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

**Estudo da evolução das concentrações de metano na última década na
Amazônia**

CHRISTIANE SILVESTRINI DE MORAIS

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

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

**#
#**

**São Paulo
2020**

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

**Estudo da evolução das concentrações de metano na última década na
Amazônia**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CHRISTIANE SILVESTRINI DE MORAIS

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

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

**#
#**

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: Royal Belgian Institute for Space Aeronomy - BIRA- IASB; National Environmental Reasearch Council - NERC AMAZONICA; NERC ACO; Fundação de Amparo a Pesquisa de São Paulo - FAPESP; Operational Global Carbon Observing System - GEOCARBON; MInistério de Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação - MCTIC/ CNPQ; National Aeronautics and Space Administration - NASA.

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

Como citar:

MORAIS, C. S. . ***Estudo da evolução das concentrações de metano na última década na Amazônia***. 2019. 68 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
Disponível em: (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)

Morais, Christiane Silvestrini
Estudo da evolução das concentrações de metano na última
década na Amazônia / Christiane Silvestrini Moraes;
orientador Luciana Vanni Gatti. -- São Paulo, 2019.
68 p.

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

1. Efeito Estufa. 2. Metano. 3. Mudanças Climáticas . 4.
Amazônia. I. Gatti, Luciana Vanni, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Amauri e Lidimar, sem vocês não teria chegado até aqui. E à minha filha Isabella, é por você que quero ir mais longe!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer à Deus, Senhor da minha vida.

Aos meus pais Amauri e Lidimar, por estarem sempre ao meu lado. Independente de qualquer circunstância, a força de vocês me ajuda sempre a estar de pé. Como é grande meu amor por vocês.

Às minhas irmãs, Jacqueline e Aline. Vocês duas, cada uma de sua maneira, me torna uma pessoa melhor, eu não seria a pessoa que eu sou sem vocês ao meu lado.

À minha orientadora Luciana Vanni Gatti, por abrir meus olhos para a ciência e me dar a oportunidade de voar mais alto do que eu poderia imaginar. Obrigada pela orientação, paciência, dedicação e pelo carinho e a amizade que foi construída.

Ao grande amigo Carlos Augusto Bauer Aquino e toda sua família, agradeço o carinho, a todos os dias que sonhamos com esse projeto, a todos os dias que abrimos mão de tudo para nos dedicar a esse trabalho.

Ao meu amigo Pedro, presente nos momentos difíceis, agradeço a Deus por poder contar com você!

Aos colegas do laboratório LaGEE, Lucas, Caio, Luciano, Raiane, Ricardo, Stephane, Graciela e Luana.

Luana... minha coorientadora informal! Obrigada por me mostrar um mundo totalmente novo para mim... e me fazer me apaixonar pelo “mistério da pesquisa”.

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia – IFRO, a oportunidade do convênio realizado entre IPEN e IFRO que nos proporcionou a realização deste trabalho. E também aos colegas de trabalho, tanto da reitoria quanto do campus.

Agradeço a atenção e dedicação das funcionárias do departamento do ensino do IPEN, Bruna, mesmo eu estando do outro lado do país, você e o Fernando sempre me deram todo suporte. Vocês são maravilhosos.

Ao Instituto de Aeronomia da Bélgica, Dra Martine D’Maziere, Corinne Vigouroux, Christian Hermans, Francis Scolas, Minqiang Zhou, obrigada pela paciência e pelo carinho durante essa jornada.

A todos os amigos e colegas do convênio que me apoiaram e contribuíram para que eu concluísse mais essa etapa da minha vida acadêmica.

Muito Obrigada!

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METANO NA ÚLTIMA DÉCADA NA AMAZÔNIA

Christiane Silvestrini de Moraes

RESUMO

A mudança do uso da terra e o desmatamento para fins de produção agropecuária na Amazônia tem sido motivo de grande preocupação. Atualmente, os estudos acerca das emissões (naturais e antrópicas) de Gases de Efeito Estufa - GEE vêm se intensificando no meio científico. A proposta deste trabalho é realizar estudo da evolução das concentrações de metano no período entre 2010 a 2017 na Amazônia e realizar uma intercomparação entre as medidas de perfis verticais de avião e da coluna total de CH_4 utilizando Espectrômetro de Absorção – FTIR nos anos de 2016 a 2017. As coletas do perfil vertical de avião foram realizadas na Floresta Amazônica em RBA (9,01°S, 64,72°O, região localizada entre as cidades de Porto Velho e Rio Branco). As medidas realizadas pelo FTIR foram feitas no município de Porto Velho 8,8°S, 63,9°O. As análises das medidas de perfil vertical de avião foram realizadas no Laboratório de Gases de Efeito Estufa – LaGEE, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em São José dos Campos – SP, enquanto que as medidas do FTIR foram analisadas pelo Instituto de Aeronomia da Bélgica (*Belgian Institute for Space Aeronomy* (BIRA-IASB)). As medidas obtidas nesse trabalho, revelam uma variação interanual com crescimento das concentrações de CH_4 no decorrer dos anos. As concentrações de metano obtidas nos perfis verticais de avião são maiores nas alturas mais próximas da superfície, abaixo da camada limite planetária (< 1,5 km), o que é um indicativo que esta região da Amazônia contribui com as emissões de metano para a atmosfera, contudo, a taxa de crescimento das concentrações de CH_4 do local de estudo (5,7 ppb ano⁻¹), ainda é menor que a taxa média global (7,7 ppb ano⁻¹). Os resultados da intercomparação entre as medidas de perfil de avião e do FTIR indicam que os perfis de avião validam os resultados obtidos pelo FTIR.

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METANO NA ÚLTIMA DÉCADA NA AMAZÔNIA

Christiane Silvestrini de Moraes

ABSTRACT

The land use change and deforestation for agricultural production purposes in the Amazon has been a reason of great concern. Currently, studies of the Greenhouse gases (GHG) emissions (natural and anthropogenic) have been intensifying in the scientific environment. The purpose of this project is to study the methane atmospheric concentrations evolution in the period from 2010 to 2017 in the Amazon and do an intercomparison between aircraft vertical profiles and total column CH₄ using FTIR absorption spectrometer from 2016 to 2017. Samplings with aircraft vertical profile was performed in the Amazon Rainforest at RBA (9.01°S, 64.72°W, a region located between the cities of Porto Velho and Rio Branco). The FTIR measurements were made in the city of Porto Velho 8.8°S, 63.9°W. The analyzes of the aircraft vertical profile measurements were performed at the Greenhouse Gas Laboratory - LaGEE, at the National Institute For Space Research - INPE, in São José dos Campos - SP, while the FTIR measurements were analyzed by the Belgian Institute For Space Aeronomy (BIRA-IASB). The measurements obtained in this project reveal an interannual variability with increasing CH₄ concentrations over the years. Methane concentrations obtained from vertical profiles are higher at the nearer surface heights, below the planetary boundary layer (< 1.5 km), which is indicative that this Amazon region contributes to the atmospheric methane emissions, however, the growth rate of the study site CH₄ concentrations (5.7 ppb/yr), is still lower than the global average (7.7 ppb/yr). The results of the inter-comparison between aircraft vertical profile and FTIR measurements indicate that aircraft vertical profiles validate the results obtained by the FTIR.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	19
2.1	Geral	19
2.2	Específico	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Estrutura Vertical da Atmosfera	20
3.1.1	Camadas da Atmosfera	21
3.2	Metano (CH ₄)	23
3.3	Concentrações históricas de metano na atmosfera	24
3.4	Fontes e Sumidouros de CH ₄	27
3.5	Fontes antrópicas de CH ₄ no Brasil	29
3.6	Emissões de metano na Região Amazônica	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Local de Estudo	32
4.2	Medidas de Perfil Vertical de Metano com Avião de Pequeno Porte	33
4.2.1	Amostragem	33
4.2.2	Quantificação do Metano	34
4.2.3	Sistema Analítico e quantificação do metano	36
4.2.4	Precisão e Acurácia dos resultados	37
4.2.5	Curva de Calibração	42
4.3	Simulação das Trajetórias das Massas de Ar	43
4.3.1	Estudo das trajetórias retrocedentes e áreas de influência das massas de ar	44
4.3.2	Medidas de Coluna Total de Metano com FTIR	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Caracterização da área de estudo	51
5.2	Estudo das Concentrações CH ₄ em RBA por Perfil de Avião	55
5.3	Estudo das Concentrações CH ₄ em RBA por Espectrômetro de Absorção - FTIR	58
5.4	Intercomparação entre as medidas de CH ₄ por Espectrômetro de Absorção - FTIR e por Perfil de Avião	60
6	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

1	Balanco radiativo sem a presença de GEE (a) e com eles (b)	13
2	Média anual global do balanço de energia radiativa da Terra (2000 a 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.	14
3	Variações de deutério (δD) no gelo antártico, que é um indicador para a temperatura local e as concentrações atmosféricas dos GEE, tais como: CO_2 , CH_4 e N_2O no ar preso dentro de núcleos de gelo e das recentes medições atmosféricas. Os dados abrangem 650.000 anos e as bandas sombreadas indicam os períodos interglaciais quentes anteriores e atual.	15
4	Concentrações atmosféricas históricas de CO_2 , CH_4 e N_2O e a partir da era industrial (à direita) e do ano 0 até o ano de 1750 (à esquerda), determinado a partir de medidas de núcleos de gelo (símbolos) e de medições atmosféricas diretas (linhas azuis, representam as medições do observatório Grim Cape). . .	16
5	Variação da forçante radiativa e AGGI, desde 1979 a 2017.	17
6	Rede de monitoramento de gases de efeito estufa da NOAA.	17
7	Estações locais de medida de concentrações mensais de CH_4	18
8	Emissões Antrópicas de metano no Brasil, em CO_2 eq., para os vários subsetores	18
9	(a) Diminuição de pressão e densidade com o aumento da altitude. (b) Velocidade da queda de pressão em relação ao aumento da altitude.	21
10	Esquema da estrutura da atmosfera dividida em camadas.	22
11	(a) Média Global de concentração de CH_4 . (b) Taxa de crescimento entre os períodos de 1984 a 2017.	24
12	Concentração global do CH_4 atmosférico	25
13	Concentração média mensal de CH_4 para o período entre 1984 e 2016 para cada faixa de 30° latitude (em preto) e sua tendência de longo tempo desconsiderando sua sazonalidade (em vermelho).	25
14	Tendências sem sazonalidade ao longo do tempo para cada 30° de latitude (direita) e suas taxas de crescimento (esquerda).	26
15	Ciclos sazonais médios da concentração de CH_4 para cada 30° de latitude obtido subtraindo-se as tendências de longo tempo a partir da série temporal média da região. As barras de erro verticais representam a variação de ± 1 sigma que foi calculado para cada mês (período de 1984 a 2016).	27
16	Balanco Global de CH_4 com fontes naturais e antrópicas no período de 2003 a 2012.	28
17	Imagem da Figura do Brasil com destaque para o local de Estudo na Amazônia e a localização do FTIR.	32

