AUTARQUIA ASSOCIADA Á UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HEXAFLUORETO DE
ENXOFRE (SF₆) NAS REGIÕES NORTE E NORDESTE DO BRASIL**

RICARDO SANTANA DOS SANTOS

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Luciana Vanni Gatti**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PEQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HEXAFLUORETO DE
ENXOFRE (SF₆) NAS REGIÕES NORTE E NORDESTE DO BRASIL**

RICARDO SANTANA DOS SANTOS

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Luciana Vanni Gatti**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SANTOS, R. S. d. ***Estudo do crescimento da concentração de hexafluoreto e enxofre (SF₆) nas regiões norte e nordeste do Brasil***. 2019. 64 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Ricardo Santana dos
Estudo do crescimento da concentração de hexafluoreto de enxofre (SF₆) nas regiões norte e nordeste do Brasil / Ricardo Santana dos Santos; orientadora Luciana Vanni Gatti.
- São Paulo, 2019.
64 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Amazônia. 2. Gases de efeito estufa. 3. hexafluoreto de enxofre. I. Gatti, Luciana Vanni, orient. II. Título.

*Dedico este trabalho a Deus, aos
meus pais, minha esposa e aos
meus amigos...
Sem eles não conseguiria chegar até
aqui...*

AGRADECIMENTOS

À meus pais, Maria e Orlando, pela educação que me deram, ensinando-me a respeitar e honrar com os compromissos por mim assumidos.

A minha esposa Stéphanie, por ser uma grande companheira e amiga, e estar sempre ao meu lado independente dos momentos.

À minha família e amigos por todo carinho e torcida nesta caminhada.

À Dra. Luciana Vanni Gatti, pela oportunidade, orientação e apoio neste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pela infraestrutura para a realização do projeto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa de estudo Proex, concedida para a realização do mestrado.

Às agências de fomento, NERC, NOAA, FAPESP, MCTI e CNPq pelo apoio financeiro e científico na realização dos estudos.

Aos amigos, colegas, professores e funcionários, tanto do IPEN como do INPE, pela amizade, apoio, colaboração na realização deste trabalho, e por toda torcida para que esta etapa pudesse ser alcançada.

ESTUDO DO CRESCIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HEXAFLUORETO DE ENXOFRE (SF₆) NAS REGIÕES NORTE E NORDESTE DO BRASIL

Ricardo Santana dos Santos

RESUMO

O hexafluoreto de enxofre (SF₆) não figura como um dos gases de efeito estufa com as maiores concentrações no planeta Terra, no entanto, é um gás com um potencial de aquecimento global extremamente grande. Portanto, uma quantidade relativamente pequena pode ter um impacto importante nas mudanças climáticas do globo. Ele é um gás antropogênico, suas emissões são provenientes, principalmente, na distribuição de energia elétrica; é o gás preferido da indústria para interrupção de corrente elétrica e como isolamento de segurança na transmissão e distribuição de eletricidade. Ele é utilizado em disjuntores e equipamentos de alta tensão e na indústria de fundição de magnésio. Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de elucidar se existe uma contribuição da Bacia Amazônica, e costa Norte e Nordeste brasileiras nas emissões deste gás, além de mostrar um amplo banco de dados de suas concentrações ao longo do tempo, com início das medições deste o ano 2000. A quantificação do SF₆ foi realizada por meio da coleta do ar atmosférico utilizando aviões de pequeno porte que descreveram um perfil vertical em quatro locais, estrategicamente posicionados na Bacia Amazônica, e utilizando sistemas semiautomáticos de coleta de ar em 17 ou 12 altitudes diferentes, juntamente com coletas em 3 locais nas costas Norte e Nordeste brasileiras, com armazenamento das amostras em frascos de vidro. Para a comparação da concentração com estações globais, foram utilizadas as concentrações medidas pela NOAA na Ilha de Ascension e Barbados. Não foi encontrado um caráter emissor da Amazônia e da costa brasileira. Os resultados de uma maneira geral mostram a ocorrência de um crescimento nas concentrações médias obtidas em todos os locais de amostragem com o passar dos anos, acompanhando o crescimento mundial.

Palavras chaves: Amazônia, gases de efeito estufa, hexafluoreto de enxofre.

STUDY OF SULFUR HEXAFLUORIDE CONCENTRATION ENHANCEMENT IN BRAZILIAN NORTH AND NORTHEAST REGIONS

Ricardo Santana dos Santos

ABSTRACT

Sulfur hexafluoride (SF_6) is not one of the greenhouse gases with the highest concentrations on Earth, but it is an extremely potent gas regarding global warming potential. Therefore, a relatively small amount can have a serious impact on global climate change. It is an anthropogenic gas, its emissions are mainly from the distribution of electricity, it is the industry's preferred gas for current interruption and as a safety isolation in the transmission and distribution of electricity. It is used in circuit breakers and high voltage equipment, and in the magnesium smelting industry. This study was developed, with the objective of elucidating if there is a contribution of the Amazon Basin, and the North and Northeast Brazilian coasts. In addition, to show a large database of its concentration over time, with the beginning of the measurements since the year 2000. The quantification of SF_6 was performed through the sampling of atmospheric air using small airplanes that described a vertical profile in four strategically positioned in the Amazon Basin and using semiautomatic air sampling systems at 17 or 12 different elevations, together with collections at 3 sites on the Brazilian North and Northeast coast, with storage of the samples in glass flasks. The concentrations measured by NOAA in the Ascension Island and Barbados were used as a comparison to global concentrations. No source behavior from the Amazon and the Brazilian coast was found. The results generally show a growth in mean concentrations obtained at all sampling sites over the years, following the same enhancement observed globally.

Key words: Amazon, greenhouse gases, sulfur hexafluoride.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	9
2.1	Objetivo Geral	9
2.2	Objetivos Específicos	9
3	REVISÃO DA LITERATURA	10
4	METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1	Locais de amostragem	16
4.2	Sistema de amostragem	18
4.2.1	Coletas com perfis verticais utilizando avião de pequeno porte	18
4.3	Análise	26
4.4	Precisão e acurácia dos resultados	29
4.5	Estabilidade do sistema analítico	32
4.6	Simulação das trajetórias das massas de ar	32
5	RESULTADOS E DISCUSÃO	34
5.1	Estudo da circulação atmosférica	34
5.2	Estudo do comportamento das concentrações nos locais de coleta	43
5.3	Análise da taxa de crescimento anual dos locais com coletas de perfis verticais de avião	45
5.4	Análise da taxa de crescimento anual dos locais com coletas na costa brasileira	49
5.5	Intercomparação do LaGEE e NOAA	54
6	CONCLUSÕES	57
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de PAG e forçante radiativa seu tempo de permanência na atmosfera.	6
Tabela 2 - Altitude das coletas para cada local.	24
Tabela 3 - Precisão do gás SF ₆ analisados no laboratório de GEE da GMD/ESRL/NOAA e no LAGEE/LQA.	32
Tabela 4 - Quantidade de amostras coletadas em cada local de estudo.	34
Tabela 5 - Médias anuais de SF ₆ entre 2007 a 2013 para as regiões da costa brasileira: ABP, NAT e SAL; e para as regiões da Amazônia ALF, RBA, SAN e TAB_TEF.	53
Tabela 6 - Taxas de crescimento médio anuais de SF ₆ para as os locais de estudo (ALF, NAT, RBA, SAL, SAN, TAB_TEF), estações de monitoramento global da NOAA (ASC e RPB) e a taxa global.	54
Tabela 7 - Média das diferenças das concentrações pelo LaGEE e pela NOAA..	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Balanço radiativo sem a presença e com a presença dos GEE.	2
Figura 2 - Variações das concentrações de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ O durante o Holoceno. Os dados são para testemunhos de gelo da Antártida: (Flückiger <i>et al.</i> , 2002; Monnin <i>et al.</i> , 2004), (Schilt <i>et al.</i> , 2010), (MacFarling-Meure <i>et al.</i> , 2006), (Blunier <i>et al.</i> , 1995).	3
Figura 3 - Concentrações atmosféricas de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ O.	3
Figura 4 - Anomalias médias anuais globais (TAST) relativas a uma climatologia de 1961-1990, a partir das versões mais recentes de quatro conjuntos de dados diferentes (Berkeley, CRUTEM, GHCN e GISS).	4
Figura 5 - Média anual global do balanço de energia radiativa da Terra (2000-2010). Os fluxos solares (amarelo) e infravermelho (rosa) são medidos em W m ² . As caixas (lilás) representam as principais componentes do balanço de energia...5	5
Figura 6 - Variação da forçante radiativa e AGGI, desde 1979 a 2017.	7
Figura 7 - Média global de SF ₆ e tendência linear de 1995 até a atualidade.	8
Figura 8 - Estações de medidas de halocarbonos e outras espécies.	11
Figura 9 - Concentração média de SF ₆ por latitude de 1995 até 2018.	12
Figura 10 - Concentração média de SF ₆ Global de 1995 a 2017 por faixa de latitude 12	12
Figura 11 - Concentração média de SF ₆ distribuída por latitude, acima da linha vermelha hemisfério Norte e abaixo hemisfério Sul.	13
Figura 12 - Mapa Mundial da distribuição das fontes de Emissão de SF ₆ , para o ano de 2010.	14
Figura 13 - Série temporal da estimativa de emissão de SF ₆ para o setor de processos industriais em CO ₂ equivalente.	15
Figura 14 - Locais de estudo de perfil vertical, costa brasileira e estações globais.	17
Figura 15 - Avião utilizado para a amostragem em Rio Branco e Tabatinga, modelo Seneca II, e em detalhe, indicado pelas setas vermelhas, o tubo coletor e a acomodação do sistema de coleta.	19
Figura 16 - Avião, modelo Sertanejo, utilizado para a realização das amostragens em Santarém e, em detalhe, indicado pelas setas vermelhas, o tubo coletor e a acomodação do sistema de coleta.	20

Figura 17 - Avião Cessna 210, utilizado na amostragem em Alta Floresta, e, em detalhe, indicado pelas setas vermelhas, a localização do tubo coletor e a acomodação do sistema de amostragem.	20
Figura 18 - Sistema de amostragem de ar versão II, onde: 1) PFP com 17 frascos de vidro; 2) PCP; 3) Painel do piloto; 4) Minicomputador para registro de dados no local; 5) GPS.	21
Figura 19 - Sistema de amostragem de ar versão III, onde: 6) PFP com 12 frascos de vidro; 7) PCP; 8) Painel do piloto; 9) Minicomputador para registro de dados no local; 10) GPS (2 modelos utilizados).	22
Figura 20 - Simulação da trajetória descendente.	23
Figura 21 - a) Sistema de secagem de ar com: (1) filtro de remoção de água com manômetro e (2) equipamento de autorregeneração para secagem de ar com manômetro acoplado, e (b) limpeza de frascos com ar.	25
Figura 22 - Amostrador portátil utilizado nas coletas.	26
Figura 23 - LaGEE/ INPE. Onde: 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 “Sample select e System select”; 6) sample/ CO reference; 7) Medidor de vácuo e Receptor de amostras; 8) Interface do cromatógrafo; 9) Banho resfriador; 10) Tela operacional; 11) Central única de processamento (CPU); 12) Interface do monitor de CO_2 ; 13) Interfaces das válvulas e do monitor CO/H_2	27
Figura 24 - Esquema (b) do ECD na análise dos gases N_2O e SF_6	28
Figura 25 - Exemplo de uma curva do tanque de calibração do SF_6	29
Figura 26 - Intercomparação para medidas no gás SF_6 dos laboratórios participante da rede mundial WMO/GAW.	31
Figura 27 - Trajetória da massa de ar para: à esquerda RBA (com 168 horas retrocedentes) e a direita NAT (com 240 horas retrocedentes).	33
Figura 28 - Variação das posições sazonais da ITCZ.	35
Figura 29 - Trajetórias retrocedentes das massas de ar que chegaram a ABP. ...	36
Figura 30 - Trajetórias retrocedentes das massas de ar que chegaram a NAT. ...	37
Figura 31 - Trajetórias retrocedentes das massas de ar que chegaram a SAL. ...	37
Figura 32 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em ALF.	39

