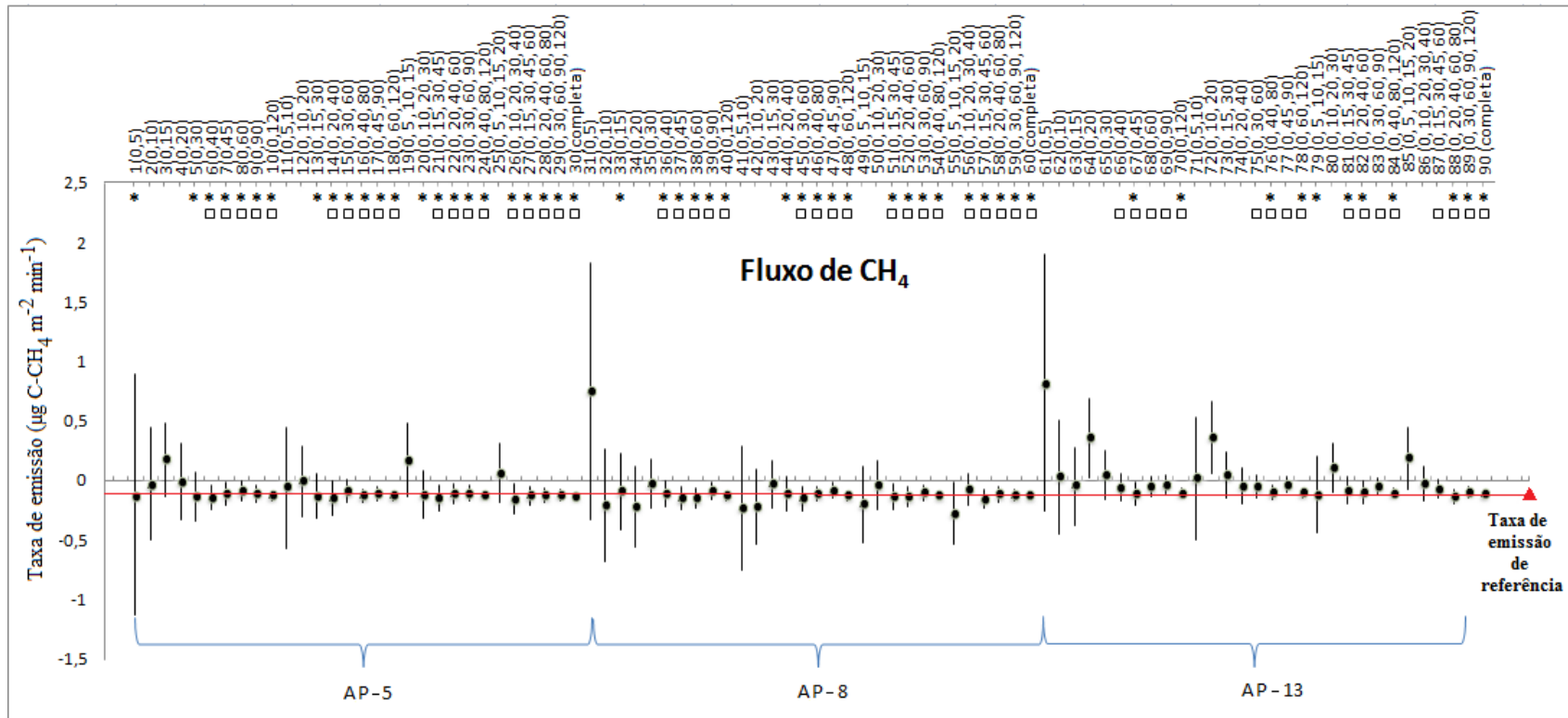


Figura 4. Fluxo médio de CH<sub>4</sub> e intervalo de confiança (95%) das 90 combinações entre tamanho da câmara (AP-5, AP-8 AP-13), tempo de fechamento da câmara (5 a 120 minutos) e número de amostras coletadas (2, 3, 4, 5 e 12). As taxas de emissão são representadas pelos círculos pretos e as linhas verticais representam o intervalo de confiança (95%) da taxa de emissão. Cada taxa de emissão para cada combinação é uma média de 27 observações (3 repetições, 3 doses de ureia e 3 épocas do ano). Os asteriscos representam às combinações que passaram no critério da exatidão e os quadrados vazados as combinações aprovadas no critério da precisão.

\* A taxa de emissão de referência para o CH<sub>4</sub> foi de -0,118 µg C-CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>.

Tabela 3. Ranqueamento das combinações aprovadas no critério da exatidão e precisão e das aprovadas nos dois critérios para o CH<sub>4</sub>.