18	Sistema de amostragem de ar versão III, utilizado em RBA onde: 6) PFP com 12 frascos de vidro; 7) PCP; 8) Paineis do piloto; 9) Minicomputador para registro de dados no local; 10) GPS (2 modelos utilizados).	33
19	Avião utilizado para a amostragem em RBA e, em detalhe, indicado pela seta vermelha, o tubo coletor (<i>inlet</i>) e sensor de temperatura e umidade relativa. À esquerda, acomodação das malas do sistema de coleta.	34
20	Perfil vertical em RBA no dia 26/04/2017. Eixos dados em x: longitude, y: altitude em metros, z: latitude	35
21	LAGEE: (1) monitor CO ₂ ; (2) cromatógrafo CO; (3) cromatógrafo N ₂ O/SF ₆ /CH ₄ ; (4) controlador de fluxo; (5) válvula de seleção; (6) amostra/CO referência; (7) medidor de vácuo e receptor de amostras; (8) interface do cromatógrafo; (9) banho resfriador; (10) microcomputador; (11) painel de gases; (12) interface monitor CO ₂ ; (13) interfaces das válvulas e cromatógrafo CO.	36
22	Esquema de funcionamento do Sistema LAGEE-Brasil.	38
23	Esquema de funcionamento do cromatógrafo na análise do CH ₄ (a) posição de espera e (b) posição de injeção da amostra no equipamento.	39
24	Esquema do detector DIC	39
25	Calibração do gás CH ₄ de cilindro de intercomparação da WMO (azul) com 20 análises ($1820,59 \pm 2,15$ ppb) e o gás referência (vermelho).	40
26	Estudo da estabilidade das medidas de CH ₄	41
27	Intercomparação entre o LaGEE (BRA-INPE) com outros laboratórios filiados a NOAA.	41
28	Intercomparação dos laboratórios LaGEE x NOAA no decorrer das 3 etapas, mostrando a dispersão da concentração média para o gás CH ₄ nas coletas realizadas em NAT e ABP.	43
29	Trajetória da massa de ar para RBA (com 168 horas retrocedentes) – <i>HYSPLIT MODEL</i>	44
30	Trajetória das massas de ar, desde a entrada da costa até o local de coleta (RBA).	45
31	Variabilidade sazonal da posição da ZCIT observada e simulada para a região do atlântico tropical, próximo à costa sul-americana.	46
32	Áreas de Influência em trimestres para os anos de 2010 a 2017.	47
33	a) Bruker 125 FTIR Espectrômetro de Alta Resolução em FTIR Instalado no Campus Porto Velho Calama - Porto Velho / Ro. (b) SOLAR TRACKER – Instalado no Campus Porto Velho Calama – Porto Velho / Ro.	49
34	(a) Princípio de funcionamento do Interferômetro de Michelson. (b) Detalhamento do caminho da luz do Sol na abertura do Espectrômetro FTIR (Adaptado de Belgian Institute for Space Aeronomy).	49
35	Temperatura média mensal para a área de influência de Porto Velho.	51
36	Temperatura média mensal das estações de seca e estações chuvosas entre o período de 2010 a 2017.	52
37	Série temporal das precipitações totais mensais e temperatura média mensal de 2010 a 2017.	53

38	Quantitativo de meses nos períodos de seca e chuva de cada ano e valores médios de precipitação nestas estações.	54
39	Total mensal de focos de queimada e temperatura média mensal entre os anos de 2010 a 2017.	54
40	Série temporal das concentrações de metano no período de 2010 a 2018 medidas por perfil vertical de avião.	56
41	Concentrações de CH ₄ medidas por perfil vertical de avião, em preto e FTIR em tons de azul.	57
42	Concentrações de CH ₄ nos perfis verticais, em vermelho as médias abaixo de 1,5 km e em azul acima de 3,8 km e em preto a média Global de Metano (NOAA).	58
43	(a) Concentração de Coluna Total de Metano (em ppb) medido pelo FTIR, no dia 02 de Agosto de 2016.(b) Concentrações na faixa troposférica no mesmo dia de medida.	59
44	Série temporal das concentrações de metano no período de julho de 2016 a julho de 2017 medidas por perfil FTIR.	60
45	Concentrações de CH ₄ medidas por perfil vertical de avião e FTIR.	61
46	Intercomparação entre medidas de xCH ₄ FTIR e Perfil de avião.	62

LISTA DE TABELAS

1	Valores de PAG e forçante radiativa seu tempo de permanência na atmosfera (Stocker et al. (2013)).	16
2	Composição de Ar Seco e Não Poluído. Adaptado de Lenzi e Favero (2019) . .	20
3	Balanço de Metano nas últimas três décadas, em Tg ano ⁻¹ de CH ₄ . Adaptado de (Kirschke et al. (2013)).	29
4	Emissões de Metano no Brasil.	30
5	Plano de voo utilizado em RBA	35
6	Precisão dos gases analisados no laboratório de GEE da GMD/ESRL/NOAA e no LaGEE/LQA.	40
7	Média da diferença entre as concentrações obtidas pelos laboratórios LaGEE e NOAA para cada etapa de estudo de intercomparação	42
8	Número de perfis verticais realizados anualmente em RBA.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E/ OU SIGLAS

- ESRL *Earth System Research Laboratory*
- GAW *Global Atmosphere Watch*
- GDAS *Global Data Assimilation System*
- GEE Gases de Efeito Estufa
- GMD *Global Monitoring Division*
- HN Hemisfério Norte
- HS Hemisfério Sul
- HYSPLIT *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*
- 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
- NOAA *National Oceanic & Atmospheric Administration*
- PAG Potencial de Aquecimento Global
- RBA Rio Branco
- RPB Ilha de Barbados (Ragged Point Barbados)
- WMO *World Meteorological Organization*
- ZCIT Zona de Convergência Intertropical

1 INTRODUÇÃO

Durante milhões de anos a Terra vem sofrendo ciclos naturais de aquecimento e resfriamento. Processos geológicos naturais vêm lançando sobre a superfície, gases que são capazes de absorver energia na faixa infravermelha – IR (faixa de calor), esse processo é denominado efeito estufa.

As emissões de Gases de Efeito Estufa – GEE ocorrem em todas as atividades humanas e setores da economia: na agricultura, na pecuária, no transporte, na indústria e no tratamento de resíduos sólidos. Nas florestas, estes são provenientes do desmatamento e degradação de florestas através de queimadas e também por mudança de uso do terra.

Efeito Estufa é um fenômeno natural de aquecimento da Terra e essencial para que haja existência de vida como a conhecemos. Sem a presença dos Gases de Efeito Estufa – GEE na atmosfera, a Terra iria refletir energia infravermelha sem que esta fosse retida na troposfera, dessa forma, não iria ocorrer o aquecimento da superfície, que teria uma temperatura de -18°C e graças a esse fenômeno passa a ter uma temperatura média de 15°C como podemos ver na figura 1.

Figura 1 Balanço radiativo sem a presença de GEE (a) e com eles (b)

Fonte: Adaptado de Ahrens (2008)

O problema atual é intensificação do efeito estufa, devido ao aumento destes gases, desde meados do século XIX, onde destacamos o início da Revolução Industrial, pois com seu aumento na atmosfera, esta passou a reter mais calor, causando assim um desequilíbrio térmico. O aumento contínuo desses gases trouxe alterações de temperatura, aumento de eventos extremos, promovendo assim mudanças climáticas no planeta. Estudos recentes revelam que a superfície terrestre tem aumentado mais do que a temperatura global da superfície (superfície terrestre e oceano), atingindo cerca de $1,53^{\circ}\text{C}$, enquanto que a superfície global teve um aumento de $0,68^{\circ}\text{C}$ (Arneth et al. (2019)).

Balanço é o resultado da diferença entre a entrada e a saída de elementos de um sistema. Para o balanço de radiação no sistema terrestre, os principais componentes são: superfície,

atmosfera e nuvem. Ao chegar a Terra, a radiação solar é a fonte de energia essencial à vida e aos movimentos atmosféricos do nosso planeta. As distribuições geográficas destes fluxos de energia na superfície são particularmente importantes, pois dirigem as circulações oceânicas, alimentam a evaporação da água da superfície da Terra e governam o ciclo hidrológico do planeta.

Segundo dados publicados no IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) 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 2.

Figura 2 Média anual global do balanço de energia radiativa da Terra (2000 a 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 de 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 ($47,5 \pm 3,0 \text{ W m}^{-2}$), enquanto as nuvens reduzem o fluxo de onda longa em relação ao céu claro em aproximadamente $26,4 \pm 4,0 \text{ W m}^{-2}$ (medida do seu efeito estufa), dando uma perda de radiação da Terra por nuvens de $21,1 \pm 5,0 \text{ W m}^{-2}$ (Stephens et al. (2012)).