Figura 33 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em RBA.....	40
Figura 34 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em SAN.....	41
Figura 35 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em TAB (2010-2012) e TEF (2013 a 2015).....	42
Figura 36 - Série temporal de SF ₆ entre 2000 a 2018 para as regiões de RBA, SAN, ALF e TAB_TEF e das estações de monitoramento global da NOAA, ASC e RPB.....	44
Figura 37 - Série temporal de SF ₆ entre 2006 a 2018 para as regiões de ABP, NAT e SAL e das estações de monitoramento global da NOAA, ASC e RPB.	44
Figura 38 - Série temporal das médias de concentrações de SF ₆ nos perfis verticais realizados em SAN. Alinha azul é a linha da reta do período de 2000 a 2018 e a preta a linha da reta do período de 2010 a 2018.	45
Figura 39 - Série temporal das médias de concentrações de SF ₆ nos perfis verticais realizados em RBA (superior) e ALF (inferior).	47
Figura 40 - Série temporal das médias de concentrações de SF ₆ nos perfis verticais realizados em TAB_TEF.	48
Figura 41 - Série temporal das médias de concentrações de SF ₆ nas coletas realizadas em ABP.....	50
Figura 42 - Série temporal das médias de concentrações de SF ₆ nas coletas realizadas em Natal.	51
Figura 43 - Série temporal das médias de concentrações de SF ₆ nas coletas realizadas em SAL.	52
Figura 44 - Taxa de crescimento médio anual dos locais, comparando-se com ASC, RPB e média Global.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E/ OU SIGLAS

ABP	Arembepe
ALF	Alta Floresta
ASC	Ilha de Ascension
ESRL	<i>Earth System Research Laboratory</i>
GAW	<i>Global Atmosphere Watch</i>
GDAS	<i>Global Data Assimilation System</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
GMD	<i>Global Monitoring Division</i>
HN	Hemisfério Norte
HS	Hemisfério Sul
HYSPLIT	<i>Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LaGEE	Laboratório de análises de Gases de Efeito Estufa
LQA	Laboratório de Química Atmosférica
NAT	Maxaranguape/Natal – Rio Grande do Norte
NOAA	<i>National Oceanic & Atmospheric Administration</i>
PAG	Potencial de Aquecimento Global
RBA	Rio Branco
RPB	Ilha de Barbados (<i>Ragged Point Barbados</i>)
SAL	Salinópolis – Pará
SAN	Santarém
TAB	Tabatinga
TEF	Tefé
WMO	<i>World Meteorological Organization</i>
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

1 INTRODUÇÃO

A composição climática envolve um sistema complexo e interativo que consiste na atmosfera, superfície terrestre, os corpos de água (oceanos, rios, lagos, etc), a neve, o gelo, e os seres vivos. (IPCC, 2007). Durante milhões de anos a Terra passou por ciclos naturais de aquecimento e resfriamento, além de processos de intensa atividade geológica, como a erupção de vulcões, que lançaram na superfície, gases com a capacidade de absorver energia na faixa do infravermelho (Butcher *et al.*, 1992) criando um efeito estufa natural (IPCC, 2007), com uma temperatura média de 15°C. Caso não existissem estes gases, a temperatura do planeta seria 18°C negativos, isto é, 33 °C a menos (Ahrens, 2012), a Figura 1 mostra como seria o balanço radiativo sem e com a presença dos gases de efeito estufa (GEE).

Gases de efeito estufa são os integrantes gasosos da atmosfera, naturais e antropogênicos, que absorvem e emitem radiação em comprimentos de onda específicos dentro do espectro da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra, a própria atmosfera, e por nuvens. O vapor de água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), o óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄) e ozônio (O₃), entre outros, esses são os gases de efeito estufa naturais majoritários na atmosfera terrestre. Todos esses gases possuem a capacidade de reter a radiação na faixa de infravermelho o estudo destes tornou-se um grande tema de pesquisas científicas (Schneider, 1989) para entender e prever as mudanças causadas por estas alterações. Essas moléculas tem a capacidade de absorvem energia quando o comprimento de onda é muito próximo da faixa de energia de seus modos vibracionais e rotacionais. Os principais movimentos de vibração na faixa de comprimento de onda infravermelho são o estiramento de ligação e a deformação angular. Uma molécula ainda pode absorver energia devido ao aumento de sua energia rotacional (Ahrens, 2000; Butcher *et al.*, 1992; IPCC, 2007).

Figura 1 - Balanço radiativo sem a presença e com a presença dos GEE.

FONTE: Adaptado Ahrens, 2012.

Dados de testemunhos de gelo, tanto no Ártico como na Antártica, forneceram registros das concentrações dos gases da atmosfera durante os últimos 650.000 anos conforme a Figura 2. Em função da circulação de ar, suas precipitações de neve registram tanto os anos mais frios, quanto os mais quentes, assim como as concentrações de gás carbônico, oxigênio e outros gases das diferentes eras geológicas. Baseados nessas evidências, os cientistas chegaram à conclusão de que o aumento da concentração dos GEE na atmosfera é o maior já observado e o principal responsável pelo atual aquecimento do planeta (Ciais *et al.*, 2013).

O aumento das concentrações dos principais GEE nos últimos 2.000 anos, Figura 3, mostra que por volta do ano de 1750, na era industrial, pode ser observado um significativo aumento nessas concentrações que é atribuído às atividades humanas (Forster *et al.*, 2007).

Figura 2 - Variações das concentrações de CO_2 , CH_4 e N_2O durante o Holoceno. Os dados são para testemunhos de gelo da Antártida: (Flückiger *et al.*, 2002; Monnin *et al.*, 2004), (Schilt *et al.*, 2010), (MacFarling-Meure *et al.*, 2006), (Blunier *et al.*, 1995).

FONTE: Adaptado de Ciais *et al.*, 2013.

Figura 3 - Concentrações atmosféricas de CO_2 , CH_4 e N_2O .

FONTE: Adaptada de Forster *et al.*, 2007.

Segundo dados publicados no relatório do IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) em 2013, concluiu-se que a Temperatura do Ar na Superfície Terrestre (TAST) aumentou ao longo do período instrumental de registro, com a taxa de aquecimento aproximadamente o dobro (Figura 4) da relatada nos oceanos desde 1979. De acordo com o relatório, os desenvolvimentos substanciais ocorreram incluindo a produção de conjuntos de dados revisados, mais registros de dados digitais e novos esforços no conjunto de dados. Essas inovações melhoraram a compreensão das questões e incertezas dos dados, permitindo uma melhor quantificação das mudanças. Isso reforça a confiança na média global relatada e no comportamento da série temporal TAST.

Figura 4 - Anomalias médias anuais globais (TAST) relativas a uma climatologia de 1961-1990, a partir das versões mais recentes de quatro conjuntos de dados diferentes (Berkeley, CRUTEM, GHCN e GISS).

FONTE: IPCC, 2013.

Devido às emissões de GEE, provenientes das atividades humanas e de

outros fatores naturais, serem capazes de gerar mudanças climáticas, foram estipulados um valor, conhecido como forçante radiativa, que é um meio de medir o quanto o balanço energético da atmosfera da Terra é influenciado quando os fatores que geram mudanças climáticas são alterados (IPCC, 2007).

Segundo dados publicados no IPCC em 2007, o balanço radiativo, entre a radiação solar que chega à superfície terrestre e a que é emitida de volta (solar refletida + infravermelho), influencia diretamente o clima do planeta. O balanço radiativo no sistema terrestre está representado na Figura 5.

Figura 5 - Média anual global do balanço de energia radiativa da Terra (2000-2010). Os fluxos solares (amarelo) e infravermelho (rosa) são medidos em W m^2 . As caixas (lilás) representam as principais componentes do balanço de energia.

FONTE: Adaptado Stephens et al., 2012.

A evaporação da superfície ($88 \pm 10 \text{ W m}^2$) é o principal processo que consome a maior parte do excesso da energia radiante ($165 \pm 6 \text{ W m}^2$) seguido pela emissão a partir da superfície ($398 - 345 = 53 \pm 9 \text{ W m}^2$) e do calor sensível ($24 \pm 7 \text{ W m}^2$). O calor transferido para a atmosfera através do calor latente e sensível equilibra a perda de energia radiante da atmosfera ($-112 \pm 15 \text{ W m}^2 = 74 + 398 - 239 - 345$). O efeito das nuvens sobre os fluxos no topo da atmosfera, chamado de

efeito albedo das nuvens, aumenta o fluxo solar refletido ($47,5 \pm 3 \text{ W m}^2$), enquanto as nuvens reduzem o fluxo de onda longa em relação ao céu claro em aproximadamente $26,4 \pm 4 \text{ W m}^2$ (medida do seu efeito estufa), dando uma perda de radiação da Terra por nuvens de $21,1 \pm 5 \text{ W m}^2$ (Stephens, *et al.*, 2012).

Os GEE absorvem energia com intensidade diferente uns dos outros, isto é, uns têm a capacidade de provocar o fenômeno de aquecimento com mais intensidade que outros. Assim, foi elaborado um índice chamado Potencial de Aquecimento Global (PAG) gerando uma estimativa do efeito climático de cada gás do efeito estufa, baseado na forçante radiativa e no tempo de vida de cada gás na atmosfera em um determinado período, em função do CO_2 (IPCC, 2013). Na Tabela 1 são mostrados alguns dos valores de PAG.

O hexafluoreto de enxofre (SF_6) apresenta-se como um potente GEE, quando comparado seu PAG, ele apresenta 23.500 vezes maior, além de seu tempo de vida longo, estimado de 800 a 3200 anos (Ravishankara *et al.*, 1993; Morris *et al.*, 1995).

Tabela 1 - Valores de PAG e forçante radiativa seu tempo de permanência na atmosfera.

Nome comum	Fórmula química	Tempo de vida (anos)	Eficiência radiativa ($\text{W m}^{-2} \text{ ppb}^{-1}$)	Potencial de aquecimento global (anos)	
				20	100
Dióxido de carbono	CO_2	*	$1,4 \times 10^{-5}$	1	1
Metano	CH_4	12	$3,7 \times 10^{-4}$	84	28
Óxido nitroso	N_2O	121	$3,0 \times 10^{-3}$	264	265
Hexafluoreto de enxofre	SF_6	3.200	0,57	17.500	23.500

* 50% <30 anos, 30% <1000 anos e 20% tempo indeterminado.

FONTE: IPCC, 2013.