Classificação	Exatidão	Precisão	Aprovadas nos 2 critérios
1°	24 (0, 40, 80, 120)	30 (completo)	60 (completo)
2°	60 (completo)	60 (completo)	24 (0, 40, 80, 120)
3°	10 (0, 120)	90 (completo)	10 (0, 120)
4°	18 (0, 60, 120)	24 (0, 40, 80, 120)	18 (0, 60, 120)
5°	59 (0, 30, 60, 90, 120)	54 (0, 40, 80, 120)	54 (0, 40, 80, 120)
6°	29 (0, 30, 60, 90, 120)	84 (0, 40, 80, 120)	29 (0, 30, 60, 90, 120)
7°	54 (0, 40, 80, 120)	10 (0, 120)	59 (0, 30, 60, 90, 120)
8°	16 (0, 40, 80)	18 (0, 60, 120)	30 (completo)
9°	20 (0, 10, 20, 30)	48 (0, 60, 120)	48 (0, 60, 120)
10°	79 (0, 5, 10, 15)	40 (0, 120)	40 (0, 120)
11°	27 (0, 15, 30, 45, 60)	78 (0, 60, 120)	16 (0, 40, 80)
12°	48 (0, 60, 120)	70 (0, 120)	28 (0, 20, 40, 60, 80)
13°	28 (0, 20, 40, 60, 80)	29 (0, 30, 60, 90, 120)	84 (0, 40, 80, 120)
14°	40 (0, 120)	89 (0, 30, 60, 90, 120)	58 (0, 20, 40, 60, 80)
15°	1 (0, 5)	59 (0, 30, 60, 90, 120)	46 (0, 40, 80)
16°	58 (0, 20, 40, 60, 80)	16 (0, 40, 80)	27 (0, 15, 30, 45, 60)
17°	5 (0, 30)	46 (0, 40, 80)	70 (0, 120)
18°	90 (completo)	76 (0, 40, 80)	78 (0, 60, 120)
19°	30 (completo)	28 (0, 20, 40, 60, 80)	17 (0, 45,90)
20°	13 (0, 15, 30)	88 (0, 20, 40, 60, 80)	88 (0, 20, 40, 60, 80)
21°	7 (0, 45)	17 (0, 45,90)	9 (0, 90)
22°	22 (0, 20, 40, 60)	58 (0, 20, 40, 60, 80)	76 (0, 40, 80)
23°	46 (0, 40, 80)	47 (0, 45,90)	89 (0, 30, 60, 90, 120)
24°	51 (0, 15, 30, 45)	23 (0, 30, 60, 90)	23 (0, 30, 60, 90)
25°	44 (0, 20, 40)	77 (0, 45,90)	22 (0, 20, 40, 60)
26°	9 (0, 90)	53 (0, 30, 60, 90)	7 (0, 45)
27°	17 (0, 45, 90)	83 (0, 30, 60, 90)	53 (0, 30, 60, 90)
28°	36 (0, 40)	9 (0, 90)	52 (0, 20, 40, 60)
29°	88 (0, 20, 40, 60, 80)	39 (0, 90)	67 (0, 45)
30°	52 (0, 20, 40, 60)	27 (0, 15, 30, 45, 60)	51 (0, 15, 30, 45)
31°	67 (0, 45)	69 (0, 90)	36 (0, 40)
32°	84 (0, 40, 80, 120)	57 (0, 15, 30, 45, 60)	47 (0, 45, 90)
33°	23 (0, 30, 60, 90)	87 (0, 15, 30, 45, 60)	38 (0,60)
34°	70 (0, 120)	8 (0, 60)	82 (0, 20, 40, 60)
35°	78 (0, 60, 120)	38 (0, 60)	39 (0, 90)
36°	53 (0, 30, 60, 90)	22 (0, 20, 40, 60)	8 (0, 60)
37°	76 (0, 40, 80)	68 (0, 60)	57 (0, 15, 30, 45, 60)
38°	6 (0, 40)	52 (0, 20, 40, 60)	6 (0, 40)
39°	82 (0, 20, 40, 60)	82 (0, 20, 40, 60)	37 (0, 45)
40°	14 (0, 20, 40)	7 (0, 45)	15 (0, 30, 60)
41°	89 (0, 30, 60, 90, 120)	37 (0, 45)	45 (0, 30, 60)
42°	21 (0, 15, 30, 45)	15 (0, 30, 60)	21 (0, 15, 30, 45)
43°	38 (0, 60)	67 (0, 45)	14 (0, 20, 40)
44°	37 (0, 45)	45 (0, 30, 60)	26 (0, 10, 20, 30, 40)
45°	45 (0, 30, 60)	75 (0, 30, 60)	81 (0, 15, 30, 45)
46°	15 (0, 30, 60)	6 (0, 40)	56 (0, 10, 20, 30, 40)
47°	26 (0, 10, 20, 30, 40)	36 (0, 40)	90 (completo)
48°	8 (0, 60)	21 (0, 15, 30, 45)	
49°	33 (0, 15)	66 (0, 40)	
50°	57 (0, 15, 30, 45, 60)	51 (0, 15, 30, 45)	
51°	39 (0,90)	81 (0, 15, 30, 45)	
52°	81 (0, 15, 30, 45)	26 (0, 10, 20, 30, 40)	
53°	47 (0, 45,90)	56 (0, 10, 20, 30, 40)	
54°	56 (0, 10, 20, 30, 40)	14 (0, 20, 40)	

### 3.3 ÓXIDO NITROSO (N<sub>2</sub>O)

A taxa de emissão de referência para o N<sub>2</sub>O foi de 0,201 µg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>. Os valores de N<sub>2</sub>O, quantificados por cromatografia, ficaram próximos do limite de detecção do equipamento, o que influenciou no resultado de algumas combinações com pouco tempo de fechamento, isto também explica o alto desvio da taxa de emissão em diversas combinações.

A taxa de emissão e o intervalo de confiança para as 90 combinações avaliadas estão apresentados na Figura 5. As combinações com tempo de fechamento de até 20 minutos e pequeno número de amostras coletadas apresentaram os maiores desvios, mesmo comportamento observado para os outros gases.

As taxas de emissão de N<sub>2</sub>O para as combinações de câmara AP-5 ficaram próximas da taxa de referência e por isto 24 combinações foram aprovadas no critério da exatidão e em relação a precisão foram aprovadas as combinações com tempo de fechamento mínimo de 40 minutos. Em relação a câmara AP-8, as taxas de emissão apresentaram muitos valores negativos e conseqüentemente foram aprovadas apenas nove combinações no critério da exatidão, porém, em relação a precisão o comportamento foi igual a AP-5, para a qual foram aprovadas as mesmas 18 combinações. As câmaras AP-13 tiveram 21 combinações aprovadas no critério da exatidão, e avaliando o critério da precisão o desempenho foi o mesmo que para os outros dois tamanhos.

Após a avaliação dos dois critérios restaram 41 combinações que passaram por ambos. O critério para a classificação das combinações aprovadas foi o mesmo utilizado para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O ranqueamento das combinações aprovadas em cada critério e das aprovadas nos dois esta apresentado na Tabela 4.

As câmaras aprovadas no critério da exatidão variaram no máximo 0,478 µg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> em relação a da taxa de emissão de referência e para intervalo de confiança o valor

máximo das aprovadas foi de  $3,285 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Para as combinações aprovadas nos dos critérios a diferença na exatidão para referência foi de  $0,446 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$  e para ao intervalo de confiança foi de  $3,148 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

A câmara AP-5 e AP-13 forneceram 17 opções de combinações cada uma. Em relação ao tempo de fechamento ambas precisam de no mínimo 40 minutos. A câmara AP-8 não apresentou um bom desempenho para a medição de  $\text{N}_2\text{O}$  na maioria das combinações e por isto forneceu apenas sete opções de combinações e com tempo de fechamento mínimo de 45 minutos. A melhor combinação classificada foi a 29 (0, 30, 60, 90, 120), a qual é referente a câmara AP-5 e que necessita de tempo de fechamento de 120 minutos e de 5 amostras coletadas.

#### 3.4 DESEMPENHO DAS CÂMARAS PARA $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ e $\text{N}_2\text{O}$

Primeiramente a avaliação foi realizada independentemente para cada gás. Posteriormente foram selecionadas as combinações mais adequadas para medir simultaneamente os três gases de interesse. Estas combinações foram novamente ranqueadas. Para esta classificação foi somada a nota de cada combinação aprovada para cada gás e a menor nota foi ranqueada em primeiro, a segunda menor em segundo e assim sucessivamente, sempre da menor nota para maior. O ranqueamento das combinações aprovadas para cada gás e para os três gases está apresentada na Tabela 5.