Análises realizadas em bolhas de ar que ficaram retidas nos testemunhos de gelo Ártico e Antártico possibilitaram determinar as concentrações de GEE na atmosfera nos últimos 650.000 anos, baseados nessas evidências, cientistas chegaram à conclusão que este aumento da concentração dos GEE é o maior já observado, como apresentado na figura 3 (Solomon et al. (2007)).

Figura 3 Variações de deutério (δD) no gelo antártico, que é um indicador para a temperatura local e as concentrações atmosféricas dos GEE, tais como: CO_2 , CH_4 e N_2O no ar preso dentro de núcleos de gelo e das recentes medições atmosféricas. Os dados abrangem 650.000 anos e as bandas sombreadas indicam os períodos interglaciais quentes anteriores e atual.

Fonte: Adaptado de Solomon et al. (2007)

O aumento das concentrações dos principais GEE nos últimos 2.000 anos, 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 como podemos ver na figura 4 (Stocker et al. (2013)).

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) para gerar uma estimativa do efeito climático que cada gás de efeito estufa pode gerar, baseado na forçante radiativa (FR – diferença entre radiação de entrada e saída de um planeta) e no tempo de vida de cada gás na atmosfera. O PAG foi definido como a variação na forçante radiativa na atmosfera em um determinado período de tempo para cada gás em função do CO_2 (Stocker et al. (2013)). Na tabela 1 são mostrados alguns dos valores de PAG para os principais GEE.

Em 240 anos, o Índice Anual de Gás de Efeito Estufa (AGGI – Annual Greenhouse Gas Index), 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 28 anos, desde 1990, o índice aumentou em 40 %. Observa-se ainda que o CO_2 sozinho representa em torno de 65 % dessa contribuição para o aquecimento Global (Dlugokencky (2018)) (figura 5).

O CH_4 , é responsável por aproximadamente 17 % da forçante radiativa dos gases de efeito estufa de longa vida (LLGHG: CO_2 , CH_4 , N_2O). Estudos atuais da rede de monitoramento de GEE da NOAA (*National Oceanic & Atmospheric Administration*), uma das maiores redes do gênero, revelam grandes lacunas nas medidas destes gases sobre a região tropical e, especificamente, na Amazônia (figura 6). O balanço de CH_4 de fontes e sumidouros pode

Figura 4 Concentrações atmosféricas históricas de CO₂, CH₄ e N₂O e a partir da era industrial (à direita) e do ano 0 até o ano de 1750 (à esquerda), determinado a partir de medidas de núcleos de gelo (símbolos) e de medições atmosféricas diretas (linhas azuis, representam as medições do observatório Grim Cape).

Fonte: Adaptado de Stocker et al. (2013)

Tabela 1 Valores de PAG e forçante radiativa seu tempo de permanência na atmosfera (Stocker et al. (2013)).

Nome Comum	Fórmula Química	Tempo de Vida (anos)	Eficiência Radiativa (W/m ² /ppb)	Potencial de Aquecimento Global (anos)	
				20	100
Dióxido de Carbono	CO ₂	*	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1	1
Metano	CH ₄	12	$3,7 \cdot 10^{-4}$	84	28
Óxido Nitroso	N ₂ O	121	$3,0 \cdot 10^{-3}$	264	265
Hexafluoreto de Enxofre	SF ₆	3.200	0,57	17.500	23.500

*50 % < 30 ano, 30 % < 1000 ano e 20 % tempo indeterminado. Refere-se ao relatório Stocker et al. (2013).

ser quantificado com relativa precisão em escala global com a atual rede de observações, mas o conhecimento dos balanços nacionais, regionais e locais ainda é limitado (Dlugokencky, Bruhwiler et al. (2009)). Este fato também fica evidenciado com as fontes de monitoramento de concentrações mensais de metano (figura 7), publicado no sumário 42 de outubro de 2018, pela WMO (*World Meteorological Organization*).

A motivação deste projeto é estudar a contribuição da Amazônia na emissão do GEE Metano

Figura 5 Variação da forçante radiativa e AGGI, desde 1979 a 2017.

Figura 5: Variação da forçante radiativa e AGGI, desde 1979 a 2017 (NOAA, 2018).

Fonte: Dlugokencky (2018).

Figura 6 Rede de monitoramento de gases de efeito estufa da NOAA.

Fonte: Adaptado de NOAA (website).

(CH₄) que voltou a acelerar seu crescimento no globo desde 2008, além de ser considerado o segundo GEE mais importante devido a sua concentração na atmosfera, sendo a sua média global em 2014 de 1850 ppb e ao seu Potencial de Aquecimento Global (PAG), que é 28 vezes maior que o CO₂ em um cenário de 100 anos (Stocker et al. (2013)) e sua forçante radiativa representa aproximadamente 17 % da média total global.

No Brasil, segundo a 4ª Estimativa Nacional de Emissões (Brasil (2018)), que relata as emissões antrópicas dos principais gases de efeito estufa do país, podemos observar a taxa de crescimento das contribuições dos vários setores e que a principal emissão brasileira de CH₄ é a fermentação entérica (figura 8). O cultivo de arroz deixou de ser uma fonte importante a

Figura 7 Estações locais de medida de concentrações mensais de CH₄

Fonte: Adaptado de WMO.

partir de 2009. As emissões por fermentação entérica, representam 66 % do total das emissões antrópicas de metano. Esse processo ocorre devido os ruminantes converterem os carboidratos presentes na dieta em ácidos graxos voláteis, resultando na produção de dióxido de carbono e metano.

Além de representar uma fonte importante, a criação de gado também representa um grande fator de desmatamento. O estudo das emissões de metano na Amazônia, são portanto, muito importantes para acompanharmos a evolução deste cenário.

Figura 8 Emissões Antrópicas de metano no Brasil, em CO₂ eq., para os vários subsetores

Fonte: Dados do SIRENE, Brasil (2018)

2 OBJETIVO

2.1 Geral

Realizar estudo da evolução das concentrações de metano na Amazônia entre os anos de 2010 a 2017, por meio de perfis verticais de avião e coluna total de CH₄ medidos por FTIR.

2.2 Específico

Realizar estudo de coluna total de CH₄ na Amazônia, a partir de medidas em Porto Velho/Rondônia, utilizando um instrumento Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR, no período compreendido entre os anos de 2016 a 2017. Durante este período serão realizadas comparações destas medidas com medidas com perfil de avião realizadas na Floresta Amazônica em RBA (Rio Branco), próximo a esta região.

Para interpretar os resultados serão utilizados ainda variáveis climáticas durante este período e análise de trajetórias de massas de ar e áreas de influência da região.

Para realização do estudo da evolução das concentrações de CH₄ serão utilizados dados dos perfis verticais de avião do Laboratório de Gases de Efeito Estufa – LaGEE, medidos na mesma região (RBA), entre os anos de 2010 a 2017

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estrutura Vertical da Atmosfera

A atmosfera terrestre é uma camada gasosa e composta principalmente pelos gases nitrogênio molecular (N_2 , aproximadamente 78 % das moléculas) e oxigênio molecular (O_2 , em torno de 21 % das moléculas). Os outros gases e partículas somam apenas 1 %, estes são os gases-traço encontrados em geral na ordem de partes por milhão (CH_4 ppm) e partes por bilhão (CH_4 ppb) tabela 2. Alguns desses componentes têm a capacidade de absorver energia na forma de calor, os gases de efeito estufa (GEE) (Lenzi e Favero (2019)).

Tabela 2 Composição de Ar Seco e Não Poluído. Adaptado de Lenzi e Favero (2019)

Gás	Símbolo	Porcentagem (de volume em base seca)	Gás e partículas	Símbolo	Porcentagem (de volume)	Partes por milhão (ppm)
Nitrogênio	N_2	78,08	Vapor d'água	H_2O	0 a 4	
Oxigênio	O_2	20,95	Dióxido de Carbono	CO_2	0,037	368
Argônio	Ar	0,93	Metano	CH_4	0,00017	1,7
Néon	Ne	0,0018	Óxido Nitroso	N_2O	0,00003	0,3
Hélio	He	0,0005	Ozônio	O_3	0,000004	0,4
Hidrogênio	H_2	0,00006	Partículas		0,000001	0,01 a 0,15
Xenônio	Xe	0,000009	Clorofluorcarbono		0,00000002	0,0002

De forma geral, o estudo do perfil vertical da atmosfera revela que pode ser dividida em uma série de camadas. Cada camada pode ser definida de várias maneiras: maneira pela qual a temperatura do ar varia através dela, pelos gases que a compõem, ou até mesmo por suas propriedades elétricas (Ahrens (2008)). Antes de detalhar tais camadas, é importante entender duas variáveis: densidade e pressão.

As moléculas de ar (assim como todo o resto) são seguradas perto da terra pela gravidade. Essa força forte e invisível puxando o ar para cima comprime as moléculas de ar mais próximas, o que faz com que seu volume aumente. Quanto mais ar acima de um nível, maior o efeito de compressão ou descompressão. Como a densidade do ar é o número de moléculas de ar em um determinado espaço (volume), segue-se que a densidade do ar é maior na superfície e diminui à medida que nos movemos para a atmosfera.

Como explica Ahrens (2008), as moléculas de ar têm peso, de fato o ar é surpreendentemente pesado e o peso das moléculas de ar atua como uma força sobre a terra. A quantidade de força exercida sobre uma área de superfície é chamada de pressão atmosférica ou simplesmente pressão do ar. À medida que aumentamos a altitude, menor a quantidade de moléculas e, conseqüentemente, menor a pressão atmosférica (figura 9).