Além disso, há uma série de gases de efeito estufa inteiramente produzido pelo homem, como os hidrocarbonetos halogenados e outros cloros e bromos compostos. Ao lado de CO_2 , N_2O e CH_4 , o Protocolo de Kyoto lida com de gases de efeito estufa sintéticos como o hexafluoreto de enxofre (SF_6), os hidrofluorcarbonetos (HFC) e os perfluorcarbonos (PFCs).

O laboratório da NOAA (*National Oceanic & Atmospheric Administration*) mede o compromisso que a sociedade já assumiu de viver em um clima em mudança. Baseia-se nas observações atmosféricas da mais alta qualidade de locais em todo o

mundo. Sua incerteza é baixa, e este foi denominado de Índice Anual de Gás de Efeito Estufa (AGGI – *Annual Greenhouse Gas Index*).

Em 240 anos, o AGGI, que é a medida de quanto cada gás de efeito estufa está contribuindo para o aquecimento do planeta, foi de 0 a 1, isto é, levou 240 anos para aumentar em 100%. Porém em 27 anos, desde 1990, o índice aumentou em 41%, conforme pode ser observado na Figura 6. Observa-se ainda que o CO₂ sozinho representa em torno de 65% dessa contribuição para o aquecimento Global. (NOAA, 2018). O SF₆, tema deste estudo está inserido na faixa vermelha da Figura 6 em gases minoritários.

Figura 6 - Variação da forçante radiativa e AGGI, desde 1979 a 2017.

FONTE: Adaptado boletim dos gases de efeito estufa - WMO, 2018.

A concentração média global do SF₆ em 2017 foi de aproximadamente 9,25 ppt (NOAA, 2018), comparado com o ano de 2000 sua concentração média mais que

dobrou, a Figura 7 apresenta a concentração média global desde o início das medições em 1995 até a atualidade evidenciando seu aumento e acúmulo na atmosfera. Com uma tendência de aumento linear de 0,27 ppt por ano.

Figura 7 - Média global de SF₆ e tendência linear de 1995 até a atualidade.

FONTE: NOAA, 2018.

Diante deste cenário alarmante e a ausência de estudos aprofundados, surgiu o interesse do mapeamento das concentrações e pesquisas sobre o atual cenário brasileiro. Realizou-se este estudo aproveitando-se de um amplo banco de dados iniciado no ano 2000, pela Dra Luciana Vanni Gatti, coordenadora do Laboratório de Gases de Efeito Estufa (LaGEE), localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos, no estado de São Paulo, com coletas de amostras de ar em diversos locais das regiões Norte e Nordeste brasileiras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o crescimento das concentrações do SF₆ nas regiões Norte e Nordeste do Brasil e definir sua contribuição no cenário global desde o início das medições do laboratório em 2000.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a concentração do SF₆ nas amostras coletadas em cada um dos locais estudados pelo grupo LQA/LaGEE no Norte e Nordeste do Brasil;
- Comparar as concentrações do SF₆ estudadas com as concentrações de duas estações de monitoramento global da rede NOAA;
- Determinar a tendência de aumento médio anual das concentrações do SF₆ nos locais de estudo e comparar com a tendência de aumento médio anual global e média anual do Hemisfério Sul e Norte;
- Estudar as trajetórias retrocedentes das massas de ar que chegam nos locais de coletas, e entender as suas origens e contribuições.

3 REVISÃO DA LITERATURA

O gás foco deste estudo é o hexafluoreto de enxofre (SF_6), que é um gás de efeito estufa extremamente potente. Portanto, uma quantidade relativamente pequena pode ter um impacto muito importante na mudança climática global.

O SF_6 é um gás sintético, não produzido naturalmente, e seu uso principal a nível global, é na distribuição de energia elétrica, pelo fato dele ser inerte, e pelas suas propriedades isoelétricas, ele é o gás preferido da indústria para isolamento elétrico, interrupção de corrente e como isolamento de segurança na transmissão e distribuição de eletricidade. Ele é utilizado em disjuntores e equipamentos de alta tensão, e na indústria de fundição de magnésio (NOAA, 2018).

O SF_6 é inerte em toda a troposfera e estratosfera e é lentamente fotolizado na mesosfera, resultando em uma vida atmosférica estimada de 800 a 3200 anos (Ravishankara *et al.*, 1993; Morris *et al.*, 1995), com o último número sendo adotado pelo IPCC (Forster *et al.*, 2007). Portanto, mais de 96-99% de todo o SF_6 emitido para a atmosfera se acumulam lá, permitindo inferir diretamente suas emissões globais do aumento da concentração atmosférica observada (Maiss e Levin, 1994). Assumindo que a distribuição de emissões é bem conhecida (por exemplo, de inventários como EDGAR, 2009), o SF_6 tem sido amplamente usado como um marcador para comparar e validar modelos de transporte atmosférico (por exemplo, Levin e Hesshaimer, 1996; Denning *et al.*, 1999; Kjellstrom *et al.*, 2000; Peters *et al.*, 2004; Gloor *et al.*, 2007; Bonisch *et al.*, 2008; Patra *et al.*, 2009).

Existem poucas estações globais de medidas de SF_6 , e dessas, poucas ficam ativas ao longo do tempo, a Figura 8 mostra as estações utilizadas pela WMO para o seu mais recente boletim, onde observam-se todas as estações utilizadas para os halocarbonos e outras espécies. As estações são divididas em monitoramento de medidas contínuas e medidas realizadas com amostras de frascos, e destas não são todas que medem SF_6 , assim como também existem estações que não foi utilizado para esse boletim.

Também é possível observar a escassez de estações de monitoramento abaixo da linha do equador, com pouquíssimas coletas de dados.

Figura 8 - Estações de medidas de halocarbonos e outras espécies.

FONTE: WMO, 2018.

O aumento da concentração mundial de SF_6 desde 1995 até a atualidade é observado pela NOAA em diversas localidades. Desde 1995 até 2018 foi observado um aumento médio mundial de 0,27 ppt/ano, a Figura 9 mostra essa evolução por faixa de latitude. Na Figura 10 observa-se a concentração média mensal por faixa de latitude, onde verificamos que as concentrações no Hemisfério Norte (HN) são superiores as concentrações do Hemisfério Sul (HS), por ser a região mais desenvolvida e populosa do mundo (ONU, 2017).

Figura 9 - Concentração média de SF₆ por latitude de 1995 até 2018.

FONTE: NOAA, 2018.

Figura 10 - Concentração média de SF₆ Global de 1995 a 2017 por faixa de latitude

FONTE: NOAA, 2018.

Tem-se na Figura 11 uma visão melhor da distribuição da concentração por latitude e seu crescimento, tanto no Hemisfério Norte, como no Sul (WMO, 2018). Isto se deve ao fato, da maior parte das fontes de emissões estarem no Hemisfério Norte (EDGAR, 2010). As localidades acima da linha vermelha representam locais de observação acima da linha do equador (representando o Hemisfério Norte), e os que se encontram abaixo desta linha representam os locais no Hemisfério Sul. Pode-se observar também a existência de um número maior de estações de monitoramento de SF₆ localizadas no Hemisfério Norte em comparação ao Hemisfério Sul.

De acordo com a base de dados EDGAR, Figura 12, na Amazônia não existem fontes significativas de emissão, no entanto, no Nordeste, Centro e Sudeste as fontes no Brasil já são mais significantes. De acordo com o inventário brasileiro, estas emissões são devido à perda por vazamentos de equipamentos (MCTIC, 2017).

Figura 11 - Concentração média de SF₆ distribuída por latitude, acima da linha vermelha hemisfério Norte e abaixo hemisfério Sul.

FONTE: WMO, 2018.

Figura 12 - Mapa Mundial da distribuição das fontes de Emissão de SF₆, para o ano de 2010.

FONTE: EDGAR (*Emission Database for Global Atmospheric Research*), 2018.

As emissões brasileiras de SF₆ são basicamente devido à produção de magnésio e do setor elétrico onde é utilizado em chaves e disjuntores de grande porte. A produção de magnésio passou a utilizar o dióxido de enxofre (SO₂) em vez de SF₆ por conta de projeto Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), eliminando seu uso a partir do segundo semestre de 2009 (MCTIC, 2016).

Os gases de efeito estufa são estimados para vários setores e envolvem os gases como, o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e os gases-f: hidrofluorcarbonos (HFCs), os perfluorcarbonos (PFCs) e o SF₆. Na Figura 13 são apresentadas as estimativas das emissões de SF₆ para o subsetor de processos industriais, sendo o SF₆ encontrado somente neste subsetor (MCTIC, 2017). Nesta figura é possível observar o impacto que a substituição de SF₆ por SO₂ causou na estimativa de emissão do gás a partir de 2009.

Figura 13 - Série temporal da estimativa de emissão de SF₆ para o setor de processos industriais em CO₂ equivalente.

FONTE: Adaptado MCTIC, 2017.

O interesse do LaGEE, anteriormente instalado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e atualmente instalado no INPE, em determinar a concentração de SF₆, era entender essas concentrações nas massas de ar que chegam ao Brasil e sua origem, e utilizar este gás como traçador de transporte para calcular os fluxos de CO₂, CH₄ e N₂O sobre a Bacia Amazônica. No entanto, este projeto tem um objetivo ampliado pela importância deste gás, como um gás de efeito estufa com alto potencial de absorção de energia na faixa do infravermelho, e também pela escassez de medidas contínuas, principalmente no Hemisfério Sul.

4 METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Locais de amostragem

A área de estudo escolhida para a elaboração deste trabalho abrange a costa Norte e Nordeste do Brasil, por evidenciarem que uma quantidade de massa de ar que chega a Bacia Amazônica passa por estas regiões antes (Gatti, 2010). E devido à importância da Amazônia também foram escolhidos locais de amostragem em seu bioma.

Neste estudo foram utilizados toda a base de dados já coletada pelo LaGEE, tanto com coletas de ar em perfis verticais de avião, como também coletas de ar na costa brasileira.

Entre os anos de 2000 e 2017 foram realizados em torno de 800 perfis verticais na Bacia Amazônica. De 2000 a 2009 foram realizados estudos apenas em SAN, a 70km da cidade de Santarém (2,86°S 54,9°O), no estado do Pará, Este local de estudo iniciado em 2000, tinha as análises realizadas no laboratório da NOAA até o ano de 2003, e após este período o LaGEE passou a realizar as análises no Brasil. No período de 2000 a 2009 foram realizados 101 perfis verticais. A partir de 2010, outros 3 locais de estudo com perfil vertical na Amazônia foram iniciados: ALF, a 140km para o noroeste da cidade de Alta Floresta, no estado do Mato Grosso, iniciado em 2010 até a atualidade (ALF 8,80°S 56,7°O), TAB, 100km ao sul da cidade de Tabatinga, no estado do Amazonas, iniciado em 2010 até 2012 (TAB 5,96°S 70,1°O), e foi substituído por TEF, a 94 km a oeste da cidade de Tefé, também no estado do Amazonas, desde 2013 até a atualidade (TEF 3,68°S 69,9°O) e RBA, a 100km nordeste da cidade de Rio Branco, no estado do Acre, desde 2010 até a atualidade (RBA 8,64°S 64,8°O) e a partir de 2013 passou a ser realizado nas coordenadas 9,38°S 67,6°O.