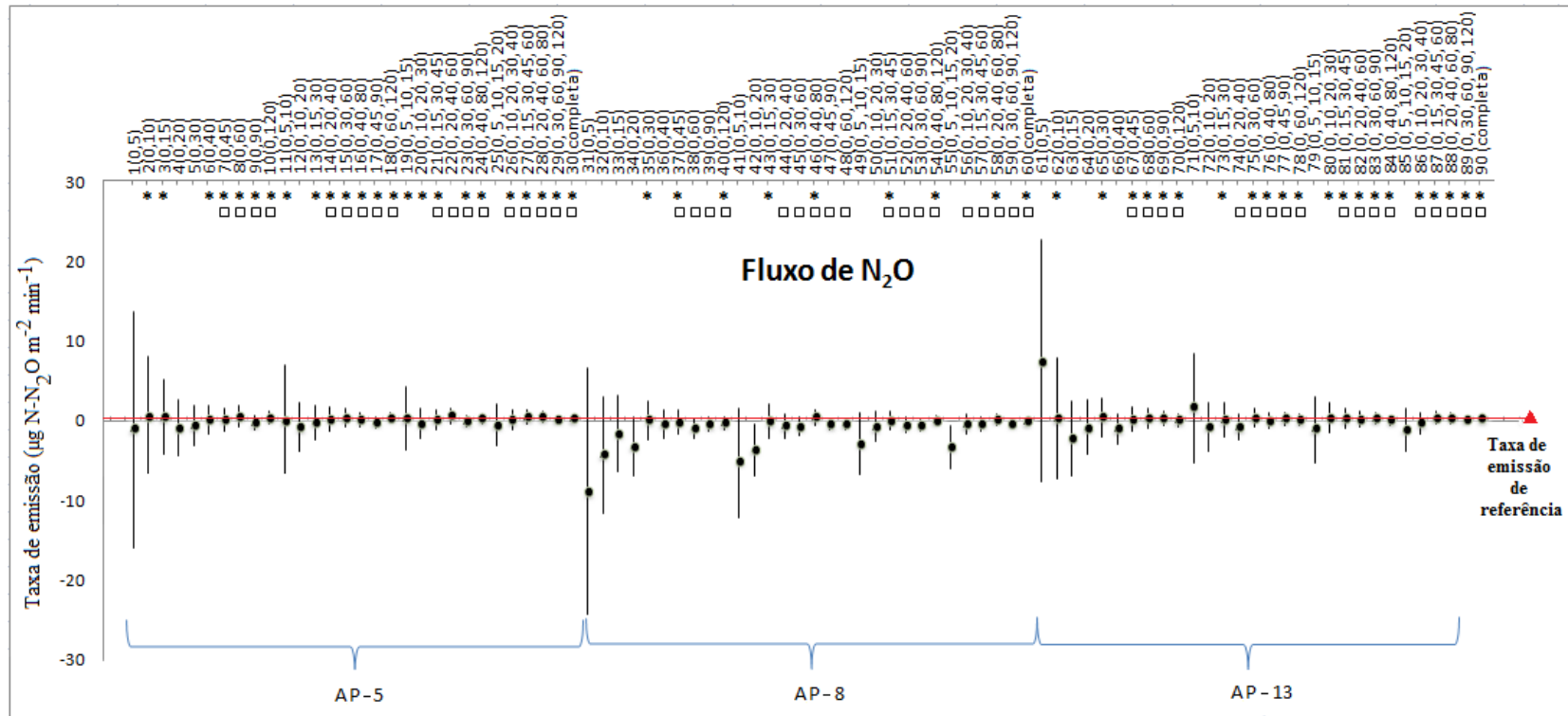


Figura 5. Fluxo médio de N<sub>2</sub>O e intervalo de confiança (95%) das 90 combinações entre tamanho da câmara (AP-5, AP-8 AP-13), tempo de fechamento da câmara (5 a 120 minutos) e número de amostras coletadas (2, 3, 4, 5 e 12). As taxas de emissão são representadas pelos círculos pretos e as linhas verticais representam o intervalo de confiança (95%) da taxa de emissão. Cada taxa de emissão para cada combinação é uma média de 27 observações (3 repetições, 3 doses de ureia e 3 épocas do ano). Os asteriscos representam às combinações que passaram no critério da exatidão e os quadrados vazados as combinações aprovadas no critério da precisão.

\* A taxa de emissão de referência para o N<sub>2</sub>O foi de 0,201 µg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>.



Tabela 4. Ranqueamento das combinações aprovadas no critério da exatidão e precisão e das aprovadas nos dois critérios para o N<sub>2</sub>O.

Classificação	Exatidão	Precisão	Aprovadas nos 2 critérios
1°	16 (0, 40, 80)	90 (completo)	29 (0, 30, 60, 90, 120)
2°	21 (0, 15, 30, 45)	60 (completo)	78 (0, 60, 120)
3°	67 (0, 45)	30 (completo)	89 (0, 30, 60, 90, 120)
4°	78 (0, 60, 120)	59 (0, 30, 60, 90, 120)	84 (0, 40, 80, 120)
5°	58 (0, 20, 40, 60, 80)	29 (0, 30, 60, 90, 120)	58 (0, 20, 40, 60, 80)
6°	7 (0, 45)	89 (0, 30, 60, 90, 120)	90 (completo)
7°	73 (0, 15, 30)	24 (0, 40, 80, 120)	30 (completo)
8°	6 (0, 40)	84 (0, 40, 80, 120)	16 (0, 40, 80)
9°	29 (0, 30, 60, 90, 120)	54 (0, 40, 80, 120)	24 (0, 40, 80, 120)
10°	14 (0, 20, 40)	48 (0, 60, 120)	54 (0, 40, 80, 120)
11°	82 (0, 20, 40, 60)	18 (0, 60, 120)	77 (0, 45,90)
12°	89 (0, 30, 60, 90, 120)	78 (0, 60, 120)	70 (0, 120)
13°	35 (0, 30)	83 (0, 30, 60, 90)	83 (0, 30, 60, 90)
14°	84 (0, 40, 80, 120)	23 (0, 30, 60, 90)	60 (completo)
15°	70 (0, 120)	53 (0, 30, 60, 90)	21 (0, 15, 30, 45)
16°	26 (0, 10, 20, 30, 40)	17 (0, 45, 90)	82 (0, 20, 40, 60)
17°	77 (0, 45, 90)	58 (0, 20, 40, 60, 80)	23 (0, 30, 60, 90)
18°	11 (0, 5,10)	88 (0, 20, 40, 60, 80)	88 (0, 20, 40, 60, 80)
19°	51 (0, 15, 30, 45)	47 (0, 45, 90)	18 (0, 60, 120)
20°	81 (0, 15, 30, 45)	28 (0, 20, 40, 60, 80)	67 (0, 45)
21°	90 (completo)	77 (0, 45, 90)	7 (0, 45)
22°	62 (0, 10)	40 (0, 120)	76 (0, 40, 80)
23°	30 (completo)	10 (0, 120)	10 (0, 120)
24°	76 (0, 40, 80)	70 (0, 120)	69 (0, 90)
25°	24 (0, 40, 80, 120)	87 (0, 15, 30, 45, 60)	51 (0, 15, 30, 45)
26°	83 (0, 30, 60, 90)	27 (0, 15, 30, 45, 60)	81 (0, 15, 30, 45)
27°	54 (0, 40, 80, 120)	57 (0, 15, 30, 45, 60)	26 (0, 10, 20, 30, 40)
28°	19 (0, 5, 10, 15)	39 (0, 90)	87 (0, 15, 30, 45, 60)
29°	69 (0, 90)	9 (0, 90)	14 (0, 20, 40)
30°	88 (0, 20, 40, 60, 80)	69 (0, 90)	17 (0, 45, 90)
31°	15 (0, 30, 60)	16 (0, 40, 80)	28 (0, 20, 40, 60, 80)
32°	68 (0, 60)	76 (0, 40, 80)	27 (0, 15, 30, 45, 60)
33°	43 (0, 15, 30)	46 (0, 40, 80)	15 (0, 30, 60)
34°	23 (0, 30, 60, 90)	82 (0, 20, 40, 60)	75 (0, 30, 60)
35°	10 (0, 120)	22 (0, 20, 40, 60)	46 (0, 40, 80)
36°	75 (0, 30, 60)	52 (0, 20, 40, 60)	40 (0, 120)
37°	87 (0, 15, 30, 45, 60)	45 (0, 30, 60)	68 (0, 60)
38°	80 (0, 10, 20, 30)	75 (0, 30, 60)	9 (0, 90)
39°	18 (0, 60, 120)	15 (0, 30, 60)	37 (0, 45)
40°	60 (completo)	51 (0, 15, 30, 45)	8 (0, 60)
41°	46 (0, 40, 80)	21 (0, 15, 30, 45)	86 (0, 10, 20, 30, 40)
42°	65 (0, 30)	81 (0, 15, 30, 45)	
43°	27 (0, 15, 30, 45, 60)	56 (0, 10, 20, 30, 40)	
44°	37 (0, 45)	38 (0, 60)	
45°	28 (0, 20, 40, 60, 80)	68 (0, 60)	
46°	3 (0, 15)	26 (0, 10, 20, 30, 40)	
47°	17 (0, 45, 90)	8 (0, 60)	
48°	2 (0, 10)	86 (0, 10, 20, 30, 40)	
49°	13 (0, 15, 30)	7 (0,45)	
50°	9 (0, 90)	67 (0, 45)	
51°	8 (0, 60)	37 (0, 45)	
52°	86 (0, 10, 20, 30, 40)	44 (0, 20, 40)	
53°	40 (0, 120)	14 (0, 20, 40)	
54°	20 (0, 10, 20, 30)	74 (0, 20, 40)	