A figura 9 (a) mostra que a pressão em qualquer nível na atmosfera pode ser medida em termos da massa total do ar acima de qualquer ponto. À medida que subimos em elevação, menos moléculas de ar estão acima de nós. Portanto, a pressão atmosférica sempre diminui

Figura 9 (a) Diminuição de pressão e densidade com o aumento da altitude. (b) Velocidade da queda de pressão em relação ao aumento da altitude.

Fonte: Adaptado de Ahrens (2008).

com o aumento da altura. Como a densidade do ar, a pressão do ar diminui rapidamente a princípio, depois mais lentamente em níveis mais altos, este fato também fica evidente na figura 9 (b), que ilustra quão rapidamente a pressão diminui próximo do nível do mar, enquanto que nos níveis mais altos, diminui lentamente. Com uma pressão ao nível do mar próxima de 1000 mb, podemos ver na figura 9 (b) que, a uma altitude de apenas 5,5 km (ou 3,5 mi), a pressão do ar é de cerca de 500 mb, ou seja, metade da pressão ao nível do mar. Isso mostra que, uma pessoa a uma altura de aproximadamente 5,5 km (ou 18.000 pés) acima da superfície, estaria acima de metade de todas as moléculas da atmosfera.

Em uma elevação que se aproxima do cume do Monte Everest (cerca de 9 km ou 29.000 pés), a pressão do ar seria de cerca de 300 mb, o cume está acima de quase 70 % de todas as moléculas da atmosfera. A uma altitude de cerca de 50 km, a pressão do ar é de cerca de 1 mb, o que significa que 99,9 % de todas as moléculas estão abaixo desse nível. No entanto, a atmosfera se estende para cima por muitas centenas de quilômetros, tornando-se gradualmente mais fina e fina até que se funde com o espaço exterior (Ahrens (2008)).

3.1.1 Camadas da Atmosfera

Como já exposto, tanto a pressão quanto a densidade diminuem de acordo com o aumento da altitude. A temperatura, no entanto, não tem um perfil tão simples. À medida que a temperatura se afasta perpendicularmente da Terra, ela tem um comportamento que depende das interações entre a radiação solar com os componentes da atmosfera. Principalmente em função desta variação da temperatura a atmosfera é estratificada em camadas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (figura 10).

Figura 10 Esquema da estrutura da atmosfera dividida em camadas.

Fonte: Ahrens (2008).

A região que vai da superfície até cerca de 11 km, contém todo o clima que conhecemos na Terra, além disso, esta região é mantida bem agitada pelas correntes de ar ascendentes e descendentes.

A troposfera é a camada mais próxima da superfície da Terra, se estende do nível do mar

até aproximadamente 11 km de altura. É caracterizada pelo declínio da temperatura com o aumento da altitude (média de $-6,5^{\circ}\text{C km}^{-1}$). Quando a temperatura se estabiliza, ou seja, a taxa de decaimento é zero, é marcado o fim da troposfera, esta camada de temperatura constante é denominada tropopausa, onde este estudo está inserido. Dentro desta camada, ocorrem outras camadas segundo a dinâmica da variação da temperatura, tal como mostra a figura 9. As estruturas das camadas variam de acordo com a hora do dia. Existe uma camada denominada camada limite planetária, ou camada de mistura ou ainda outras denominações. Esta camada varia de 600 m (sobre o oceano) a 2 km em áreas urbanas. Sua altitude depende das características da superfície. Existe ainda a camada noturna, que se forma a partir do pôr do Sol e é rompida após o nascer do Sol e consequente aquecimento da camada acima do solo. Esta camada tem a altitude máxima de 300 m (Lenzi e Favero (2019)).

3.2 Metano (CH_4)

O CH_4 é considerado entre os gases primários como o segundo Gás de Efeito Estufa - GEE mais importante, devido a sua concentração na atmosfera e ao seu Potencial de Aquecimento Global (PAG), que é 28 vezes maior que o CO_2 em um cenário de 100 anos e sua forçante radiativa (FR) de $0,48 \pm 0,05 \text{ W m}^{-2}$ (aproximadamente 18 % da média total global), que representa um aumento de $0,01 \text{ W m}^{-2}$ desde o IPCC 2007, devido ao aumento de 29 ppb na concentração atmosférica do CH_4 , impulsionado pelo aumento das emissões naturais e antrópicas líquidas, mas suas contribuições relativas não estão bem quantificadas. Seu tempo de vida atmosférico é estimado em 12 anos (Stocker et al. (2013)).

A oxidação do CH_4 pelo radical hidroxila (OH) na troposfera leva à formação de formaldeído (CH_2O), de monóxido de carbono (CO) e de ozônio (O_3), na presença de níveis suficientemente altos de óxidos de nitrogênio (NOX). Junto com o CO, o CH_4 ajuda a controlar a quantidade de OH na troposfera. O CH_4 afeta também as concentrações de vapor de água e de O_3 na estratosfera e desempenha um papel fundamental na conversão de cloro reativo a ácido clorídrico (HCl) menos reativo na estratosfera (Wuebbles (2002)).

Embora o metano tenha sido detectado na atmosfera em 1948, sua importância para o clima foi considerada relevante recentemente, por três descobertas importantes. O primeiro, foi em 1976, quando Wei-Chyung Wang e colaboradores da NASA GISS mostraram que o metano na atmosfera era realmente um GEE significativo. A segunda descoberta se deu pela recuperação e análise dos núcleos de gelo da Groenlândia e da Antártida. Esses núcleos de vários quilômetros, perfurados através das camadas de gelo por equipes de pesquisa europeias e americanas, mostraram em detalhes sem precedentes as mudanças climáticas ao longo de séculos, milênios e centenas de milhares de anos. De fato, camadas anuais podem ser discernidas por grande parte do comprimento dos núcleos, o que permitiu aos pesquisadores construir uma escala de tempo extremamente precisa para as mudanças relacionadas ao clima que encontraram. Juntamente com análises isotópicas do próprio gelo (que é principalmente relacionado à temperatura), os pesquisadores foram capazes de isolar os gases presos dentro de pequenas bolhas no gelo. Os gases de efeito estufa, CO_2 e CH_4 , dentro dessas bolhas mostraram que, desde o início do período industrial as concentrações de CO_2 e CH_4 têm aumentado rapidamente. De fato, as concentrações de CH_4 mais do que dobraram nos últimos

150 anos. E a terceira descoberta é resultado de uma pesquisa feita por Jeff Severinghaus usando técnicas em geoquímica baseadas nos isótopos de nitrogênio que reagem a mudanças rápidas de temperatura, mostrando que o CH_4 aumenta rapidamente com o aquecimento climático, com um pequeno atraso em relação a temperatura. Assim, o CH_4 não somente afeta o clima através do efeito estufa, mas também é afetado por ele (Schmidt (2004)).

3.3 Concentrações históricas de metano na atmosfera

Desde a era pré-industrial, a concentração (fração molar) de metano na atmosfera que era de aproximadamente 772 ppb teve um aumento de 257 %, devido ao crescimento das emissões de origem antropogênicas. Durante a década de 1980 a taxa de crescimento de CH_4 diminuiu de aproximadamente 13 ppb para próximo de zero, dentre o período de 1999 a 2006. Desde 2007 a concentração de metano na atmosfera vem aumentando novamente, devido ao aumento das emissões tropicais e no Hemisfério Norte em latitude média. Em 2018 a média global de CH_4 alcançou um novo recorde de 1867 ppb, um aumento de 9 ppb em relação ao ano de 2015. Considerando esta última década (2006 a 2016) o aumento médio anual absoluto foi de $6,8 \text{ ppb ano}^{-1}$ (figura 11 (a) e (b)) (WMO (2018)).

Figura 11 (a) Média Global de concentração de CH_4 . (b) Taxa de crescimento entre os períodos de 1984 a 2017.

Fonte: Adaptado de WMO (2018).

Há um grande gradiente latitudinal na concentração de CH_4 das latitudes médias norte para os trópicos, sugerindo grandes sumidouros nos trópicos, onde a fração molar dos radicais OH é maior (figura 12) (WMO (2018)).

As taxas de crescimento da concentração do CH_4 variam em uma escala global. As variações sazonais na concentração de CH_4 são maiores no Hemisfério Norte do que no Hemisfério Sul e este aumento no Hemisfério Norte se propaga para o Hemisfério Sul como podemos ver na figura 12. A figura 13 mostra a concentração média mensal de CH_4 para o período de 1984 a 2016 e para cada região de 30° de latitude. Observa-se que a menor magnitude das variações sazonais está registrada na região entre o equador e 30°S .

Figura 12 Concentração global do CH₄ atmosférico

Fonte: Adaptado de WMO (2018).

Figura 13 Concentração média mensal de CH₄ para o período entre 1984 e 2016 para cada faixa de 30° latitude (em preto) e sua tendência de longo tempo desconsiderando sua sazonalidade (em vermelho).

Fonte: Adaptado de WMO (2018).

A figura 14 resume tendências sem sazonalidade ao longo do tempo para cada 30° de latitude e suas taxas de crescimento. Como pode ser melhor observado nas tendências sem sazonalidade ao longo do tempo, existe um gradiente latitudinal claramente evidenciado, onde entre o Norte e médias altitudes, com concentrações maiores e as latitudes do sul, com concentrações inferiores (WMO (2018)).

A figura 14 também mostra que o gradiente latitudinal entre as latitudes altas e médias em cada um dos Hemisférios Norte e Sul é quase inexistente, enquanto a diferença entre latitudes altas / médias e latitudes baixas do Hemisfério Norte é maior que a do Hemisfério Sul. Também revela que as concentrações na maioria das correntes latitudinais têm tendências similares. Nos anos 90, as taxas de crescimento diminuíram claramente em todas as zonas latitudinais, mas permaneceram positivas. A taxa de crescimento declinada foi especialmente evidente durante o segundo semestre de 1992, em 1996 e quase mesmo em 2000 e em 2004/2005,

Figura 14 Tendências sem sazonalidade ao longo do tempo para cada 30° de latitude (direita) e suas taxas de crescimento (esquerda).