As estações de coleta na costa Brasileira foram iniciadas no ano de 2006, na estação do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), na cidade de Arembepe, no estado da Bahia, onde as coletas até janeiro de 2010 (ABP 12,75°S, 38,15°O). A partir de 2010 foram iniciados dois locais de estudo: em Salinópolis, estado do Pará,

onde as coletas foram realizadas até 2017 (SAL 0,36°S; 47,22°O) e Maxaranguape, (NAT 5,29°S; 35,25°O) em uma região remota, a 50 km ao norte de Natal, no estado do Rio Grande do Norte, onde as coletas ocorreram até dezembro de 2015. A partir desta data, o local de estudo foi alterado para um farol da Marinha do Brasil, na região costeira da Cidade de Natal (NAT 5,78°S; 35,18°O).

As estações Globais nas ilhas de Ascension (ASC 7,96°S, 14,4°O) e Barbados (RBP 13,17°N, 59,43°O) foram utilizadas neste estudo como um comparativo dos locais de estudo dentro do território nacional. Nestas duas estações globais, as medidas são realizadas pela NOAA.

Os locais de coleta utilizados neste estudo são apresentados na Figura 14, onde foi gerada a imagem de satélite utilizando o software “*Google Earth*”, onde estão demonstradas as localizações dos pontos de amostragem. Marcados pelo ícone de avião para os locais de estudo de perfil vertical, balões para as estações na costa brasileira e pinos para as estações globais. As estações que pararam de funcionar estão com transparência e coloração diferente.

Figura 14 - Locais de estudo de perfil vertical, costa brasileira e estações globais.

FONTE: *Google Earth*, 2018.

4.2 Sistema de amostragem

4.2.1 Coletas com perfis verticais utilizando avião de pequeno porte

As coletas com avião são realizadas por empresas de taxi aéreo nos locais de coletas. A aeronave parte do aeroporto mais próximo do local de estudo, onde tem o serviço de taxi aéreo com aeronave e equipe capacitada para realizar a coleta. A aeronave inicia a coleta no ponto pré-determinado pelo LaGEE e inicia as coletas na altitude de 14500 pés, o primeiro frasco e, em trajetória helicoidal descendente, vai coletando os demais frascos nas altitudes pré-determinadas. O LaGEE possui amostradores com 17 (versão mais antiga) e 12 frascos (versão mais nova). Ao longo do tempo os locais de estudo estão sendo atualizados para a versão mais nova. Para a entrada de ar, utilizou-se um tubo instalado na janela de mau tempo da aeronave (Figura 15 e 16). Este é instalado de tal maneira que o ar atmosférico externo ao avião seja coletado e a trajetória do voo ocorre de modo que as emissões oriundas do motor da aeronave não interfiram na coleta. Foram instalados sensores de temperatura, umidade relativa e GPS (*Global Positioning System*) para registrar o posicionamento e as condições de temperatura, pressão e umidade relativa de cada coleta. Nas Figuras 15, 16 e 17 podem-se observar os aviões utilizados na realização das amostragens, nos diversos locais, com o sistema de coleta de ar instalado, o tubo coletor em detalhe para os diversos locais. É possível notar na Figura 17 diferença no posicionamento do tubo coletor que, diferentemente dos outros modelos que propiciaram a instalação do mesmo em sua janela de mau tempo, no Cessna, foi possível a instalação do tubo coletor apenas na asa, na entrada da ventilação. As coletas ocorriam entre as 12:00 e 13:00 horas (horário local) em todos os locais de estudo.

Figura 15 - Avião utilizado para a amostragem em Rio Branco e Tabatinga, modelo Seneca II, e em detalhe, indicado pelas setas vermelhas, o tubo coletor e a acomodação do sistema de coleta.

FONTE: Arquivos LaGEE.

Figura 16 - Avião, modelo Sertanejo, utilizado para a realização das amostragens em Santarém e, em detalhe, indicado pelas setas vermelhas, o tubo coletor e a acomodação do sistema de coleta.

FONTE: Arquivo LaGEE.

Figura 17 - Avião Cessna 210, utilizado na amostragem em Alta Floresta, e, em detalhe, indicado pelas setas vermelhas, a localização do tubo coletor e a acomodação do sistema de amostragem.

FONTE: Arquivos LaGEE.

Para a coleta do ar, utilizou-se um sistema semiautomático de amostragem, desenvolvido pelo GMD/ESRL/NOAA (*Global Monitoring Division / Earth System Research Laboratory / National Oceanic & Atmospheric Administration*) e a partir de 2010 foi utilizado em 3 locais de estudo um sistema mais moderno, com 12 frascos, produzido pela empresa HPD (*High Precision Device*). O sistema de coleta consiste em duas unidades, uma de armazenamento, denominada unidade portátil de frascos PFP (*Portable Flask Package*), onde o ar fica armazenado em frascos de vidro, com volume aproximado de 700ml, para a coleta e armazenamento do ar. A versão mais antiga (versão II), contém 17 frascos de vidro (Figura 18), e a versão mais nova (versão III) contém 12 frascos (Figura 19). Ambas as versões tem funcionamento semelhante no decorrer da amostragem e possuem válvulas para abertura e fechamento dos frascos, posicionadas nas duas extremidades de cada frasco e um microprocessador que as controla e armazena informações das condições de cada coleta. A unidade compressora PCP (*Portable Compressor Package*) utiliza um sistema que contém dois compressores e baterias recarregáveis. Durante a amostragem de cada frasco, o ar é sugado da atmosfera exterior ao avião, através do inlet, e pressurizado a 40 psi (276 KPa) nos frascos de vidro da PFP.

Figura 18 - Sistema de amostragem de ar versão II, onde: 1) PFP com 17 frascos de vidro; 2) PCP; 3) Painel do piloto; 4) Minicomputador para registro de dados no local; 5) GPS.

FONTE: Arquivos LaGEE.

Figura 19 - Sistema de amostragem de ar versão III, onde: 6) PFP com 12 frascos de vidro; 7) PCP; 8) Painel do piloto; 9) Minicomputador para registro de dados no local; 10) GPS (2 modelos utilizados).

FONTE: Arquivos LaGEE.

As PFPs, antes de serem enviadas para os locais de coleta, passaram por manutenções preventivas, e foram preparadas passando inicialmente por limpeza dos frascos, utilizando ar comprimido com umidade relativa inferior a 1% por 30 minutos. Para o condicionamento do frasco de vidro, os frascos são pressurizados a 20 psi (138 KPa) por uma mistura de gás com CO₂ 350 ppm em balanço de nitrogênio. O sistema é programado para a coleta, onde são determinadas as altitudes em que ocorrerá a coleta de cada frasco e todo o procedimento de coleta que consiste em na passagem de 5 litros de ar pelo tubo de entrada do sistema, após isto ocorrido, as 2 válvulas abrem deixando o ar passar pelos frascos para seu condicionamento, onde após a passagem de 10 litros de ar, a válvula da saída fecha, iniciando a pressurização, e a da frente se fecha ao atingir 40 PSI dentro do frasco. Na amostragem, a aeronave descreve um voo com trajetória pré-determinada, de forma que cada amostra seja coletada em torno de uma posição fixa geograficamente (latitude x longitude), para cada local de estudo e em um formato helicoidal (Figura 20) descendente com raio de 5 km, levando-se em conta as altitudes de coleta pré-programadas.

Figura 20 - Simulação da trajetória descendente.

FONTE: Arquivos LaGEE.

As altitudes de coleta são consideradas em relação ao nível do mar e o ponto mais alto foi 14500 pés (4420m) para todos os locais. As altitudes em que são realizadas as coletas dependem do número de frascos e da altitude da superfície local como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Altitude das coletas para cada local.

	SAN e RBA*		ALF		RBA** e TAB/TEF	
Frasco	Altitude (pés)	Altitude (metros)	Altitude (pés)	Altitude (metros)	Altitude (pés)	Altitude (metros)
1	14500	4420	14500	4420	14500	4420
2	13500	4115	13500	4115	13000	3392
3	12500	3810	11500	3505	11500	3505
4	11500	3505	10000	3048	10000	3048
5	10500	3200	8500	2591	8500	2591
6	9500	2896	7000	2134	7000	2134
7	8500	2591	6000	1829	6000	1829
8	7500	2286	5000	1524	5000	1524
9	6500	1981	4000	1219	4000	1219
10	5500	1676	3000	914	3000	914
11	4500	1372	2000	610	2000	610
12	3500	1067	1500	457	1000	305
13	3000	914	-	-	-	-
14	2500	762	-	-	-	-
15	2000	610	-	-	-	-
16	1500	457	-	-	-	-
17	1000	305	-	-	-	-

*(2013-17)

**(2010-13, 2018)

Para a coleta de ar na costa norte e nordeste brasileiras foram utilizados frascos de vidro com capacidade volumétrica de 2,5 L, preparados previamente. A preparação consistiu em duas etapas: a primeira sendo uma etapa de limpeza, passando ar comprimido seco, com umidade relativa menor que 1% durante 2 horas, como apresenta a Figura 21.

Figura 21 - a) Sistema de secagem de ar com: (1) filtro de remoção de água com manômetro e (2) equipamento de autorregeneração para secagem de ar com manômetro acoplado, e (b) limpeza de frascos com ar.

FONTE: Arquivos LaGEE.

A segunda etapa consiste em passar com uma mistura de 350 ppm de CO_2 em balanço de nitrogênio e com concentração dos demais gases inferiores ao medido na atmosfera dos locais de estudo. A pressão final nos frascos de coleta era de 5 psi.

As amostragens foram realizadas com alturas variadas. Em NAT, inicialmente em Maxaranguape, as coletas eram realizadas a 15m de altura acima do nível do mar. No farol de Mãe Luíza, na cidade de Natal, dentro de propriedade da Marinha do Brasil, a coleta ocorreu a 90 m acima do nível do mar. Em Salinópolis, as coletas foram realizadas em torno de 5 metros de altitude acima do nível do mar.

As coletas ocorriam entre as 12:00 e 13:00 horas (horário local) em todos os locais de estudo. As coletas eram realizadas em duplicata, sendo dois frascos coletados simultaneamente, como mecanismo de averiguar se ocorreu vazamento durante a coleta.

O LaGEE conduziu um programa de Inter comparação com a NOAA, desde 2006, em ABP e a partir de 2010 em NAT. Devido a este programa de inter comparação, eram coletados 4 frascos simultaneamente, sendo 2 para o LQA/IPEN (de 2006 a 2015) e posteriormente para o LaGEE/INPE (de 2015 até a atualidade) e 2 frascos para a NOAA/GMD.

O equipamento de coleta de frasco foi construído pelo grupo LQA/IPEN, em

parceria por nossos colaboradores Doug Guenther e John Miller da NOAA (Figura 22).

No procedimento de coleta foram passados em torno de 50 L de ar dentro dos frascos ($6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) como um procedimento de condicionamento dos frascos nas condições locais, finalizando a amostragem com uma pressão de 8 psi acima da pressão atmosférica. As análises foram realizadas no LaGEE, e a diferença máxima aceita de resultado entre um frasco e outro para o CO_2 foi de 0,5 ppm. Quando os valores ultrapassavam, poderia significar algum vazamento na coleta, desprezando então o par amostrado.

Figura 22 - Amostrador portátil utilizado nas coletas.

FONTE: Arquivos LaGEE.