Tabela 5. Ranqueamento das combinações selecionadas para o CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O e o ranqueamento geral.

Class.	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	Aprovadas para os 3 gases
1°	58 (0, 20, 40, 60, 80)	60 (completo)	29 (0, 30, 60, 90, 120)	29 (0, 30, 60, 90, 120)
2°	30 (completo)	24 (0, 40, 80, 120)	78 (0, 60, 120)	30 (completo)
3°	28 (0, 20, 40, 60, 80)	10 (0, 120)	89 (0, 30, 60, 90, 120)	58 (0, 20, 40, 60, 80)
4°	16 (0, 40, 80)	18 (0, 60, 120)	84 (0, 40, 80, 120)	16 (0, 40, 80)
5°	23 (0, 30, 60, 90)	54 (0, 40, 80, 120)	58 (0, 20, 40, 60, 80)	24 (0, 40, 80, 120)
6°	27 (0, 15, 30, 45, 60)	29 (0, 30, 60, 90, 120)	90 (completo)	60 (completo)
7°	22 (0, 20, 40, 60)	59 (0, 30, 60, 90, 120)	30 (completo)	54 (0, 40, 80, 120)
8°	29 (0, 30, 60, 90, 120)	30 (completo)	16 (0, 40, 80)	18 (0, 60, 120)
9°	15 (0, 30, 60)	48 (0, 60, 120)	24 (0, 40, 80, 120)	23 (0, 30, 60, 90)
10°	46 (0, 40, 80)	40 (0, 120)	54 (0, 40, 80, 120)	84 (0, 40, 80, 120)
11°	53 (0, 30, 60, 90)	16 (0, 40, 80)	77 (0, 45, 90)	28 (0, 20, 40, 60, 80)
12°	24 (0, 40, 80, 120)	28 (0, 20, 40, 60, 80)	70 (0, 120)	89 (0, 30, 60, 90, 120)
13°	17 (0, 45, 90)	84 (0, 40, 80, 120)	83 (0, 30, 60, 90)	10 (0, 120)
14°	60 (completo)	58 (0, 20, 40, 60, 80)	60 (completo)	78 (0, 60, 120)
15°	18 (0, 60, 120)	46 (0, 40, 80)	21 (0, 15, 30, 45)	27 (0, 15, 30, 45, 60)
16°	54 (0, 40, 80, 120)	27 (0, 15, 30, 45, 60)	82 (0, 20, 40, 60)	46 (0, 40, 80)
17°	59 (0, 30, 60, 90, 120)	70 (0, 120)	23 (0, 30, 60, 90)	17 (0, 45, 90)
18°	90 (completo)	78 (0, 60, 120)	88 (0, 20, 40, 60, 80)	70 (0, 120)
19°	9 (0, 90)	17 (0, 45,90)	18 (0, 60, 120)	7 (0, 45)
20°	57 (0, 15, 30, 45, 60)	88 (0, 20, 40, 60, 80)	67 (0, 45)	90 (completo)
21°	26 (0, 10, 20, 30, 40)	9 (0, 90)	7 (0, 45)	9 (0, 90)
22°	48 (0, 60, 120)	76 (0, 40, 80)	76 (0, 40, 80)	40 (0, 120)
23°	7 (0, 45)	89 (0, 30, 60, 90, 120)	10 (0, 120)	15 (0, 30, 60)
24°	47 (0, 45, 90)	23 (0, 30, 60, 90)	69 (0, 90)	21 (0, 15, 30, 45)
25°	21 (0, 15, 30, 45)	22 (0, 20, 40, 60)	51 (0, 15, 30, 45)	51 (0, 15, 30, 45)
26°	89 (0, 30, 60, 90, 120)	7 (0, 45)	81 (0, 15, 30, 45)	26 (0, 10, 20, 30, 40)
27°	10 (0, 120)	53 (0, 30, 60, 90)	26 (0, 10, 20, 30, 40)	14 (0, 20, 40)
28°	6 (0, 40)	52 (0, 20, 40, 60)	87 (0, 15, 30, 45, 60)	8 (0, 60)
29°	84 (0, 40, 80, 120)	67 (0, 45)	14 (0, 20, 40)	37 (0, 45)
30°	8 (0, 60)	51 (0, 15, 30, 45)	17 (0, 45, 90)	
31°	14 (0, 20, 40)	36 (0, 40)	28 (0, 20, 40, 60, 80)	
32°	52 (0, 20, 40, 60)	47 (0, 45,90)	27 (0, 15, 30, 45, 60)	
33°	78 (0, 60, 120)	38 (0, 60)	15 (0, 30, 60)	
34°	40 (0, 120)	82 (0, 20, 40, 60)	75 (0, 30, 60)	
35°	45 (0, 30, 60)	39 (0, 90)	46 (0, 40, 80)	
36°	51 (0, 15, 30, 45)	8 (0, 60)	40 (0, 120)	
37°	38 (0, 60)	57 (0, 15, 30, 45, 60)	68 (0, 60)	
38°	39 (0, 90)	6 (0, 40)	9 (0, 90)	
39°	70 (0, 120)	37 (0, 45)	37 (0, 45)	
40°	44 (0, 20, 40)	15 (0, 30, 60)	8 (0, 60)	
41°	56 (0, 10, 20, 30, 40)	45 (0, 30, 60)	86 (0, 10, 20, 30, 40)	
42°	37 (0, 45)	21 (0, 15, 30, 45)		
43°	36 (0, 40)	14 (0, 20, 40)		
44°		26 (0, 10, 20, 30, 40)		
45°		81 (0, 15, 30, 45)		
46°		56 (0, 10, 20, 30, 40)		
47°		90 (completo)		