Fonte: Adaptado de WMO (2018)

quando as taxas de crescimento eram inferiores a 5 ppb ano^{-1} em todas as latitudes. Durante o ano de 1998, a taxa máxima de crescimento global atingiu cerca de 11 ppb ano^{-1} (figura 14). Os aumentos máximos ocorreram nas latitudes altas e médias do Hemisfério Norte, onde as taxas de crescimento excederam 15 ppb ano^{-1} para meses individuais. Em 2000, a taxa de crescimento global diminuiu para cerca de -1 ppb ano^{-1} . Por volta de 2002/2003, as taxas de crescimento aumentaram no Hemisfério Norte, especialmente nas altas latitudes do norte, onde superaram 10 ppb ano^{-1} . A taxa de crescimento global foi tão baixa quanto -3 ppb ano^{-1} em 2004 e 1 ppb ano^{-1} em 2005. Apesar das grandes taxas de crescimento em 1998 e 2002/2003, durante os eventos *El Niño*, a fração média global foi relativamente estável de 1999 a 2006. Entretanto, desde 2007, a fração molar vem aumentando. A taxa média de crescimento na última década foi de $6,8 \text{ ppb ano}^{-1}$. Em 2014, as taxas de crescimento excederam 9 ppb ano^{-1} em todas as zonas latitudinais, contribuindo para uma taxa de crescimento global quase tão alta quanto a de 1998 (WMO (2018)).

O grande aumento na taxa de crescimento de CH_4 em 1991 pode ter sido causado pela diminuição dos níveis de radicais OH na atmosfera devido à redução da radiação UV resultante da erupção do Monte Pinatubo em 1991 (Dlugokencky, Dutton et al. (1996)) e a diminuição subsequente em 1992 pode ter sido devido a um aumento nos radicais OH resultantes da depleção do ozônio estratosférico após esta erupção (Bekki et al. (1994)).

Em 1998, as taxas de crescimento foram altas em todas as latitudes, o que pode ter sido devido ao aumento das emissões nas altas latitudes e áreas úmidas tropicais causadas pelas altas temperaturas e aumento da precipitação, bem como pela queima de biomassa nas florestas boreais, principalmente na Sibéria (Dlugokencky, Bruhwiler et al. (2009)). Por outro lado, Morimoto et al. (2006) estimaram a partir de observações de isótopos que a contribuição da queima de biomassa para o aumento em 1998 foi cerca de metade da contribuição das terras úmidas. As taxas de crescimento foram baixas de 1999 a 2006, com uma exceção durante o evento *El Niño* de 2002/2003. As causas dessas taxas de crescimento próximas de zero ainda não estão determinadas (Stocker et al. (2013)).

Desde 2007, o CH_4 atmosférico aumentou significativamente em toda a rede de monitoramento (Bergamaschi et al. (2009); Dlugokencky, Bruhwiler et al. (2009)). Isso se deve ao aumento das emissões no Hemisfério Norte e em regiões tropicais relacionadas ao aumento da precipitação em áreas alagadas devido ao fenômeno *La Niña* neste período (2007/2008). As razões desse aumento da concentração de CH_4 não são completamente compreendidas além de existir uma incerteza em relação a continuidade do aumento neste ritmo (WMO (2018))

A figura 15 mostra os ciclos sazonais médios na concentração de CH_4 para cada zona latitudinal de 30° . Os ciclos sazonais são impulsionados principalmente pela reação com os radicais OH, um importante coletor de CH_4 na atmosfera. Os ciclos sazonais também são afetados pela magnitude e pelo tempo das emissões de CH_4 de fontes sazonais, como as zonas úmidas e a queima de biomassa, bem como pelo transporte atmosférico de CH_4 . Os ciclos sazonais são grandes em amplitude no Hemisfério Norte. Ao contrário do CO_2 , as amplitudes também eram grandes nas latitudes altas e médias do Hemisfério Sul. Sazonalmente, o Hemisfério Norte mostra mínimos no verão e máximos no inverno, enquanto o Hemisfério Sul mostra um ciclo sazonal que vai de dois terços a três quartos do ano. As variações sazonais na concentração de CH_4 foram quase consistentes com as do radical OH que reage com CH_4 (WMO (2018)).

Figura 15 Ciclos sazonais médios da concentração de CH_4 para cada 30° de latitude obtido subtraindo-se as tendências de longo tempo a partir da série temporal média da região. As barras de erro verticais representam a variação de ± 1 sigma que foi calculado para cada mês (período de 1984 a 2016).

Fonte: Adaptado de WMO (2018)

3.4 Fontes e Sumidouros de CH_4

Aproximadamente 40 % do metano é emitido para a atmosfera por fontes naturais (por exemplo, terras úmidas e cupins) e cerca de 60 % provém de atividades humanas como criação de gado, agricultura de arroz, exploração de combustíveis fósseis, aterros e queima de biomassa (Saunois, Bousquet et al. (2016)). Devido à variedade de suas fontes, as emissões de CH_4 são

afetadas por vários fatores, incluindo o uso de energia, a distribuição da população humana, as práticas agrícolas e o clima (Wuebbles (2002)).

O sumidouro primário para CH_4 atmosférico é a oxidação por radicais hidroxila (OH), principalmente na troposfera, que responde por cerca de 90 % do sumidouro global de CH_4 . Os outros 10 % correspondem a oxidações adicionais de metano, que incluem atividades de bactérias metanotróficas nos solos (~4 %), reações com radicais cloro, radicais de oxigênio atômicos na estratosfera ~3 %) e reações com radicais cloro do sal marinho na camada limite marinha (~3 %) (Kirschke et al. (2013)).

De acordo com Basso 2014, embora a maioria das fontes e sumidouros de CH_4 tenha sido identificada, suas contribuições em relação aos níveis de CH_4 na atmosfera são incertas. Como tal, os fatores responsáveis pela estabilização observada dos níveis atmosféricos de CH_4 no início de 2000 e o aumento após 2006, permanecem incertos (Kirschke et al. (2013)). Apesar das incertezas importantes nas fontes e sumidouros de metano, o recente aumento nas concentrações de metano sugere uma contribuição antropogênica dominante (biogênica ou termogênica) (Saunois, Bousquet et al. (2016)).

Kirschke et al. (2013) construíram um balanço global de CH_4 para as últimas três décadas, (tabela 3) e recentemente para o período de 2003 a 2012 (figura 16), combinando estimativas *bottom-up* e *top-down* de fontes e de sumidouros de CH_4 .

Figura 16 Balanço Global de CH_4 com fontes naturais e antrópicas no período de 2003 a 2012.

Fonte: Adaptada de Saunois, Bousquet et al. (2016).

Incertezas associadas ao balanço por década são expressas pelo intervalo entre parênteses abaixo dos valores das diferentes estimativas, devido ao pequeno número de estudos disponíveis para o cálculo do desvio padrão de confiança.

Tabela 3 Balanço de Metano nas últimas três décadas, em Tg ano^{-1} de CH_4 . Adaptado de (Kirschke et al. (2013)).

	Tg ano^{-1} de CH_4					
	1980 a 1989		1990 a 1999		2000 a 2009	
	<i>Bottom-up</i>	<i>Top-down</i>	<i>Bottom-up</i>	<i>Top-down</i>	<i>Bottom-up</i>	<i>Top-down</i>
Fontes Naturais	203 [150 a 267]	355 [244 a 466]	182 [167 a 197]	336 [230 a 465]	218 [79 a 273]	347 [238 a 484]
Terras Alagadas Naturais	167 [115 a 231]	225 [183 a 266]	150 [144 a 160]	206 [169 a 265]	175 [142 a 208]	217 [177 a 284]
Outras Fontes	36 [35 a 36]	130 [61 a 200]	32 [23 a 37]	130 [61 a 200]	43 [37 a 65]	130 [61 a 200]
Água Doce (rios e lagos)		40 [8 a 73]		40 [8 a 73]		40 [8 a 73]
Animais Silvestres		15 [15 a 15]		15 [15 a 15]		15 [15 a 15]
Queimadas Naturais		3 [1 a 3]		3 [1 a 5]		3 [1 a 5]
Cupins		11 [2 a 11]		11 [2 a 22]		11 [2 a 22]
Geológicos (incluindo oceanos)		54 [33 a 75]		54 [33 a 75]		54 [33 a 75]
Hidratos		6 [2 a 9]		6 [2 a 9]		6 [2 a 9]
Permafrost (exceto lagos e terras alagadas)		1 [0 a 1]		1 [0 a 1]		1 [0 a 1]
Fontes Antrópicas	348 [305 a 383]	308 [292 a 323]	372 [290 a 453]	313 [281 a 347]	335 [273 a 409]	331 [304 a 368]
Agricultura e Rejeitos	208 [187 a 220]	185 [172 a 197]	239 [180 a 301]	188 [177 a 196]	209 [180 a 241]	200 [187 a 224]
Queimadas e Biomassa (inc. biocombustíveis)	46 [43 a 55]	34 [31 a 37]	38 [26 a 45]	42 [38 a 45]	30 [24 a 45]	35 [32 a 39]
Combustíveis Fósseis	94 [75 a 108]	89 [89 a 89]	95 [84 a 107]	84 [66 a 96]	96 [77 a 123]	96 [85 a 105]
Sumidouros						
Solos	21 [10 a 27]	28 [9 a 47]	27 [27 a 27]	28 [9 a 47]	32 [26 a 42]	28 [9 a 47]
Consumo de Reação Química	490 [450 a 533]	539 [411 a 671]	525 [491 a 554]	571 [521 a 621]	518 [610 a 538]	604 [483 a 738]
OH Troposférico		468 [382 a 567]		479 [457 a 501]		528 [454 a 617]
Perda Estratosférica		46 [16 a 67]		67 [51 a 83]		51 [16 a 84]
Cl Troposférico		25 [13 a 37]		25 [13 a 37]		25 [13 a 37]
TOTAL						
Soma das Fontes	551 [500 a 592]	663 [536 a 789]	554 [529 a 596]	649 [511 a 812]	548 [526 a 569]	678 [542 a 852]
Soma dos Sumidouros	511 [460 a 559]	539 [420 a 718]	542 [518 a 579]	596 [530 a 668]	540 [514 a 560]	632 [592 a 785]
Desequilíbrio (fontes e sumidouros)	30 [16 a 40]		12 [7 a 17]		8 [4 a 19]	
Taxa de Crescimento Atmosférico	34		17		6	

3.5 Fontes antrópicas de CH_4 no Brasil

No Brasil, o setor de Agropecuária é o maior responsável pelas emissões de CH_4 (73 %), sendo que a principal emissão deste setor é decorrente da fermentação entérica e manejo e dejetos de animais 95 % (~12,3 Gg de acordo com a 4ª ed de estimativas 2017 do Sistema de Registro Nacional de Emissões – SIRENE, para o ano de 2015). Considerando o total de emissões de Gases de Efeito Estufa do Brasil (1.368.151,90 Gg CO_2 eq), a Agropecuária representa em torno de 32 % (428.904,90 Gg CO_2 eq) deste total e apenas a fermentação entérica, manejo e dejetos de animais representa 19 % do total de emissões Brasileiras (257.302,50 Gg CO_2 eq).