4.3 Análise

O laboratório de análises de GEE, localizado no Brasil iniciou suas atividades em 2004 no IPEN, a partir da instalação da réplica do sistema para análise dos gases de efeito estufa, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hexafluoreto de enxofre (SF_6), além do monóxido de carbono (CO), denominado SAGEE (Sistema de Análise de Gases de Efeito Estufa), desenvolvido pelo ESRL/NOAA, pelo Dr. Ed Dlugokencky e executado por Andrew Croswell e Dra. Luciana Vanni Gatti. Em 2015 este laboratório (Figura 23) foi realocado no Instituto

Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) onde se encontra atualmente e denominado LaGEE (Laboratório de Gases de Efeito Estufa).

Figura 23 - LaGEE/ INPE. Onde: 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 “Sample select e System select”; 6) sample/ CO reference; 7) Medidor de vácuo e Receptor de amostras; 8) Interface do cromatógrafo; 9) Banho resfriador; 10) Tela operacional; 11) Central única de processamento (CPU); 12) Interface do monitor de CO_2 ; 13) Interfaces das válvulas e do monitor CO/H_2 .

FONTE: Arquivos LaGEE.

A quantificação do gás SF_6 é realizada juntamente com o N_2O e foram realizados em um cromatógrafo gasoso da marca *HewlettPackard®* – modelo HP 6890 series *Plus+*, com Detector de Captura Eletrônica (*Electron Capture Detector - ECD*), esquematizado na Figura 24, sendo sua precisão na análise de 0,2 ppb para N_2O e 0,02 ppt para SF_6 . Este cromatógrafo possui duas colunas de 183 cm de comprimento e 3/16" de diâmetro externo empacotada com *Haysep Q 100/120 mesh* (coluna 1 e coluna 2), além de um loop de 15 mL, em um forno a 70 °C. Este sistema também possui uma válvula de 10 vias com duas posições (*inject* e *load*), quando esta válvula está em posição *load* a amostra é levada ao loop por 3 minutos, para

limpeza e condicionamento deste, e durante este tempo, apenas o gás carreador passa pelas colunas. Ao passar para a posição *inject* a amostra é levada, pelo gás carreador, do *loop* as colunas, feito isso, inicia-se novamente o processo de limpeza. O forno cromatográfico que contém as colunas foi mantido na temperatura fixa de 70°C e o gás de arraste utilizado foi o P5, que consiste em gás argônio com 5% de metano, com fluxo de 74 mL/min. Existem dois depuradores instalados entre a linha do gás carregador e o equipamento um contendo carvão ativado e outro contendo peneira molecular (13x), este procedimento serve para evitar que possíveis impurezas presentes influenciem na análise (Correia, 2013).

Figura 24 - Esquema (b) do ECD na análise dos gases N_2O e SF_6 .

FONTE: Correia, 2013.

O ECD equipado no cromatógrafo utiliza uma fonte de ^{63}Ni , a qual ioniza as moléculas formando elétrons lentos, os quais migram para o anodo e produzem uma corrente padrão. Quando a amostra ionizada passa pelo detector este indica uma redução desta corrente padrão, esta diferença observada é então quantificada por meio da relação entre a redução da corrente e quantidade do composto analisado. A quantificação do SF_6 é realizada utilizando uma reta produzida pelo gás referência e zero. Sendo assim, é necessário que o gás referência seja próximo da concentração medida.

4.4 Precisão e acurácia dos resultados

Para garantir uma melhor precisão dos resultados, durante a análise a detecção das amostras são intercaladas com a detecção de padrões referência. Com este procedimento as respostas do detector, que poderiam ser alteradas com as variações de temperatura e pressão do ambiente, são normalizadas. Como o gás referência sofre a mesma alteração que as amostras, devido a estas variações, melhora-se a precisão da análise, uma vez que sua quantificação sempre é o produto da relação entre a amostra e o gás referência, que tem sua concentração conhecida, podendo a sequência ser representada da seguinte maneira: referência – amostra – referência – amostra – referência – amostra – referência.

Para o cálculo da concentração, é feita a média das referências anterior e posterior à amostra, e o valor utilizado para a quantificação é a razão da amostra pela média das referências, como mostra a Figura 25.

Figura 25 - Exemplo de uma curva do tanque de calibração do SF₆.

FONTE: Arquivos LaGEE.

Podemos observar pela calibração do tanque de calibração denominado de “*Target tank*”, onde foram realizadas 20 medidas em sequência para testar a variabilidade da resposta do instrumento ao longo do dia com as mudanças de temperatura e pressão. No entanto, como o padrão referência varia junto com a amostra, estas variações são minimizadas utilizando a razão entre a resposta da amostra pela média do padrão referência anterior e posterior a esta.

Outro importante procedimento relativo a acurácia dos resultados é obtido pelos seguintes procedimentos: A) a utilização dos padrões primários, de trabalho e de referência calibrados pela GMD/ESRL/NOAA, que é o laboratório referência da rede mundial da WMO. B) o controle da acurácia pela realização da calibração por 20 vezes do “*Target tank*” e o acompanhamento deste resultado ao longo do tempo. C) participação nas intercomparações da rede mundial, denominado WMO-20XX *World Round Robin Comparison Experiment*, que acontece a cada 3-4 anos. D) intercomparação semanal entre o LaGEE e a NOAA através das amostragens em Arembepé (ABP) e Natal (NAT). A intercomparação entre o LQA com outros laboratórios filiados, a NOAA é apresentada na Figura 26. Podemos observar que a diferença apresentada entre as concentrações do LQA em relação a NOAA, é próxima de zero, garantindo assim a acurácia de nossos resultados.

O SF_6 possui relação linear da concentração com a área, para as concentrações estudadas, sendo também valores bastante estáveis. Assim, apenas um gás de referência é necessário para o cálculo da concentração desses, uma vez que o gás de referência tem uma concentração muito próxima da medida nas amostras.

Figura 26 - Intercomparação para medidas no gás SF₆ dos laboratórios participante da rede mundial WMO/GAW.

FONTE: WMO-2011- World Round Robin Comparison Experiment

4.5 Estabilidade do sistema analítico

A estabilidade do sistema analítico é verificada por meio da realização da calibração de dois cilindros constituídos de ar natural, previamente calibrado no laboratório da NOAA, denominados “*Target tank*”. Atualmente é analisado o cilindro (CB11162), desde 2016, no qual são realizadas 20 medidas a cada 15 dias. Para o período anterior foram utilizados outros cilindros padrões também calibrados pela NOAA (desde 2004).

A precisão das calibrações é verificada pela variabilidade das 20 medidas. Na Tabela 3, são mostrados os valores das calibrações dos laboratórios LQA e GMD/NOAA para o gás SF₆, onde podemos observar que estamos com a precisão dentro da recomendada pela WMO.

Tabela 3 - Precisão do gás SF₆ analisados no laboratório de GEE da GMD/ESRL/NOAA e no LAGEE/LQA.

Precisão nas análises	
Espécie Química	SF ₆ (ppt)
Precisão da NOAA/ESRL/GMD	0,02
Precisão do LQA/CQMA/IPEN	0,02
Precisão requerida pela WMO	0,02

4.6 Simulação das trajetórias das massas de ar

Para o cálculo da trajetória das massas de ar que chegam aos locais estudados, foi utilizado o modelo de trajetórias *HYSPLIT* (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (Draxler & Rolph, 2013), onde informamos data,

horário, altitude e localização da coleta, para o cálculo da trajetória retrocedente utilizando à base de dados meteorológicos GDAS (*Global Data Assimilation System*).

No cálculo das trajetórias retrocedentes foram utilizadas 168 horas para as localidades da Bacia Amazônica, para todos os dias de coletas realizadas, para se conhecer a origem e a sazonalidade das trajetórias das massas de ar. Para os locais da costa brasileira foram utilizadas 240 horas no cálculo das trajetórias (Borges, 2013). A Figura 27 mostra um exemplo de trajetórias retrocedentes simuladas para o dia 08 de janeiro 2018 em RBA e dia 11 de janeiro de 2018 para NAT, mostrando que essas massas de ar têm origem tanto no Oceano Atlântico Norte como no Oceano Atlântico Sul.

Figura 27 - Trajetória da massa de ar para: à esquerda RBA (com 168 horas retrocedentes) e a direita NAT (com 240 horas retrocedentes).

FONTE: HYSPLIT MODEL, 2018.

5 RESULTADOS E DISCUSÃO

O período de estudo na costa brasileira, compreendido entre 2006 – 2017 teve um total de 727 coletas de ar e na bacia Amazônica entre 2000 - ago/2018 foram utilizados neste estudo um total de 599 perfis verticais de avião com medidas válidas de SF₆. Neste estudo serão apresentados os dados obtidos nestes sete locais, onde a quantidade de coletas realizadas em cada um deles está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade de amostras coletadas em cada local de estudo.

Quantidade de amostragens		
Locais costa brasileira	Período	Total
ABP	2006-2010	109
NAT	2010-2017	325
SAL	2010-2017	293
Locais Amazônia	Período	Total
ALF	2010-2018*	144
RBA	2010-2018*	141
SAN	2000-2018*	230
TAB_TEF	2010-2018*	84

*as coletas de 2018 referem-se até o mês de agosto.

5.1 Estudo da circulação atmosférica

As concentrações encontradas em nosso continente dependem da origem das massas de ar. Por esta razão, entender a circulação atmosférica nestas regiões é importante para compreender as concentrações de SF₆ nos locais de coleta. Estudos mostram que na região tropical, ao longo do ano, ocorre o deslocamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) (Schneider *et al.*, 2014), fenômeno que influencia a chegada das massas de ar a costa brasileira. Embora a ZCIT esteja situada na maior parte do ano no Hemisfério Norte (Arbuszewski *et al.*, 2013), quando nesta região é verão ela se desloca para o Hemisfério Sul, onde seu deslocamento máximo ocorre

entre março e abril (Souza *et al.*, 2009). Na Figura 28 pode-se observar sua posição média para os meses de setembro a junho. Onde em setembro/outubro a ZCIT ainda está no HN, ultrapassando o equador entre os meses de dezembro e janeiro. A partir de fevereiro ela está abaixo do equador e nesta posição, as massas de ar do HN chegam a região da costa brasileira e a região da Amazônia. A partir de maio a ZCIT volta a ficar acima do equador e as massas de ar que chegam a estas regiões voltam a ter origem do HS.

Figura 28 - Variação das posições sazonais da ITCZ.

FONTE: Adaptada de Barry *et al.*, 2013.

Nos locais de estudo, na costa Brasileira, pode-se observar que as massas de ar que chegaram a ABP e NAT foram provenientes apenas do HS, com apenas uma exceção em 7 anos de estudo em NAT. Este comportamento deve-se a localização geográfica destes locais, que por estarem localizados abaixo de 5° ao Sul da linha do Equador não recebem massas do HN, pois a ZCIT nunca desce tão ao sul do equador, como pode ser observado nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Já as trajetórias que chegam em SAL sofrem influência da ZCIT, devido a sua posição geográfica ser muito próxima à linha do equador, com latitude de 0,60S. Por esta razão, aproximadamente de 4 a 5 meses do ano as massas de ar chegam do HN nesta localidade. Considerando 7 anos dessas trajetórias, foi verificado que 26% destas foram provenientes do HN e 74% das massas de ar foram provenientes do HS, como pode ser visto na Figura 31 (Borges, 2013).

Figura 29 - Trajetórias retrocedentes das massas de ar que chegaram a ABP.

FONTE: Borges, 2013.

Figura 30 - Trajetórias retrocedentes das massas de ar que chegaram a NAT.

FONTE: Borges, 2013.