Das 90 combinações possíveis incluindo os três tamanhos de câmara, restaram 29 opções para serem utilizadas, seguindo os critérios de escolha. A câmara AP-5 apresentou 17 combinações, a AP-8 apresentou sete e a AP-13 apresentou cinco.

A câmara AP-5, independentemente do número de coletas, apresentou a combinação com menor tempo de fechamento, o qual foi de 40 minutos. A câmara AP-8 necessita de pelo menos de 45 minutos de tempo de fechamento. Para este tamanho de câmara as combinações selecionadas para os três gases foram as mesmas que para o N<sub>2</sub>O, indicando que este gás limitou as opções de combinações. Para a câmara AP-13 o gás limitante foi o CO<sub>2</sub>, já que as combinações aprovadas para medir este gás foram as mesmas aprovadas para medir os três gases simultaneamente, em que o tempo de fechamento mínimo foi de 120 minutos.

#### **4. DISCUSSÃO**

A câmara AP-5 apresentou desempenho semelhante para o CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, pois o tempo de fechamento mínimo foi de 40 minutos e as combinações selecionadas foram similares. Esta câmara foi avaliada em diversas condições de emissão, pois contemplou emissão negativa e com pouca variação da concentração em seu interior, caso do CH<sub>4</sub>; emissão positiva e grande variação da concentração no interior da câmara, caso do CO<sub>2</sub>, e emissão positiva com pouca variação da concentração no interior da câmara e com os valores próximos ao limite de detecção do equipamento, como ocorrido para o N<sub>2</sub>O. Os resultados mostraram que para AP-5 o comportamento da emissão de cada gás avaliado não apresentou relação direta com o tempo de fechamento, diferentemente de observado por Yao et al. (2009) e Laville et al. (2011) que concluíram que fluxos baixos e valores próximos ao limite de detecção do método de análise necessitam mais tempo de fechamento da câmara.

A câmara AP-8 para medição do N<sub>2</sub>O e AP-13 para medição de CH<sub>4</sub> apresentaram poucas combinações aprovadas no critério da exatidão. A câmara AP-8 não apresentou um bom desempenho para a medição de N<sub>2</sub>O, principalmente nas combinações com tempo de fechamento de até 20 minutos, uma vez que todas as combinações apresentaram taxas de emissão negativa. Em relação a câmara AP-13, a medição de CH<sub>4</sub> apresentou diversas taxas de emissão positivas nas combinações com tempo de fechamento de até 30 minutos. Este desempenho não satisfatório para medições com pequeno tempo de fechamento para as câmaras AP-8 e AP-13 pode estar relacionado a duas questões: (1) A concentração do gás dentro da câmara ficou perto do limite de detecção do cromatógrafo e/ou ocorreu pequena variação da concentração. Para melhorar o desempenho é necessário aumentar o tempo de fechamento, espaçar o tempo de coleta entre as amostras e coletar pelo menos três amostras para observar a tendência de ascensão ou decréscimo da curva de concentração, o que nem sempre é possível com a coleta de apenas duas amostras. Aumentando o tempo de fechamento em cada experimento, quando as amostras estão igualmente espaçadas no tempo, aumenta o intervalo entre o tempo de coleta das amostras e proporciona uma maior variação da concentração do gás dentro da câmara, minimizando o fato da concentração estar perto do limite de detecção ou com pequena variação. (2) O efeito da colocação da câmara na base, pois podem ocorrer valores irrealistas nas medições logo após a colocação da câmara devido a pequenas diferenças de pressão (Davidson et al., 2002; Levy et al., 2011).

A avaliação da câmara AP-8 e AP-13 para medir N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>, respectivamente, indicou que as câmaras com maior volume precisam de mais tempo de medição em relação as menores, pois com tempo de fechamento de até 20 minutos a variação da concentração é pequena em relação a concentração inicial (ambiente) no interior da câmara, podendo provocar imprecisão nas estimativas dos fluxos (Venterea et al., 2009). Em geral, áreas com baixa emissão o tempo de fechamento deve ser aumentado e em áreas com alta emissão o

tempo deve ser reduzido (Matthias et al.,1980). Estes resultados mostraram que para o CH<sub>4</sub> a diferença do tamanho da câmara influenciou na taxa de emissão, diferente de observado por Liu et al. (2007) que concluiu que o tamanho da câmara não afetou as estimativas de fluxo de CH<sub>4</sub>.

A câmara AP-8 para os gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e a câmara AP-13 para N<sub>2</sub>O apresentaram desempenho semelhante com base nos critérios avaliados, devido as combinações selecionadas serem praticamente as mesmas e a possibilidade de realizar coletas com tempo de fechamento de 45 minutos.

A câmara AP-13, não teve um bom desempenho para medição de CO<sub>2</sub>, pois apresentou apenas cinco opções de combinações aprovadas no critério da exatidão, uma vez que as demais forneceram taxas de emissão bem acima da taxa de referência, e além disto, todas as combinações aprovadas possuem tempo de fechamento superior aos outros gases, necessitando de 120 minutos de tempo mínimo de fechamento. Esta diferença de taxa de emissão na maioria das combinações pode ser explicada devido a maior área de captação da câmara AP-13 em relação as outras, pois o fluxo de gás é proporcional a área de captação e a perda de gás é proporcional ao perímetro, por isto quando aumenta a área de captação, aumenta o fluxo do gás para o interior da câmara a uma taxa maior do que a perda por difusão lateral devido ao aumento do perímetro (Healy et al., 1996; Rochette & Eriksen-Hamel, 2008).