Vale ressaltar que o Brasil representa o segundo maior rebanho do mundo, sendo quase toda emissão proveniente do gado bovino (96 %) e outros animais representam apenas 4 % (Brasil (2018)). Das emissões da Agropecuária, a criação de gado responde por 95 % e a cultura do arroz e a queima de resíduos agrícolas correspondem às emissões restantes, como podemos verificar na As demais emissões estão divididas em Energia (4 %), Processos Industriais (0,23 %), Mudança de uso da terra e Florestas (6 %), Tratamento de Resíduos Sólidos e Efluentes (16 %), este por sua vez, sendo o segundo maior setor de emissões de CH₄ no Brasil (tabela 4).

Tabela 4 Emissões de Metano no Brasil.

Setor	Emissões 2015		% do total de Emissões
	(Gg) CH ₄	% do setor	
1. Energia	688,1	—	
1.1 Queima de Combustíveis	465,7	68	
1.2 Emissões Fugitivas	222,4	32	4
1.2.1 Mineração de Carvão	51,5	7	
1.2.2 Extração e Transporte de Petróleo e Gás Natural	170,9	25	
2. Processos Industriais - Indústria Química	40,7	—	
2.1 Ferro-gusa	25,4	62	0,23
2.2 Outros da Metalurgia	3,4	8	
2.3 Indústria Química	11,9	29	
3. Agropecuária	12.887,5	—	
3.1 Fermentação Entérica	11.620,1	90	
3.2 Manejo de Dejetos de Animais	632,4	5	73
3.3 Cultura de Arroz	462,5	4	
3.4 Queima de Resíduos	172,5	1	
4. Mudança de Uso da Terra e Florestas	1144,8	—	6
5. Tratamento de Resíduos	2860,8	—	
5.1 Resíduos Sólidos	1493,4	52	
5.2 Efluentes	1367,4	48	16
5.2.1 Industriais	817,8	29	
5.2.2 Domésticos	549,6	19	
TOTAL	17.621,9		100

As demais emissões estão divididas em Energia (4 %), Processos Industriais (0,23 %), Mudança de uso da terra e Florestas (6 %), Tratamento de Resíduos Sólidos e Efluentes (16 %), este por sua vez, sendo o segundo maior setor de emissões de CH₄ no Brasil.

3.6 Emissões de metano na Região Amazônica

A Floresta Amazônica constitui um dos ecossistemas mais importantes da Terra. E também corresponde a cerca de 50 % das florestas tropicais do mundo, armazenando cerca de 20 % do carbono existente na vegetação (Gloor et al. (2012)) e em torno de 20 % de sua área é alagada durante a estação chuvosa. Ela sofre com a ação do homem pela exploração da madeira e transformação da floresta em outras formas de exploração dos seus recursos (Gatti et al. (2010)).

A Amazônia segundo EVA et al. (2004) apresenta uma área total de $7,25 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ presente nos países Brasil, Bolívia, Colômbia, Equador, Guiana, Guiana Francesa, Peru, Suriname e Venezuela, sendo que 60 % da floresta Amazônica está localizada no território Brasileiro, compreendendo uma área de $4,2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$. A Amazônia Brasileira abrange os estados do Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima e parte dos estados do Maranhão, Tocantins e Mato Grosso.

Segundo estudo recente, realizado pelo Laboratório de Gases de Efeito Estufa do IPEN (Basso (2014)), a Amazônia Brasileira atua como uma importante fonte de metano, apresentando uma emissão média de $25,4 \text{ Tg ano}^{-1}$ de CH_4 , para o período de 2010 a 2013, sendo que esta emissão representava em torno de 4 a 5 % da emissão global. Neste estudo a emissão de metano para a Amazônia Sul Americana representava 7 % (Stocker et al. (2013)). Segundo a Base de dados EDGAR versão 4.3.2 (*Emissions Database for Global Atmospheric Research*) (Janssens-Maenhout et al. (2019)) as emissões de CH_4 no Brasil no ano de 2012 foram de 19,21 Tg, que representa 5,5 % da emissão total global de CH_4 .

As emissões de metano provenientes da queima de biomassa na Amazônia Brasileira corresponderam a 8 a 10 % (1,2 Tg) das emissões totais de metano, enquanto que as demais emissões representam processos de emissões de corpos d'água (áreas alagadas, lagos, rios, lagoas, igarapés, etc), decomposição de matéria orgânica em geral, fermentação entérica, decomposição de rejeitos agropecuários, cultivo de arroz, etc (Basso (2014)).

Estudos recentes revelaram que algumas fontes de CH_4 podem estar sendo subestimadas quanto a sua emissão. Em uma pesquisa realizada com 2.357 árvores individuais em áreas alagadas, em 13 locais distintos ao longo da bacia central da Amazônia, os fluxos de metano estimado pela emissão direta pelos troncos de árvores em áreas alagadas correspondem a $15,1 \pm 1,8 \text{ Tg ano}^{-1}$ de CH_4 a $21,2 \pm 2,5 \text{ Tg ano}^{-1}$ de CH_4 . Esta emissão é em torno de 200 vezes maior do que as emissões registradas no globo para florestas úmidas temperadas e florestas tropicais de turfa. Em uma estimativa regional *bottom-up* as demais emissões de CH_4 representam em torno de $20,5 \pm 5,3 \text{ Tg ano}^{-1}$ de CH_4 . Uma estimativa regional *top-down* de emissões de CH_4 para a Amazônia, com base em perfis verticais, abrangendo o período 2010 a 2013 apresentou uma emissão total de $42,7 \pm 5,6 \text{ Tg ano}^{-1}$ de CH_4 (Pangala et al. (2017)), mostrando que as emissões de troncos de arvores ajudam a compreender as emissões totais da Amazônia encontradas por métodos *top-down*.

4.2 Medidas de Perfil Vertical de Metano com Avião de Pequeno Porte

4.2.1 Amostragem

Para os estudos de perfis verticais, o Laboratório de Gases de Efeito Estufa – LAGEE, situado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, utiliza avião de pequeno porte de empresas de táxi aéreo presente no local estudado, contratadas para a realização dos voos.

As amostras de perfis verticais de avião foram coletadas utilizando um sistema semiautomático de coleta, que consiste em duas unidades desenvolvidas pelo *Earth System Research Laboratory/National Oceanic and Atmospheric Administration* (ESRL/NOAA) e um sistema semelhante, baseado neste, produzido pela empresa HPD – *High Precision Device*®. A primeira unidade, denominada Unidade Portátil Compressora (*Portable Compressor Package* – PCP), contém dois compressores e baterias recarregáveis e permanece no local amostrado. A segunda unidade foi denominada Unidade Portátil dos Frascos (*Portable Flask Package* – PFP), a versão utilizada atualmente em RBA contém 12 frascos de vidro (figura 18).

Figura 18 Sistema de amostragem de ar versão III, utilizado em RBA 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: Laboratório LaGEE

Na instalação do sistema de coleta no avião, é instalado o tubo coletor na asa do avião (figura 19 (b)) para amostrar o ar exterior. Este tubo é conectado na unidade compressora que transfere o ar para a unidade contendo os frascos (figura 18 (a)) e nesta é conectado um dispositivo, denominado display do piloto (figura 18 – item 8), que indica a altitude previamente programada em que o piloto deve fazer a amostragem do primeiro até o último frasco. Ao iniciar o processo de 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. Durante a coleta de cada frasco, são passados inicialmente 5 l de ar pelo tubo de entrada e pela ligação entre os frascos de amostragem (*manifold*) para a limpeza e o condicionamento destes tubos com as condições de umidade e concentração dos gases. Na etapa seguinte as duas válvulas presentes no frasco foram abertas e foram passados 10 l de ar para a limpeza e o condicionamento do vidro dos frascos. Então a válvula de saída do frasco é fechada e quando o sensor de pressão da PFP identifica 40 psi no sistema, a válvula da frente também é fechada, armazenando assim de 1,4

a 1,7 l de amostra por frasco em cada altitude determinada.

Figura 19 Avião utilizado para a amostragem em RBA e, em detalhe, indicado pela seta vermelha, o tubo coletor (*inlet*) e sensor de temperatura e umidade relativa. À esquerda, acomodação das malas do sistema de coleta.