Figura 31 - Trajetórias retrocedentes das massas de ar que chegaram a SAL.

FONTE: Borges, 2013.

Em estudo anterior foi observado que essa influência das massas de ar provenientes do HN também ocorre nos locais de estudo da Bacia Amazônica para o mesmo período do ano, e ainda que, em média, ocorre de forma mais significativa nas altitudes mais baixas (500m e 2000m) para a região da Amazônia (Basso, 2014). Para melhor compreender esta variação e influência do HN, que podem influenciar as concentrações de SF_6 neste período do ano, neste estudo foram realizadas simulações para cada um dos diferentes níveis de coleta dos perfis de avião (17 ou 12 diferentes níveis dependendo do local de coleta), para os 4 locais da Amazônia. Estas simulações (Figuras 32, 33, 34 e 35) mostraram esta variação na origem das massas de ar e indicam que de maneira geral os níveis de coleta mais altos (a partir de 3500m aproximadamente) apresentam uma menor variação ao longo do ano e sofrem menor influência da variação da ZCIT, quando comparado aos níveis mais baixos (entre 300m e 2500m, aproximadamente).

Figura 32 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em ALF.

Figura 33 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em RBA.

Figura 34 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em SAN.

Figura 35 - Trajetórias retrocedentes de 7 dias, separadas por cor para cada frasco/altitude coletado durante o respectivo ano, em TAB (2010-2012) e TEF (2013 a 2015).

5.2 Estudo das concentrações das massas de ar que chegam nos locais de coleta

Neste estudo foram analisadas as concentrações de SF₆ obtidas desde 2000 (somente em SAN) até 2018, constituindo uma série temporal expressiva. Em 2014 as concentrações de SF₆ medidas apresentaram uma variação em sua quantificação em relação a NOAA. Neste período houve uma alteração na metodologia de análise da quantificação deste gás, sendo assim, por ser necessário um reprocessamento nos dados entre 2014 e 2016, este período não está sendo considerado neste estudo. E devido à necessidade de uma alteração no cromatógrafo por conta de uma fonte radiativa no ECD, requisitada pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) durante o ano de 2017 foram realizadas poucas medidas.

A partir de 2010 iniciou-se medidas em mais 3 localidades na região da Amazônia além de SAN. A Figura 36 apresenta a série temporal de 2000 a 2018 com medidas em SAN, ALF, TAB_TEF e RBA, pode-se observar que os quatro locais apresentam concentrações similares, indicando que não há emissões significativas na região Amazônica, conforme esperado devido ao SF₆ ser um gás antropogênico não possuindo fontes de emissão naturais. Observa-se ainda nesta figura que as concentrações no início dos anos são maiores, aproximando-se de RPB (concentrações do HN) devido a variação da ZCIT que ocorre no período entre janeiro a maio, em média. A partir de então, as concentrações tornam-se mais baixas no restante do ano, aproximando-se do observado em ASC (concentrações que representam o HS).

Além das medidas na região da Amazônia, foram analisadas as concentrações em 3 localidades da costa nordeste brasileira, ABP, NAT e SAL, Figura 37. As concentrações de ABP e NAT apresentaram-se similares as concentrações observadas em ASC (concentrações que representam o HS) durante todo o ano, diferentemente do observado em SAL, onde entre janeiro a abril foi observada uma elevação nas concentrações, evidenciando que este local de coleta é influenciado por massas de ar provenientes do Oceano Atlântico Norte, devido à posição da ZCIT estar abaixo da latitude de SAL. Assim como nos locais da

Amazônia nestes locais também foi observado um crescimento acentuado e similar ao ocorrido nas estações de ASC e RPB.

Figura 36 - Série temporal de SF_6 entre 2000 a 2018 para as regiões de RBA, SAN, ALF e TAB_TEF e das estações de monitoramento global da NOAA, ASC e RPB.

Figura 37 - Série temporal de SF_6 entre 2006 a 2018 para as regiões de ABP, NAT e SAL e das estações de monitoramento global da NOAA, ASC e RPB.

5.3 Análise da taxa de crescimento anual dos locais com coletas de perfis verticais de avião

São apresentadas as séries temporais das localidades, com coletas de perfis verticais de avião, com suas retas de tendência para o cálculo da taxa de crescimento anual. Os resultados foram individualizados para uma melhor análise dos locais de estudo e os dados serão apresentados até meados de 2018.

Santarém é o local com a maior série temporal deste estudo, com coletas de amostras desde dezembro do ano 2000 até a atualidade. Neste período já são quase duas décadas de dados coletados, de 2000 até 2018.

A Figura 38 apresenta a série temporal de SAN, onde podemos observar que ao longo deste período a concentração de SF_6 apresentou um crescimento acentuado, variando de aproximadamente 4,6 ppt em dezembro de 2000, ano em que começaram as coletas neste local de estudo, até aproximadamente 9,5 ppt em 2018, ou seja, mais que dobrando a sua concentração podemos observar as concentrações encontradas neste local de estudo, evidenciando o aumento das concentrações de SF_6 ao longo dos anos.

Figura 38 - Série temporal das médias de concentrações de SF_6 nos perfis verticais realizados em SAN. A linha azul é a linha da reta do período de 2000 a 2018 e a preta a linha da reta do período de 2010 a 2018.

Observa-se ainda que as concentrações obtidas em SAN durante todo este período acompanham as concentrações encontradas nas duas estações de monitoramento global da NOAA, ASC (que representa as concentrações do HS) e RPB (que representa as concentrações do HN). E ambas apresentam este crescimento acentuado ao longo dos anos.

Através da linha de tendência do período todo, utilizando a equação da reta determinada, foi observado um aumento médio de $0,274 \pm 0,003$ ppt/ano de SF_6 ao longo dos 18 anos (linha azul) e desde 2010, ao longo dos últimos 8,5 anos de coletas (linha preta) foi de $0,325 \pm 0,003$ ppt/ano de SF_6 . Mostrando que sua taxa de crescimento aumentou comparando o período todo com os anos mais recentes, indicando que a taxa de crescimento vem aumentando ao longo deste período. O primeiro valor está igual a taxa média mundial de crescimento de 0,27 ppt/ano, apresentado nos comentários da Figura 7. No entanto, observa-se claramente que a tendência de crescimento foi alterando com o tempo (principalmente a partir de 2007), mas este estudo foi dividido em dois períodos (anterior a 2010 e posterior), para comparar-se com os demais locais de estudo, a média a ser utilizada será a partir de 2010, foi nesta data que começaram os outros locais de perfis verticais. Na média global, também observa-se uma aceleração de aumento para o mesmo período, como pode ser observado na Figura 7.

RBA e ALF são outros importantes locais de estudo, com coletas iniciadas em dezembro de 2009 e janeiro de 2010, respectivamente, e em andamento até a atualidade. Neste período de 2009/2010 até 2018 são quase uma década de perfis de avião realizados, e estão sendo apresentados os dados até agosto de 2018, mostrado na Figura 39, com 141 perfis verticais de avião em RBA e 144 em ALF. Em RBA, neste período, foi observado um aumento de $0,328 \pm 0,003$ ppt/ano de SF_6 , acompanhando o aumento anual observado em SAN a partir de 2010. Em ALF, no período, também foi observado um aumento médio de $0,327 \pm 0,003$ ppt/ano de SF_6 , igualmente aos dois locais já analisados de SAN e RBA.

Figura 39 - Série temporal das médias de concentrações de SF₆ nos perfis verticais realizados em RBA (superior) e ALF (inferior).

Outro importante local de coleta na Amazônia é TAB, onde as coletas foram realizadas de Janeiro de 2010 até Dezembro de 2012 e este local foi substituído por TEF, em janeiro de 2013 e continuando até a atualidade, ambos no estado do Amazonas. Sendo portanto as concentrações encontradas muito próximas. Sendo assim é considerado pelo LaGEE como uma continuidade de TAB. Ambos os locais representam a região noroeste da Bacia Amazônica, na faixa próxima a linha do Equador e acima dele. Neste período foram coletadas e analisadas 84 perfis em TAB/TEF. Na Figura 40 observamos a série temporal destas amostras, e sua tendência de crescimento linear. Observamos para esta localidade também um aumento de $0,35 \pm 0,003$ ppt/ano, acompanhando a taxa anual de crescimento observada para os demais locais com perfis verticais de avião.

Figura 40 - Série temporal das médias de concentrações de SF₆ nos perfis verticais realizados em TAB_TEF.

Observa-se, portanto que as quatro localidades estudadas com perfis de avião na Bacia Amazônica apresentam um comportamento muito similar com uma taxa de crescimento médio aproximado de $0,326 \pm 0,003$ ppt/ano.

5.4 Análise da taxa de crescimento anual dos locais com coletas na costa brasileira.

São apresentadas as séries temporais das localidades com coletas na costa Norte e Nordeste do País, os resultados foram individualizados para uma melhor análise, os dados serão apresentados até o ano de 2017.

O primeiro local na costa estudado pelo LaGEE foi ABP, com coletas de amostras desde outubro do ano 2006 até janeiro de 2010, nesse período foram coletadas e analisadas 218 amostras, na Figura 41 podemos observar os resultados das análises dessas amostras, e o aumento das concentrações de SF₆ no período.

Observamos uma taxa de aumento médio de $0.269 \pm 0,004$ ppt/ano para o período estudado. Este local, devido a sua posição geográfica, recebe massas de ar provenientes do HS, e por esta razão sua taxa de crescimento anual se mostra semelhante com as das estações globais nas ilhas de ASC e RPB, que apresentam taxas de crescimento anual de $0,288 \pm 0,002$ ppt/ano e $0,281 \pm 0,0003$ ppt/ano, respectivamente. Sendo este um período curto de 4 anos, estas diferenças são resultado das flutuações metodológicas entre os locais de análise. Períodos mais longos mostram melhor a taxa de crescimento.

Em ABP foi onde iniciou-se a intercomparação com a NOAA, um importante parâmetro em que o LaGEE se baseia para verificação da acurácia dos resultados, garantindo assim que o laboratório encontra-se dentro do padrão de qualidade da rede mundial.

Figura 41 - Série temporal das médias de concentrações de SF₆ nas coletas realizadas em ABP.

NAT é outro importante local de coletas, com coletas de amostras realizadas desde maio de ano 2010 até a atualidade, foram coletadas e analisadas 325 amostras. Neste período o local de coleta de NAT ficava em uma praia deserta, a 50km ao norte da cidade de Natal, no município de Maxaranguape. Este local era remoto e sem influencia antrópica. A partir de dezembro de 2015, o local foi transferido para um farol, na área urbana da cidade de Natal. O Farol de Mãe Luiza da Marinha do Brasil fica localizado em um morro, próximo a praia, totalizando uma altura de 85m acima do nível do mar. No entanto, manutenção em portos de geradores instalados em navios poderiam contaminar as amostras vindas do Oceano Atlântico, além de manutenção em transformadores na linha de distribuição de energia elétrica em geral. Pode-se observar que a linha de tendência quando analisamos até antes da mudança sofre uma alteração muito considerável, a taxa de crescimento médio encontrado foi de $0,324 \pm 0,002$ ppt/ano para o total do período.

Esta taxa de crescimento um aumento visível na após sua mudança de local de coleta, tanto pelas contaminações da área urbana e suas prováveis fontes pontuais, como também pelo crescimento global que vem mostrando aumento. NAT substituiu ABP no papel de fazer a intercomparação com a NOAA, com início em 2010 essa importante ferramenta continua até a atualidade.