Foi verificado que houve diminuição da taxa de emissão com o aumento no tempo de fechamento para CO<sub>2</sub> na AP-8 e AP-13, apesar das câmaras não terem apresentado indício de saturação. Pode ter ocorrido a diminuição da taxa de difusão do solo para câmara devido ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na câmara e como consequência uma possível subestimação do fluxo para as combinações com longo tempo de fechamento (Norman et al.,1997; Davidson et al., 2002). Este efeito do decréscimo da taxa de difusão pode ocorrer logo após a

colocação da câmara e causar um declínio contínuo enquanto a câmara permanecer no solo (Hutchinson & Livingston, 1993). Para minimizar este efeito da alteração da taxa de difusão é necessário diminuir o tempo de fechamento das medições, contanto que o método consiga detectar pequenas variações da concentração no interior da câmara (Davidson et al., 2002). Pumpanen et al. (2004) verificaram subestimação da taxa de emissão quando os fluxos foram calculados por um período de 30 minutos em relação ao período de 10 minutos. Outro ponto negativo de longos tempos de fechamento é o risco da difusão lateral do gás abaixo da base da câmara (Hutchinson & Livingston, 2001; Rochette & Eriksen-Hamel, 2008; Rochette, 2011). Além da diminuição do tempo de fechamento e da inserção de bases para retardar a difusão lateral, outra solução recomendada para minimizar os impactos da diminuição da taxa de difusão é o ajuste de um modelo não linear para o aumento da concentração dos gases (Healy et al., 1996). Levy et al. (2011) listou 11 incertezas nas medições de fluxos de gases a partir do solo e avaliou que o principal fator de influencia é a escolha do modelo de ajuste dos dados. Para altos fluxos, a curva de acumulação pode não ser linear e este ajuste calcular erroneamente o fluxo dos gases, por isto não é sempre que pode ser aplicado o ajuste linear (Hutchinson & Livingston, 1993). Existem casos em que o ajuste não linear da curva não é simples de ser realizado e também o número de amostras coletadas necessita ser aumentado para possibilitar o ajuste (Levy et al., 2011). Caso o ajuste não linear seja feito de forma errada pode ocasionar erros nos cálculos das taxas e gerar valores mais distantes da realidade do que os obtidos pelo ajuste linear. Em geral é recomendado o uso do ajuste linear, mesmo podendo apresentar um pequeno erro de exatidão no cálculo da taxa, pois este é menos sensível ao ruído dos dados e apresenta menores desvios (Venterea et al., 2009; Levy et al., 2011). A câmara AP-5 (a menor entre as avaliadas) não apresentou tendência de subestimação do que as outras, resultado diferente de obtido por Pihlatie et al. (2013) que sugerem aumentar o volume da câmara para minimizar a subestimação do fluxo.

As combinações aprovadas individualmente e simultaneamente para CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O mostraram que medições com menos de quatro amostras, caso não ocorra nenhuma perda amostra, podem gerar resultados confiáveis nos fluxos de gases, diferindo de Parkin et al. (2010) e Rochette & Eriksen-Hamel (2008), que recomendam que deve ser coletado no mínimo três amostras para o calcular o fluxo de gás do solo e Rochette (2011) que recomenda o mínimo de quatro amostras. Levy et al. (2009) citam que o aumento do número amostras coletadas diminui o desvio do cálculo da taxa, resultado similar obtido neste estudo, sugerindo o aumento do número de amostras por câmara ao invés de mais câmaras. Apesar de aprovadas combinações com apenas duas amostras é importante usar com restrição este tipo de combinação, pois com curto tempo de fechamento pode ser detectado um fluxo irreal devido a pouca ou muita variação da concentração no interior da câmara, e caso ocorra a perda de uma amostra não é possível calcular a taxa de emissão.

Na avaliação do tamanho das câmaras para medição simultânea dos três gases de interesse, a câmara AP-5, independentemente do número de coletas, apresentou a combinação com menor tempo de fechamento, o qual foi de 40 minutos, não sendo possível utilizar a recomendação de tempo de fechamento menor ou igual a 20 minutos (Rochette & Eriksen-Hamel, 2008) ou menor do que 30 minutos (Rochette, 2011), entretanto é possível seguir a recomendação de Parkin et al. (2010) em que a medição não dure mais do que 60 minutos. Nos resultados as combinações com pouco tempo de fechamento apresentaram grande variação no intervalo de confiança, resultado semelhante ao obtido por Venterea et al. (2009).

Rochette & Eriksen-Hamel (2008) recomendam utilizar câmaras com razão AP maior que 10, mas foi mostrado neste estudo que câmaras com razão AP-5 e AP-8 também são eficazes para medições dos gases.

As melhores combinações ranqueadas para CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O foram 58 (0, 20, 40, 60, 80), 60 (completa) e 29 (0, 30, 60, 90, 120), respectivamente. Isto mostrou que os resultados

mais precisos e exatos foram obtidos com tempo de fechamento superior a 80 minutos e com no mínimo de cinco amostras coletadas.

Em geral as câmaras menores necessitam de menos tempo de medição em relação às câmaras maiores, pois as grandes apresentam maiores desvios da taxa de emissão com pequeno tempo de fechamento e pequena quantidade de amostras. Na avaliação das combinações aprovadas restaram mais opções para a câmara AP-5, portanto em áreas onde não se conhece o comportamento da emissão é recomendado utilizar este tamanho de câmara, pois ela se adaptou melhor nas condições de emissão testada.



## 5 CONCLUSÃO

Os três tamanhos de câmaras avaliados podem ser utilizados para medir as emissões de gases a partir do solo. A câmara AP-5 não apresentou diferença no tempo de fechamento e no número de amostras coletadas entre os 3 gases avaliados ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ), mostrando que as diversas condições de emissão não influenciaram no desempenho da câmara. As câmaras AP-8 e AP-13 apresentaram algumas restrições, pois necessitam de maior tempo de fechamento e maior espaçamento entre as coletas de gases quando a variação da concentração é pequena ou os valores estão próximos do limite de detecção do cromatógrafo. Quando ocorre grande variação da concentração no interior destas câmaras é necessário diminuir o tempo de fechamento para evitar a alteração da taxa de difusão do gás do solo para o ar interno da câmara ou avaliar a necessidade de utilização de um ajuste não linear das concentrações medidas.

O tempo mínimo de fechamento obtido para medir simultaneamente os três gases foi de 40 minutos, referente à câmara AP-5. Em relação ao número de amostras coletadas em cada câmara foi verificado que é possível realizar coletas em qualquer condição de emissão com 2, 3, 4, 5 ou 12 amostras, independente do tamanho da câmara. Faz-se restrição para o uso da coleta de apenas duas amostras, pois a curva pode apresentar uma inclinação incorreta geralmente em curto tempo de fechamento, e caso ocorra a perda de uma amostra não é possível calcular a taxa de emissão. A maior precisão e exatidão das taxas de emissão foram obtidas em combinações com maior número de amostras coletadas e maior tempo de fechamento.