Fonte: Arquivo da autora

Durante a coleta o avião realiza uma trajetória em formato helicoidal descendente com diâmetro em torno de 5 km (figura 20), onde o voo helicoidal tem o ponto central de coleta (latitude e longitude) pré-definido. Para não haver influência do gás emitido pelo motor do avião na coleta, a coleta é realizada com a aeronave voando contra o vento e nivelado a cada altitude de coleta, iniciando em 4420 m e finalizando em 308 m em RBA. O processo de amostragem semiautomático é previamente programado, conforme mostra a tabela 5, onde encontram-se as altitudes para coleta de cada frasco.

Anteriormente ao processo de coleta, ocorre a limpeza e secagem dos frascos de vidro com ar comprimido com umidade relativa inferior a 2 %, por no mínimo 30 min e posterior etapa de preparação dos frascos, onde estes são preenchidos e pressurizados em 20 psi (138 kPa) por um gás de preparação de CO₂ 350 ppm em balanço de nitrogênio, como etapa de condicionamento do vidro dos frascos de coleta. Como etapa final da limpeza e preparação é realizada a programação do sistema para realizar a amostragem (tabela 5).

4.2.2 Quantificação do Metano

As análises foram realizadas no LAGEE/CPTEC/INPE onde foi quantificado o metano (CH₄). O laboratório LAGEE (Laboratório de Análise de Gases de Efeito Estufa), possui um sistema de aná-

Figura 20 Perfil vertical em RBA no dia 26/04/2017. Eixos dados em x: longitude, y: altitude em metros, z: latitude

Fonte: LaGee

Tabela 5 Plano de voo utilizado em RBA

Plano de voo (metros)	
Frasco	RBA
1	4420
2	3658
2	3200
4	2743
4	2743
5	2438
6	2138
6	219
8	1219
11	610
12	305

lise automático em sequência e foi construído na NOAA por Andrew Crotnell e Dra. Luciana Vanni Gatti. Este laboratório é uma réplica exata do Laboratório de GEE da NOAA/CMDL/GMD/ESRL (*Climate Monitoring & Diagnostics Laboratory / Global Monitoring Division / Earth System Research Laboratory*), em Boulder, Colorado – Estados Unidos da América. Inicialmente sua

operação em 2004 foi no LQA/CQMA/IPEN e em 2015 foi transferido para o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. O sistema analítico completo é apresentado na figura 21.

Figura 21 LAGEE: (1) monitor CO₂; (2) cromatógrafo CO; (3) cromatógrafo N₂O/SF₆/CH₄; (4) controlador de fluxo; (5) válvula de seleção; (6) amostra/CO referência; (7) medidor de vácuo e receptor de amostras; (8) interface do cromatógrafo; (9) banho resfriador; (10) microcomputador; (11) painel de gases; (12) interface monitor CO₂; (13) interfaces das válvulas e cromatógrafo CO.

Fonte: Arquivo LaGEE

4.2.3 Sistema Analítico e quantificação do metano

O SAGEE (Sistema Analítico de Gases de Efeito Estufa) é um sistema totalmente automatizado e a representação analítica deste sistema é apresentada na figura 22, para facilitar o entendimento do método de análise. Três válvulas de múltiplas posições compõem o sistema de separação dos gases de referência e amostras para os respectivos instrumentos de análise. Todas as válvulas possuem um sistema de funcionamento semelhante, sendo permitida a passagem de apenas um gás por vez, assim é possível fazer a seleção dos gases. A válvula 1 denominada “Seleção de Amostra e Gases Referência”, seleciona entre a entrada de amostra ou dos gases referência do CH₄ e outros gases a serem analisados ou os padrões da curva de calibração do CO₂. A válvula 2 denominada “Seleção de Padrões” possui várias entradas e apenas uma saída, selecionando os gases padrão das curvas de calibração do CO e N₂O. Já a válvula 3 chamada de “Seleção dos Equipamentos” possui apenas uma entrada e várias saídas que

permitem o direcionamento de cada gás ou amostra para os equipamentos analíticos de cada gás.

O gás a ser analisado, que pode ser a amostra ou o gás referência é selecionado pela válvula 1, a qual direciona o mesmo para um controlador de fluxo, sendo para o CH_4 , um fluxo de 150 ml min^{-1} . A amostra ou referência passa por um *loop* resfriado por um banho contendo álcool a uma temperatura de aproximadamente -60°C , para a remoção de possível água existente na amostra gasosa e posteriormente é transferido para a válvula 3 que direciona o gás para os instrumentos analíticos do gás a ser determinado (Borges (2013)).

A quantificação do CH_4 foi realizada utilizando-se um cromatógrafo gasoso, da marca HP (Hewlett Packard), modelo HP 6890 series Plus com detector de ionização de chama (DIC). A separação do metano ocorre com um sistema de 2 colunas, uma denominada pré-coluna empacotada com Sílica Gel, 80/100 mesh, 198 cm de comprimento e 3/16" de diâmetro externo (coluna 1) e uma coluna empacotada com Peneira Molecular 5A 80/100 mesh, 106 cm de comprimento e 3/16" de diâmetro externo (coluna 2). O sistema utiliza uma válvula de 10 vias com duas posições (Valco) e um *loop* de 12 ml para a injeção da amostra e a separação de compostos indesejados. O uso de duas colunas é para realizar uma pré-separação de compostos indesejados. Isto facilita a análise pois estes compostos não chegarão até o detector. Então após um tempo que sabidamente foi o suficiente para o metano chegar até a segunda coluna a válvula de 2 posições gira enviando para fora os demais compostos mais pesados (figura 23). Assim apenas o metano e compostos muito leves chegam até o detector. Isto agiliza a análise e mantém o detector em alta performance.

Na figura 23, é apresentado um esquema de funcionamento do cromatógrafo. No esquema (a), quando a válvula de 10 vias está na posição *load* a amostra passa pelo *loop* por 30 segundos, a um fluxo de 150 ml min^{-1} , para a descontaminação da amostra anterior. Neste momento, apenas o gás carreador Nitrogênio 6.0 (gás de arraste) está passando pela coluna 1 e coluna 2, a uma temperatura de 70°C e com um fluxo de 87 ml min^{-1} . No esquema (b), quando a válvula muda para posição *inject*, a amostra contida no *loop* é transferida para a coluna 1 com o auxílio do gás de arraste. No momento em que o gás CH_4 atinge a coluna 2, a válvula de 10 vias volta para a posição *load* e as demais espécies gasosas contidas na amostra que ainda se encontravam na coluna 1, são removidas desta pela inversão do fluxo do gás carreador, que as direciona para fora por uma saída aberta. A chama do detector DIC é feita com o comburente H_2 com fluxo de 45 ml min^{-1} e pelo oxidante de composição especial (60 % N_2 e 40 % O_2) com fluxo de 250 ml min^{-1} .

Quando a amostra passa pela chama o CH_4 é oxidado a CO_2 , em estado excitado e é atraído pelo cátodo gerando uma corrente elétrica proporcional a quantidade de CH_4 na amostra (figura 24).

4.2.4 Precisão e Acurácia dos resultados

A precisão dos resultados é alcançada intercalando a detecção de padrões referência com as amostras. Este procedimento garante que, com as variações de temperatura e pressão do ambiente, que alteram a resposta do detector, seja normalizada, pois o gás referência também vai sofrer a mesma alteração com as variações, garantindo assim a precisão da análise, uma

Figura 22 Esquema de funcionamento do Sistema LAGEE-Brasil.

Fonte: Dados do SIRENE, Brasil (2018)

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. Normalizando assim, alterações que a variação de temperatura e pressão acarretaria na resposta do detector.

Podemos observar pela calibração do cilindro, onde foram realizadas 20 medidas sequentes, para testar a variabilidade com as mudanças de temperatura e pressão, que a resposta do instrumento varia ao longo do dia. No entanto, como o padrão referência varia junto com a

Figura 23 Esquema de funcionamento do cromatógrafo na análise do CH_4 (a) posição de espera e (b) posição de injeção da amostra no equipamento.

Figura 24 Esquema do detector DIC

amostra, estas variações são minimizadas utilizando a razão entre a resposta da amostra pela média do padrão referência anterior e posterior a esta. Sendo assim o resultado será uma média das 20 quantificações e a precisão será o desvio padrão das 20 medições.

Outro importante procedimento de controle de qualidade, 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 de amostragens em Natal (NAT).

O procedimento A é cumprido e os gases padrão e referência são trocados por novos a cada

Figura 25 Calibração do gás CH₄ de cilindro de intercomparação da WMO (azul) com 20 análises ($1820,59 \pm 2,15$ ppb) e o gás referência (vermelho).

4 anos aproximadamente.

O procedimento B é o controle da estabilidade do sistema analítico, que é realizado por meio da calibração de dois cilindros de ar natural, previamente calibrado no laboratório da NOAA ou em nosso laboratório, denominados *Target tank*. Estes cilindros são analisados um desde 2004 (CA05558) e o outro desde 2007 (CA04533). São realizadas 20 medidas de cada cilindro a cada 60 e 15 dias, respectivamente. Na figura 26 são apresentadas, como exemplo, as concentrações da calibração do cilindro CA04533 para o CH₄, desde janeiro de 2007. A precisão das calibrações é verificada pela variabilidade das 20 medidas. Na tabela 6, são mostrados os valores das calibrações dos laboratórios LaGEE e GMD/NOAA, onde podemos observar que estamos com a precisão dentro da recomendada pela WMO.

Tabela 6 Precisão dos gases analisados no laboratório de GEE da GMD/ESRL/NOAA e no LaGEE/LQA.

Precisão nas análises			
Espécie Química:	CH ₄ (ppb)	CO (ppb)	SF ₆ (ppt)
Precisão da NOAA/ESRL/GMD	< 1	0,5	0,02
Precisão do LQA/CQMA/IPEN	1,5	1,1	0,02
Precisão requerida pela WMO	2	2	0,02

Na figura 26 é apresentado o estudo da estabilidade no sistema analítico que é feito reali-

2ª) As coletas em NAT, foram realizadas primeiramente na estação remota de Maxaranguape, localizada a 50 km ao Norte da cidade de Natal, no período de maio de 2010 a julho de 2015. As coletas foram realizadas utilizando o amostrador automático da NOAA que coletava dois frascos por vez (sendo o primeiro par de frascos para a NOAA e, em seguida, o segundo par de frascos para o LaGEE, com diferença média entre as coletas de 13 min).