Figura 42 - Série temporal das médias de concentrações de SF_6 nas coletas realizadas em Natal.

SAL é outro importante local de estudo, com coletas de amostras realizadas desde janeiro de ano 2010 até março de 2017, onde foram coletadas e analisadas 293 amostras. Na Figura 43 podemos observar os resultados das análises dessas amostras, e o aumento das concentrações de SF_6 no período.

Observa-se uma taxa de crescimento médio de $0.309 \pm 0,003$ ppt/ano, similar a taxa encontrada em NAT. No entanto, sua posição geográfica faz com que receba

massas de ar provenientes do HS durante 7 meses do ano e do HN em 5 meses do ano. Apesar de sua sazonalidade, isto é, da variação nas origens das massas de ar, ainda assim, a taxa de crescimento encontrada é semelhante com as da estação global na ilha de ASC, pois quase 75% dessas massas são oriundas do HS. Mas devido a problemas que serão citados a seguir sua taxa foi influenciada negativamente por faltarem dados para o período de sazonalidade.

Figura 43 - Série temporal das médias de concentrações de SF_6 nas coletas realizadas em SAL.

A Tabela 5 apresenta as médias anuais, entre 2007 e 2013, para os locais de coleta da Amazônia e da costa brasileira. O período aqui analisado vai até 2013 por serem os anos completos, que pode-se extrair a média anual. 2014, 2015 e parte de 2016 houve problemas na metodologia analítica e parte de 2017 a CNEN interrompeu as atividades com matérias radioativos no INPE. Para o período apresentado na Tabela 5, pode-se observar que as concentrações encontradas nas regiões da Amazônia são semelhantes às encontradas na costa brasileira, indicando

que não existem emissões significativas de SF_6 na região Norte e Nordeste, representadas pelos locais de amostragem, conforme esperado, pois o SF_6 é um gás de origem antrópica, que não possui nenhum tipo de fonte natural e suas principais emissões em território brasileiro devem-se a perdas durante processos de manutenção de equipamentos de isolamento elétrico (MCTI, 2010), e por não apresentar processos de remoção na atmosfera significativos nesta região. Estes resultados demonstram também, que o SF_6 pode ser utilizado como um traçador de massas de ar, por não apresentar diferença significativa nas concentrações das diferentes regiões estudadas.

Tabela 5 - Médias anuais de SF_6 entre 2007 a 2013 para as regiões da costa brasileira: ABP, NAT e SAL; e para as regiões da Amazônia ALF, RBA, SAN e TAB_TEF.

Ano	Locais costa brasileira			Locais Amazônia			
	ABP	NAT	SAL	SAN	ALF	RBA	TAB_TEF
2007	6.1	-	-	6.1	-	-	-
2008	6.4	-	-	6.4	-	-	-
2009	6.6	-	-	6.7	-	-	-
2010	-	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
2011	-	7.2	7.3	7.2	7.2	7.3	7.2
2012	-	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
2013	-	7.8	7.9	7.8	7.8	7.8	7.9

Utilizando-se das equações das retas nos vários locais de estudo, foi confeccionada a Tabela 6, onde são mostradas as taxa de crescimento médio anual para as estações de ASC e RPP (representando HS e HN respectivamente), além da média global, para comparação com as taxas obtidas nos locais de coletas, SAN, TAB/TEF, ALF, RBA, NAT e SAL.

Observa-se na Tabela 6 que as taxas de crescimento, tanto a Global, quanto das estações globais de ASC e RPB, apresentam um comportamento muito similar aos locais de estudo tanto na costa brasileira, quanto nos locais estudados dentro da Bacia Amazônica. Observa-se que, no período que engloba desde o início das

atividades no Brasil em 2000 até 2017, a taxa de crescimento médio Global e das estações de ASC e RPB foi de $0,276 \pm 0,001$ ppt/ano e em SAN foi de $0,274 \pm 0,003$ ppt/ano. Estes resultados são muito similares quando comparados e levando em consideração a taxa de crescimento considerada pela NOAA, para o período de 1995 até a atualidade de 0,27 ppt/ano, conclui-se que não existem contribuições locais.

Tabela 6 - Taxas de crescimento médio anuais de SF₆ para as os locais de estudo (ALF, NAT, RBA, SAL, SAN, TAB_TEF), estações de monitoramento global da NOAA (ASC e RPB) e a taxa global.

Local	Taxa crescimento	
	2000-2017	2010-2017
Global	$0,279 \pm 0,002$	$0,322 \pm 0,001$
ASC	$0,276 \pm 0,001$	$0,314 \pm 0,001$
RPB	$0,282 \pm 0,001$	$0,328 \pm 0,001$
SAN	$0,274 \pm 0,002$	$0,325 \pm 0,003$
TAB_TEF	-	$0,325 \pm 0,003$
ALF	-	$0,327 \pm 0,003$
RBA	-	$0,328 \pm 0,003$
NAT	-	$0,324 \pm 0,002$
SAL	-	$0,309 \pm 0,003^*$

* Coletas interrompidas em janeiro de 2017

5.5 Intercomparação do LaGEE e NOAA

Foi realizada pelo LaGEE uma intercomparação com a NOAA nas localidades de NAT e ABP, e foi verificado semanalmente a diferença entre a concentração média do par de frascos medidos no LaGEE em relação ao par medidos na NOAA. A Tabela 7 apresenta a média dessa diferença de 2010 – 2017 em NAT, e de outubro de 2006 a Janeiro de 2010 em ABP. NAT foi dividido em dois períodos, o primeiro de

2010 a 2013 e o segundo período de outubro de 2013, quando ocorreu uma modificação no método de quantificação do SF₆ e o local de amostragem também foi alterado. Observa-se claramente uma mudança de comportamento e uma redução na reprodutibilidade, em função de vários problemas de coleta, como vazamentos eventuais do amostrador e rompimento do tubo de coleta exposto ao sol. O primeiro período apresenta um ótimo resultado na intercomparação, no entanto o segundo período mostra uma acurácia e precisão abaixo do recomendado pela rede Global de GEE WMO/GAW. O LaGEE está fazendo mudanças no procedimento de coleta para corrigir estes problemas atuais na coleta das amostras em NAT.

Tabela 7 - Média das diferenças das concentrações pelo LaGEE e pela NOAA.

Gás	Locais	Período	Diferença média com a NOAA (ppt)	Desvio padrão	R
SF ₆	ABP	10/2006 - 01/2010	-0,01	± 0,04	0,987
	NAT 1	05/2013 - 12/2013	0,00	± 0,05	0,985
	NAT 2	01/2014 - 12/2017	-0,14	± 0,34	0,753

FONTE: Adaptado Borges, 2013.

Por fim, a Figura 44 mostra a taxa de crescimento médio anual de cada local de estudo, para mostrar que as medidas sempre estão dentro da faixa das estações da NOAA (ASC e RPB), e também próximas da média mundial, fazendo uma ressalva para SAL. Pois o período em que houve problema analítico e precisará reprocessar, juntamente com a decisão da CNEM e o fim das coletas em janeiro. Todos esses fatos aconteceram justamente quando esta localidade recebe influência das massas de ar do HN por isso a taxa de crescimento ficou abaixo da normalidade, mas como visto anteriormente este local também mostra como as concentrações do mesmo estão sempre entre ASC e RPB.

Figura 44 - Taxa de crescimento médio anual dos locais, comparando-se com ASC, RPB e média Global.

6 CONCLUSÕES

Desde o início das coletas em 2000 até 2017, foi observada uma taxa de crescimento médio de $0,274 \pm 0,002$ ppt/ano nas concentrações de SF_6 em SAN, e um aumento nas concentrações globais, para este mesmo período, de $0,279 \pm 0,002$ ppt/ano. Nas estações de ASC e RPB, as taxas de crescimento foram $0,276 \pm 0,001$ ppt/ano e $0,282 \pm 0,001$ ppt/ano, respectivamente. SAN apresenta uma taxa de crescimento mais próxima a ASC, que representa a taxa de crescimento do Hemisfério Sul.

O período de 2010 até 2017 mostrou um aumento na taxa de crescimento anual superior comparado ao período de 2000 a 2017 tanto para os locais de estudo na Amazônia e costa brasileira, como na média Global e nas estações de ASC e RPB. Para esse período de 2010 até 2017 a média Global foi de $0,322 \pm 0,001$, nas estações de ASC e RPB, as taxas de crescimento foram $0,314 \pm 0,001$ ppt/ano e $0,328 \pm 0,001$ ppt/ano, respectivamente. Enquanto na Bacia Amazônica para SAN foi de $0,325 \pm 0,003$ ppt/ano, em TAB/TEF foi de $0,325 \pm 0,003$ ppt/ano, em ALF foi de $0,327 \pm 0,003$ ppt/ano e em RBA foi de $0,328 \pm 0,003$ ppt/ano. Nos locais da costa para NAT foi de $0,324 \pm 0,002$ ppt/ano e em SAL foi de $0,309 \pm 0,003$ ppt/ano. As taxas são todas muito próximas, portanto, isso mostra que o Brasil é praticamente isento de contribuição neste cenário, havendo uma contribuição insignificante.

Também foi possível observar a importância da realização de estudos de longa duração para elucidar o comportamento da Bacia e também da costa brasileira. Este trabalho poderá servir para estudos futuros onde possam ocorrer correlações com o crescimento do SF_6 , isto evidencia a grande importância de banco de dados e monitoramentos constantes de quaisquer variáveis que possam interferir direta ou indiretamente para a mudança climática global.

A intercomparação dos dados obtidos pelo LaGEE e NOAA mostrou-se uma importante ferramenta aplicada na qualidade do laboratório, serviu para mostrar proximidade das medidas e mais segurança na obtenção dos dados.

Será preciso mais estudos, que irão complementar o entendimento sobre o comportamento deste gás e sua contribuição na mudança climática.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRNS, C.D. ***Essentials of Meteorology: An invitation to the Atmosphere***. 6. ed. Canadá: Brooks/Cole Thomson Learning, 2012.

AHRENS, C.D. ***Essentials of Meteorology: an invitation to the atmosphere***. 3ª ed. Canadá: Brooks/Cole Thomson Learning, 2000.

ARBUSZEWSKI, J.A.; MENOCAL, P.B.; CLÉROUX, C.; BRADTMILLER, L.; MIX, A. ***Meridional shifts of the Atlantic intertropical convergence zone since the last glacial maximum***. Nature Geoscience, v.6, p.959-962, 2013. Doi:10.1038/NGEO1961.

BARRY, R.G.; CHORLEY, R.J., ***Atmosfera, tempo e clima***. 9ªed. p.512, Porto Alegre – RS: Bookman, 2013.

BASSO, L.S. ***Determinação da Emissão de Metano da Bacia Amazônica***. 2014. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014.

BONISCH, H., HOOR, P., GURK, C., FENG, W., CHIPPERFIELD, M., ENGEL, A., AND BREGMAN, B.: ***Model evaluation of CO₂ and SF₆ in the extratropical UT/LS region***, J. Geophys. Res., 113, D06101, doi: 10.1029/2007JD008829, 2008.

BORGES, V.F. ***Determinação da Concentração de Entrada dos Gases de Efeito Estufa na Costa Norte/Nordeste Brasileira***. 2013. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

BUTCHER, S., CHARLSON, R., ORIAN, G., WOLFE, G. ***Global Biogeochemical Cycles***. San Diego / CA, Academic Press, 1992.