## 6 LITERATURA CITADA

- ALVES, B. J. R.; SMITH, K. A.; FLORES, R. A.; CARDOSO, A. S.; OLIVEIRA, W. R. D.; JANTALIA, C. P.; URGUAGA, S. & BODDEY, R. M. Selection of the most suitable sampling time for static chambers for the estimation of daily mean N<sub>2</sub>O flux from soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 46: 129-135, 2012.
- BEKKU, Y.; KOIZUMI, H.; OIKAWA, T. & IWAKI, H. Examination of four methods for measuring soil respiration. *Applied Soil Ecology*, 5: 247-254, 1997.
- CAMARDA, M.; GURRIERI, S. & VALENZA, M. Effects of soil gas permeability and recirculation flux on soil CO<sub>2</sub> flux measurements performed using a closed dynamics accumulation chamber. *Chemical Geology*, 265: 387-393, 2009.
- COSTA, F. S.; GOMES, J.; BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Métodos para Avaliação das Emissões de Gases do Efeito Estufa no Sistema Solo-atmosfera. *Ciência Rural*, 36:693-700, 2006.
- COUTINHO, R. P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R.; TORRES, A. Q. A. & JANTALIA, C. P. Estoque de carbono e nitrogênio e emissão de N<sub>2</sub>O em diferentes usos do solo na Mata Atlântica. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, 45: 195-203, 2010.
- DALAL, R. C.; WANG, W.; ROBERTSON, G. P. & PARTON, W. J. Nitrous oxide emission from Australian agricultural lands and mitigation options: a review. *Australian Journal of Soil Research*, 41:165-195, 2003.
- DAVIDSON, E. A.; SAVAGE, K.; VERCHOT, L.V. & NAVARRO, R. Minimizing artifact and biases in chamber-based measurements of soil respiration. *Agricultural and Forest Meteorology*, 113:21-37, 2002.

- DENMEAD, O. T. Approaches to measuring fluxes of methane and nitrous oxide between landscapes and the atmosphere. *Plant Soil*, 309:5-24, 2008.
- GOMES, J.; BAYER, C.; COSTA, F. S.; PICCOLO, M. C.; ZANATTA, J. A.; VIEIRA, F. C. B. & SIX, J. Soil nitrous oxide emissions in long-term cover crops-based rotations under subtropical climate. *Soil & Tillage Research*, 106: 36-44, 2009.
- HEALY, R. W.; STRIEGEL, R. G.; RUSSELL, T. F.; HUTCHINSON, G. L. & LIVINGSTON, G. P. Numerical Evaluation of Static-Chamber Measurements of Soil-Atmosphere Gas Exchange: Identification of Physical Processes. *Soil Science Society of America*, 60:740-747, 1996.
- HOUGHTON, R.A. Temporal Patterns of Land-use Change and Carbon Storage in China and Tropical Asia. *Science in China (Series C)*, 45:10-17, 2002.
- HUTCHINSON, G. L & LIVINGSTON, G, P. Use of Chamber Systems to Measure Trace Gas Fluxes. *Agriculture Ecosystem Effects on Trace Gases and Global Climate Change (special publication)*, 55:63-78, 1993.
- HUTCHINSON, G. L & LIVINGSTON, G, P. Vents and seals in non-steady-state chambers used for measuring gas exchange between soil and the atmosphere. *European Journal of Soil Science*, 52: 675-682, 2001.
- HUTCHINSON, G. L. & ROCHETTE, P. Non-Flow-Through Steady-State Chambers for Measuring Soil Respiration: Numerical Evaluation of Their Performance. *Soil Science Society of America*, 67:166-180, 2003.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE. IPCC. 2007. *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. Geneva, Switzerland, 2007. 104p.*

- JANSSENS, I. A.; KOWALSKI, A. S.; LONGDOZ, B. & CEULEMANS, R. Assessing Forest Soil CO<sub>2</sub> Efflux: an in situ Comparison of Four Techniques. *Tree Physiology*, 20:23-32, 2000.
- JANTALIA, C. P.; SANTOS, H. P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. & ALVES, B. J. R. Fluxes of nitrous oxide from soil under different crop rotations and tillage systems in the South of Brazil. *Nutr. Cycl. Agroecosyst*, 82:161-173, 2008.
- JOHNSON, J. M. F.; REICOSKY, D.C.; ALLMARAS, R. R. SAUER, T. J.; VENTEREA, R. T. & DELL, C. J. Greenhouse gas contributions and mitigation potential of agriculture in the central USA. *Soil & Tillage Research*, 83:73-94, 2005.
- LAVILLE, P.; LEHUGER, S.; LOUBET, B.; CHAUMARTIN, F. & CELLIER, P. Effect of management, climate and soil conditions on N<sub>2</sub>O and NO emissions from an arable crop rotation using high temporal resolution measurements. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151:228-240, 2011.
- LEVY, P. E.; GRAY, A.; LEESON, S. R.; GAIAWYN, J.; KELLY, M. P. C.; COOPER, M. D. A.; DINSMORE, K. J.; JONES, S. K. & SHEPPARD, L. J. Quantification of uncertainty in trace gas fluxes measured by the static chamber method. *European Journal of Soil Science*, 62:811-821, 2011.
- LIU, C.; HOLST, J.; BRUGGEMANN, N.; BUTTERBACH-BAHL, K.; YAO, Z.; YUE, J.; HAN, S.; HAN, X.; KRUMMELBEIN, J.; HORN, R. & ZHENG, X. Winter-grazing reduces methane uptake by soils of a typical semi-arid steppe in inner Mongolia, China. *Atmospheric Environment*, 41: 5948-5958, 2007.
- MATTHIAS, A. D.; BLACKMER, A. M. & BREMNER, J. M. A Simple Chamber Technique for Field Measurement of Emissions of Nitrous Oxide from Soils. *Journal of Environmental Quality*, 9:251-256, 1980.

- METAY, A.; OLIVER, R.; SCOPEL, E.; DOUZET, J.; MOREIRA, J. A. A.; MARAUX, F.; FEIGL, B. J. & FELLER, C. N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions from soils under conventional and no-till management practices in Goiânia (Cerrados, Brazil). *Geoderma*, 141:78-88, 2007.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Segunda Comunicação Nacional do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Volume 2. Brasília, 2010. 280p.
- NETO, M. S.; PICCOLO, M. C.; JUNIOR, C. C.; CERRI, C. C. & BERNOUX, M. Emissão de Gases do Efeito Estufa em Diferentes Usos da Terra no Bioma do Cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 35: 63-76, 2011.
- NORMAN, J. M.; KUCHARIK, C. J.; GOWER, S. T.; BALDOCCHI, D. D.; CRILL, P. M.; RAYMENT, M.; SAVAGE, K. & STRIEGL, R. G. A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes. *Journal of Geophysical Research*, 102: 771-777, 1997.
- PARKIN, T. & VENTEREA, R. T. Chamber-based Trace Gas Flux Measurement Protocol. USDA-ARS GRACEnet, 2010.
- PIHLATIE, M. K.; CHRISTIANSEN, J. R.; AALTONEN, H.; KORHONEN, J. F. J.; NORDBO, A.; RASILO, T.; BENANTI, G.; GIEBELS, M.; HELMY, M.; SHEEHY, J.; JONES, S.; JUSZCZAK, R.; KLEFOTH, R.; LOBO-DO-VALE, R.; ROSA, A. P.; SCHREIBER, P.; SERÇA, D.; VICCA, S.; WOLF, B. & PUMPANEN, J. Comparison of static chamber to measure CH<sub>4</sub> emissions from soils. *Agricultural and Forest Meteorology*, 171-172:124-136, 2013.
- PIVA, J. T.; DIECKOW, J.; BAYER, C.; ZANATTA, J. A.; MORAES, A.; PAULETTI, V.; TOMAZI, M. & PERGHER, M. No-till reduces global warming potential in a subtropical Ferralsol. *Plant Soil*, 361: 359-373, 2012.

- PUMPANEN, J.; KOLARI, P.; ILVESNIEMI, H.; MINKKINEN, K.; VESALA, T.; NIINISTO, S.; LOHILA, A.; LARMOLA, T.; MORERO, M.; PIHLATIE, M.; JANSSENS, I.; YUSTE, J. C.; GRÜNZWEIG, J. M.; RETH, S.; SUBKE, J.; SAVAGE, K.; KUTSCH, W.; OSTRENG, G.; ZIEGLER, W.; ANTHONI, P.; LINDROTH, A. & HARI, P. Comparison of different chamber techniques for measuring soil CO<sub>2</sub> efflux. *Agricultural and Forest Meteorology*, 123: 159-176, 2004.
- R Development Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.
- ROCHETTE, P.; ELLERT, B.; GREGORICH, E. G.; DESJARDINS, R. L.; PATTEY, E.; LESSARD, R. & JOHNSON, B. G. Description of a Dynamic Closed Chamber for Measuring Soil Respiration and its Comparison with Other Techniques. *Canadian Journal of Soil Science*, 77:195-203, 1997.
- ROCHETTE, P. & BERTRAND, N. Soil Air Sample Storage and Handling Using Polypropylene Syringes and Glass Vials. *Canadian Journal of Soil Science*, 83: 631-637, 2003.
- ROCHETTE, P. & ERIKSEN-HAMEL, N. S. Chamber Measurements of Soil Nitrous Oxide Flux: Are Absolute Values Reliable? *Soil Science Society of America*, 72:331-342, 2008.
- ROCHETTE, P. Toward a standard non-steady-state chamber methodology for measuring soil N<sub>2</sub>O emissions. *Animal Feed Science and Technology*, 166-167: 141-146, 2011.
- SAVAGE, K. E. & DAVIDSON, E.A. A comparison of manual and automated systems for soil CO<sub>2</sub> flux measurements: trade-offs between spatial and temporal resolution. *Journal of Experiments Botany*, 54: 891-899, 2003.

- SOUSA NETO, E.; CARMO, J. B.; KELLER, M. MARTINS, S. C.; ALVES, L. F.; VIEIRA, S. A.; PICCOLO, M. C.; CAMARGO, P.; COUTO, H. T. Z.; JOLY, C. A. & MARTINELLI, L. A. Soil-atmosphere Exchange of nitrous oxide, methane and carbon dioxide in a gradient of elevation in the coastal Brazilian Atlantic forest. *Biogeosciences*, 8: 733-742, 2011.
- VENTEREA, R. T. & BAKER, J. B. Accuracy and Precision Analysis of Chamber-Based Nitrous Oxide Gas Flux Estimates. *Soil Science Society of America*, 73:1087-1093, 2009.
- VERCHOT, L. V.; DAVIDSON, E. A.; CATTÂNIO, J. H. & ACKERMAN, I. L. Land-Use Change and Biogeochemical Controls of Methane Fluxes in Soils in Eastern Amazonia. *Ecosystems*, 3: 41-56, 2000.
- YAO, Z.; ZHENG, X.; XIE, B.; LIU, C.; MEI, B.; DONG, H.; BUTTERBACH-BAHL, K. & ZHU, J. Comparison of manual and automated chambers for field measurements of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> fluxes from cultivated land. *Atmospheric Environment*, 43: 1888-1896, 2009.

## 7 APÊNDICE

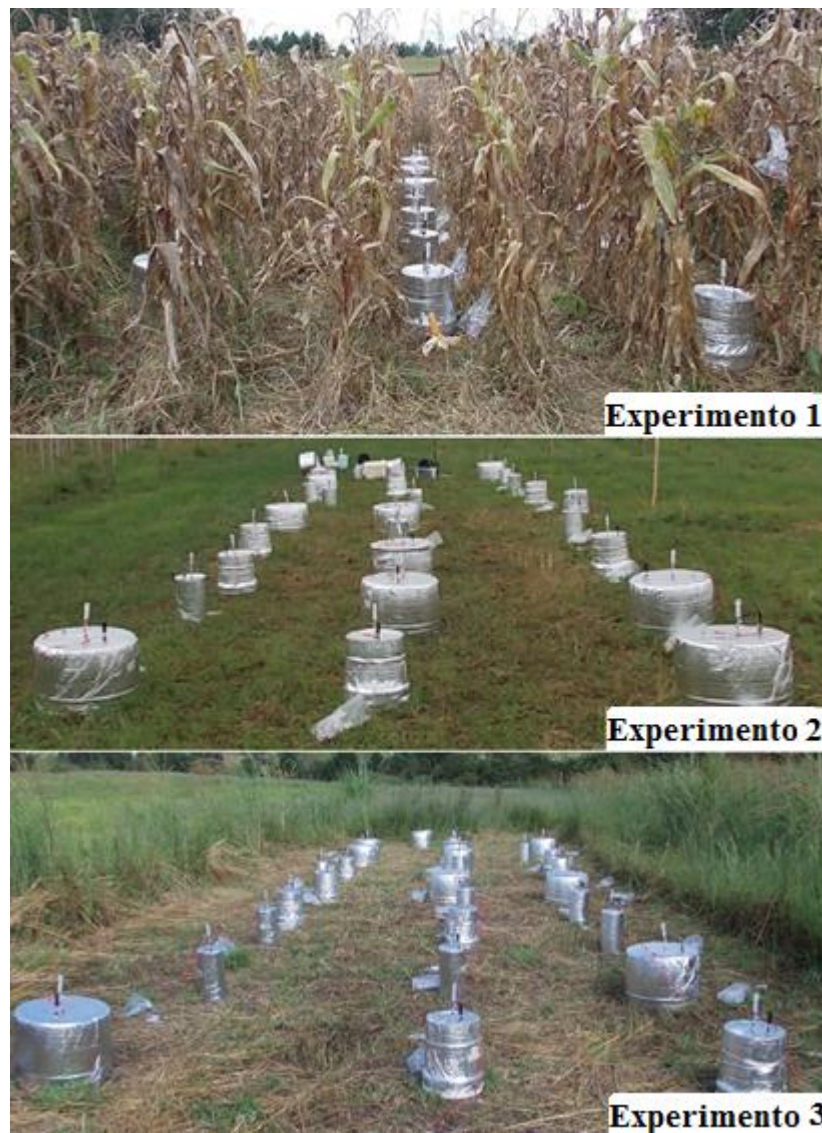


Foto 1. Locais dos experimentos