Brasil. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e comunicações – MCTIC, 2016.

Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil. Disponível em: <sirene.mcti.gov.br/publicacoes>. Acesso em: 25/02/2018.

CIAIS, P.; SABINE, C.; BALA, G.; BOPP, L.; BROVKIN, V.; CANADELL, J.; CHHABRA, A.; DEFRIES, R.; GALLOWAY, J.; HEIMANN, M.; JONES, C.; LE QUÉRE, C.; MYNENI, R.B.; PIAO, S.; THORNTON, P., **Carbon and Other Biogeochemical Cycles**. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013. ISBN 978-1-107-05799-1.

CORREIA, C. S.C. ***Estudo da emissão/absorção de N₂O da Bacia Amazônica, 2013.*** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

DENMAN, K.L.; BRASSEUR, G.; CHIDTHAISONG, A.; CIAIS, P.; COX, P.M.; DICKINSON, R.E.; HAUGLUSTAINE, D.; HEINZE, C.; HOLLAND, E.; JACOB, D.; LOHMANN, U.; RAMACHANDRAN, S.; SILVA DIAS, P.L. da; WOFSY, S.C.; ZHANG, X., ***Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry***. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. ISBN 978 0521 88009-1.

DENNING, A. S., HOLZER, M., GURNEY, K. R., HEIMANN, M., LAW, R. M., RAYNER, P. J., FUNG, I. Y., FAN, S.-M., TAGUCHI, S., FRIEDLINGSTEIN, P., BALKANSKI, Y., MAISS, M., AND LEVIN, I.: ***Threedimensional transport and concentration of SF₆: A model intercomparison study (TransCom 2)***, Tellus, 51B, 266–297, 1999.

DRAHLER, R.R. AND ROLPH, G.D., 2003. ***HYSPLIT (HYbrid Single-Particle***

Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY. NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD. Disponível em: <<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>.

ELKINS, J.W, AND G.S. DUTTON (2009), **Nitrous oxide and sulfur hexafluoride [in 'State of the Climate in 2008']**. Bull. Amer. Meteor. Soc, 90 S38-S39.

European Commission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL), 2009. **Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.0.** Disponível em: <<http://edgar.jrc.ec.europa.eu>>. Acesso em: fevereiro 2017.

European Commission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL), 2010. **Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.0.** Disponível em: <<http://edgar.jrc.ec.europa.eu>>. Acesso em: novembro 2018.

FORSTER, P.; RAMASWAMY, V.; ARTAXO, P.; BERNTSEN, T.; BETTS, R.; FAHEY, D.W.; HAYWOOD, J.; LEAN, J.; LOWE, D.C.; MYHRE, G.; NGANGA, J.; PRINN, R.; RAGA, G.; SCHULZ, M.; VAN DORLAND, R., **Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing**. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. ISBN 978 0521 88009-1.

GATTI, L.V.; MILLER, J.B.; D'AMELIO, M.T.S.; MARTINEWSKI, A.; BASSO, L.S.; GLOOR, M.E.; WOFSY, S.; TANS, P., **Vertical profiles of CO₂ above eastern Amazonia suggest a net carbon flux to the atmosphere and balanced biosphere between 2000 and 2009**, Tellus B, v.62, p.581-594, 2010. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00484.x.

GLOOR, M.; DLUGOKENCKY, E.; BRENNINKMEIJER, C.; HOROWITZ, L.; HURST, D.F.; DUTTON, G.; CREVOISIER, C.; MACHIDA, T.; TANS, P., Three-dimensional SF₆ data and tropospheric transport simulations: Signals, modeling accuracy, and implications for inverse modeling, ***Journal of Geophysical Research***, v.112, D15112, **2007**. doi:10.1029/2006JD007973.

HALL, B.D., G.S. DUTTON, D.J. MONDEEL, J.D. NANCE, M. RIGBY, J.H. BUTLER, F.L. MOORE, D.F. HURST AND J.W. ELKINS (2011), ***Improving measurements of SF₆ for the study of atmospheric transport and emissions***. Atmos. Meas. Tech., 4 (11) 2441-2451, issn: 1867-1381, ids: 863AS, doi: 10.5194/amt-4-2441-2011.

KJELLSTROM, E., FEICHTER, J., AND HOFFMANN, G.: ***Transport of SF₆ and ¹⁴CO₂ in the atmospheric general circulation model ECHAM4***, Tellus, 52B, 1–18, 2000.

LEVIN, I. AND HESSHAIMER, V.: ***Refining of atmospheric transport model entries by the globally observed passive tracer distributions of ⁸⁵Krypton and sulphur hexafluoride (SF₆)***, J. Geophys. Res., 101, D11, 16745–16755, 1996.

MAISS, M. AND LEVIN, I.: ***Global increase of SF₆ observed in the atmosphere***, Geophys. Res. Lett., 21, 569–572, 1994.

MCTIC. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. ***Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil***, 3ª edição, Brasília, 2016.

MCTIC. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. ***Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil***, 4ª edição, Brasília, 2017.

MORRIS, R. A., MILLER, T. M., VIGGIANO, A. A., PAULSON, J. F., SOLOMON, S., AND REID, G.: ***Effects of electron and ion reactions on atmospheric lifetimes of***

fully fluorinated compounds, J. Geophys. Res., 100, 1287–1294, 1995.

MYHRE, G.; SHINDELL, D.; BRÉON, F.M.; COLLINS, W.; FUGLESTVEDT, J.; HUANG, J.; KOCH, D.; LAMARQUE, J.F.; LEE, D.; MENDOZA, B.; NAKAJIMA, T.; ROBOCK, A.; STEPHENS, G.; TAKEMURA, T.; ZHANG, H., ***Anthropogenic and Natural Radiative Forcing***. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2013. ISBN: 978-1-107-05799-1.

NOOA - National Oceanic and Atmospheric Administration, ***Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division, Sulfur hexafluoride (SF₆) – Combined Data Set***. Disponível em: <<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/combined/SF6.html>>. Acesso em: fevereiro 2018.

PATRA, P. K., TAKIGAWA, M., DUTTON, G. S., UHSE, K., ISHIJIMA, K., LINTNER, B. R., MIYAZAKI, K., AND ELKINS, J. W.: ***Transport mechanisms for synoptic, seasonal and interannual SF₆ variations and “age” of air in troposphere***, Atmos. Chem. Phys., 9, 1209–1225, 2009, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/1209/2009/>.

PETERS, W., KROL, M. C., DLUGOKENCKY, E. J., DENTENER, F. J., BERGAMASCHI, P., DUTTON, G., VELTHOVEN, P. V., MILLER, J. B., BRUHWILER, L., AND TANS, P. P.: ***Toward regional-scale modeling using the two-way nested global model TM5: Characterization of transport using SF₆***, J. Geophys. Res., 109, D19314, doi: 10.1029/2004JD005020, 2004.

RAVISHANKARA, A.R.; SOLOMON, S.; TURNISPEED, A.A.; WARREN, R.F., ***Atmospheric lifetime of long-lived halogenated species***, Science, v.259, p.194–199, 1993. Doi: 10.1126/science.259.5092.194.

RIGBY, M.; MUHLE, J.; MILLER, B.R.; PRINN, R.G.; KRUMMEL, P.B.; STEELE, L.P.; FRASER, P.J.; SALAMEH, P.K.; HARTH, C.M.; WEISS, R.F.; GREALLY, B.R.; O'DOHERTY, S.; SIMMONDS, P.G.; VOLLMER, M.K.; REIMANN, S.; KIM, J.; KIM R.K.; WANG, H.J.; OLIVIER, J.G.J.; DLUGOKENCKY, E.J.; DUTTON, G.S.; HALL, B.D.; ELKINS, J.W., ***History of atmospheric SF₆ from 1973 to 2008***, Atmos. Chem. Phys., v.10, p.10305–10320, 2010. Doi: 10.5194/acp-10-10305-2010

SCHNEIDER, T.; BISCHOFF, T.; HAUG, G.H. ***Migrations and dynamics of the intertropical convergence zone***. Nature Review, v.513, p.45–53, 2014. Doi:10.1038/nature13636.

SCHNEIDER, S. H. ***The greenhouse Effect: Science and Policy***. Science, v. 243, p. 771 – 781, 1989.

SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; ALLEY, R.B.; BERNTSEN, T.; BINDOFF, N.L.; CHEN, Z.; CHIDTHAISONG, A.; GREGORY, J.M.; HEGERL, G.C.; HEIMANN, M.; HEWITSON, B.; HOSKINS, B.J.; JOOS, F.; JOUZEL, J.; KATTSOV, V.; LOHMANN, U.; MATSUNO, T.; MOLINA, M.; NICHOLLS, N.; OVERPECK, J.; RAGA, G.; RAMASWAMY, V.; REN, J.; RUSTICUCCI, M.; SOMERVILLE, R.; STOCKER, T.F.; WHETTON, P.; WOOD, R.A.; WRATT, D., ***Technical Summary***. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. ISBN 978 0521 88009-1.

SOUZA, P.; CAVALCANTI, I.F.A. ***Atmospheric centres of action associated with the Atlantic ITCZ position***. International Journal of Climatology, v.29, p.2091–2105, 2009. Doi:10.1002/joc.1823.

STEPHENS, G.L.; LI, J.; WILD, M.; CLAYSON, C.A.; LOEB, N.; KATO, S.; L'ECUYER, T.; STACKHOUSE JR, P.W.; LEB SOCK, M.; ANDREWS, T., ***An update***

on Earth's energy balance in light of the latest global observations, Nature Geoscience, v.5, p.691-696, 2012. doi:10.1038/ngeo1580.

STOCKER, T.F.; QIN, D.; PLATTNER, G.-K.; ALEXANDER, L.V.; ALLEN, S.K.; BINDOFF, N.L.; BRÉON, F.-M.; CHURCH, J.A.; CUBASCH, U.; EMORI, S.; FORSTER, P.; FRIEDLINGSTEIN, P.; GILLETT, N.; GREGORY, J.M.; HARTMANN, D.L.; JANSEN, E.; KIRTMAN, B.; KNUTTI, R.; KRISHNA KUMAR, K.; LEMKE, P.; MAROTZKE, J.; MASSON-DELMOTTE, V.; MEEHL, G.A.; MOKHOV, I.I.; PIAO, S.; RAMASWAMY, V.; RANDALL, D.; RHEIN, M.; ROJAS, M.; SABINE, C.; SHINDELL, D.; TALLEY, L.D.; VAUGHAN, D.G.; XIE, S.-P., **Technical Summary**. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013. ISBN 978-1-107-05799-1.

UNITED NATIONS, DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS, **Population Division (2017)**. World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables. Working Paper N°. ESA/P/WP/248.

WMO/GAW. World Meteorological Organization - Global Atmosphere Watch - **World Data Centre for Greenhouse Gases**. WMO WDCGG Data Summary, n.42. Japan Meteorological Agency in co-operation with WMO, 2018. Disponível em: <<https://gaw.kishou.go.jp/static/publications/summary/sum42/sum42.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

WMO. World Meteorological Organization. Greenhouse Gas Bulletins. **The state of greenhouse gases in the atmosphere using global observations through 2017**. n.14, 2018. Disponível em: <https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=5455>. Acesso em: 28 nov. 2018. ISSN 2078-0796.