3ª) As coletas em NAT, foram transferidas para o Farol de Mãe Luíza, localizado na região urbana da cidade de Natal, em novembro de 2015 até os dias atuais. As coletas foram realizadas utilizando o amostrador construído no LaGEE, com coleta simultânea dos quatro frascos.

Observando o resultado das 3 etapas na tabela 7 e figura 28, foi verificado que a melhor etapa de intercomparação foi a 2ª etapa em NAT, na estação remota de Maxaranguape, que utilizava o amostrador automático da NOAA e apresentava o tempo de 13 min entre as coletas dos dois laboratórios. Na 3ª etapa, em que o amostrador foi trocado para poder fazer coletas simultâneas entre os dois laboratórios, foi observado que os resultados pioraram. Assim, foi verificado que o equipamento automático de coleta da NOAA, apesar de não coletar os dois pares de frascos simultaneamente, apresentou melhor eficiência na realização das coletas que o amostrador manual construído no LaGEE. Esta ineficiência do amostrador portátil pode advir de: a) vazamento nas conexões de teflon no encaixe dos bicos esmerilhados dos frascos e b) tempo insuficiente de passagem de ar pelo tubo de coleta (agora com 40 m de comprimento) para condicionamento dos frascos de vidro e renovação do ar que seria amostrado (Borges (2017)).

Tabela 7 Média da diferença entre as concentrações obtidas pelos laboratórios LaGEE e NOAA para cada etapa de estudo de intercomparação

Locais:	ABP				NAT: Maxaranguape				NAT: Farol Mãe Luíza			
Etapas:	1ª) 2006/2009				2ª) mai 2010 a jul 2015				3ª) nov 2015 a dez 2017			
Gás	n	Média	DP	r	n	Média	DP	r	n	Média	DP	r
CH ₄ (ppb)	87	2,38	± 3,21	0,97	177	0,46	± 2,86	0,98	85	-0,24	± 2,16	0,98

O padrão recomendado pela NOAA de diferença entre laboratórios para o metano é de 2 ppb (Crotwell e Steinbacher (2018)). O CH₄ apresentou melhora em seus resultados no decorrer das três etapas de intercomparação. Nos dois locais diferentes de NAT o valor da diferença entre o LaGEE e a NOAA ficou menor que 0,5 ppb, no entanto, observando o desvio padrão dos resultados semanais observamos que o desvio padrão está acima do recomendado pela WMO.

4.2.5 Curva de Calibração

O gás CH₄ 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 28 Intercomparação dos laboratórios LaGEE x NOAA no decorrer das 3 etapas, mostrando a dispersão da concentração média para o gás CH₄ nas coletas realizadas em NAT e ABP.

4.3 Simulação das Trajetórias das Massas de Ar

Para o cálculo da trajetória das massas de ar que chegam ao locais estudados, foi utilizado o modelo de trajetórias HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (Stein et al. (2015)), 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).

Para o cálculo das trajetórias retrocedentes foram utilizadas até 315 horas (13 dias) para o local de estudo, para todos os dias de coletas realizadas, para se conhecer a origem e a sazonalidade das trajetórias das massas de ar.

A figura 29 mostra um exemplo de trajetórias retrocedentes simuladas para o dia 08 de janeiro 2018 em RBA, mostrando que essas massas de ar têm origem tanto no Oceano Atlântico Norte como no Oceano Atlântico Sul (Santos (2019)).

Na figura 30 pode-se observar as trajetórias das massas de ar que chegam no local de estudo. Estas trajetórias foram calculadas pelo LaGEE/IPEN/INPE e mostram que as medidas realizadas nesta região têm a representatividade aproximada de 80 % da Amazônia, pois as massas de ar vão recebendo as contribuições de emissão desde a costa brasileira até o local de estudo, fazendo com que elas representem a resultante de todos os processos que ocorreram ao longo desta trajetória.

Por esta razão foi escolhido Porto Velho (8,8°S, 63,9°W) para a instalação do FTIR. O FTIR é o primeiro equipamento a ser instalado na América do Sul e poderá fazer parte da rede mundial de monitoramento de GEE, a NDACC (*Network for the Detection of Atmospheric Composition Change*).

Figura 29 Trajetória da massa de ar para RBA (com 168 horas retrocedentes) – *HYSPLIT MODEL*

Fonte: Santos (2019).

4.3.1 Estudo das trajetórias retrocedentes e áreas de influência das massas de ar

Desde o ano de 2010 o LaGEE vêm estudando o comportamento e as trajetórias retrocedentes das massas de ar, isto é, a origem e caminho destas massas de ar que chegam ao local de estudo. Primeiramente as trajetórias retrocedentes foram calculadas, pela equipe do LaGEE, utilizando o modelo HYSPLIT, para calcular o tempo que a massa de ar levou da costa até o local de amostragem. As trajetórias foram iniciadas a partir do dia, hora, posição geográfica (latitude e longitude) e altura de cada frasco coletado, para cada perfil vertical realizado, em RBA, e foram calculadas por até 13 dias (tempo máximo do modelo) anteriores à amostragem. O modelo HYSPLIT (Stein et al. (2015), Rolph et al. (2017)), disponível em: <https://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtype=archive>), de domínio público, permitiu o cálculo das trajetórias retrocedentes (*back trajectories*) para cada altitude com coleta de ar, para todos os voos realizados sobre RBA de 2010 a 2017. As trajetórias foram calculadas utilizando a base de dados meteorológicos GDAS de um grau de resolução espacial (*Global Data Assimilation System*).

A cada hora é calculada a posição das massas de ar (latitude, longitude e altitude) referentes à sua origem, assim, uma trajetória possui cerca de 310 pontos de localização para sua formação. A região da América do Sul foi então dividida em grades de $2^\circ \times 2^\circ$, cuja densidade de trajetórias foi determinada pela soma do número de pontos (frequência) dentro de cada célula de resolução.

Figura 30 Trajetória das massas de ar, desde a entrada da costa até o local de coleta (RBA).

Fonte: Dados do SIRENE, Brasil (2018)

Para o cálculo da área de influência trimestral, foram consideradas todas as trajetórias por dia e local de amostragem, definindo um limite máximo da altitude da trajetória igual a 3500 m, pois acima desta altitude as massas de ar sofrem menor influência da superfície terrestre (Lucas G. Domingues, Comunicação Pessoal). Esta análise foi processada em ambiente computacional R (R Core Team (2017)).

O padrão de circulação atmosférica trimestral na Amazônia Ocidental foi dado a partir do cômputo da relativa importância das trajetórias dentro da máscara da Amazônia em termos percentuais de área e de densidade de trajetórias.

A porcentagem da área de influência na Amazônia em cada trimestre foi dada por (1):

$$p_{A(amz)} = \frac{\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k} A(amz)_{i,j,k}}{\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k} A(america)_{i,j,k}} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que $p_{A(amz)}$ é o peso porcentual da área da Amazônia dentro da área de influência por trimestre, local e ano. $\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k} A(amz)_{i,j,k}$ é o somatório das áreas de influência que estão inseridas dentro da Amazônia, por trimestre i , local j e ano k . $\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k} A(america)_{i,j,k}$ é o somatório das áreas de influência que estão inseridas dentro do continente da América do Sul

por trimestre i , por local j e ano k , excluindo-se as áreas oceânicas. O peso médio porcentual por trimestre das áreas de influências contidas na Amazônia por local é dado por $\sum (p_{A(amz)}) / k$. A porcentagem da densidade de trajetórias inseridas na Amazônia em cada trimestre foi dada por (2):

$$p_{f(amz)} = \frac{\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k} f(amz)_{i,j,k}}{\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k} f(america)_{i,j,k}} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que $p_{f(amz)}$ é o peso porcentual das densidades de trajetórias contidas na Amazônia por trimestre, local e ano. $\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k}$ é o somatório das densidades de trajetórias (frequência) que estão inseridas dentro da Amazônia por trimestre i , por local j e ano k . $\sum_{i=1, j=sitio, k=1}^{i,j,k} f(america)$ é o das densidades de trajetórias (frequência) que estão inseridas dentro do continente da América do Sul por trimestre i , local j e ano k . O peso médio porcentual por trimestre das densidades de trajetórias contidas na Amazônia por local é dado por $\sum (p_{f(amz)}) / k$ (Lucas G. Domingues, Comunicação Pessoal). O recorte das máscaras da Amazônia e áreas continentais, assim como o cômputo das ponderações, foi realizado em linguagem IDL® (Cassol et al. (2019))

As áreas divididas em trimestres ao longo de 8 anos (2010 a 2017) revelam que existe uma variação na área de influência ao longo do ano (figura 31) e que esta variação se repete em todos os anos, definindo um padrão (figura 32). O comportamento da variabilidade sazonal descrito por Cavalcanti et al. (2009), permite a correlação entre a Zona de Convergência Inter Tropical – ZCIT e a variação da origem das trajetórias das massas de ar mudam ao longo do ano. Com a variação na origem das massas de ar, a área que o perfil de avião representa é variável ao longo do ano, na estação chuvosa (início e final de ano) representa mais a parte norte da Amazônia, já na estação seca (maio – setembro) representa mais a parte sul e o nordeste brasileiro. Na observa-se que a posição média da ZCIT entre os meses de janeiro a abril fica abaixo da linha do equador e, portanto as massas de ar que estariam chegando aos locais de estudo teriam como origem o Oceano Atlântico Norte. Já a partir de maio a ZCIT fica acima desta posição e, portanto as massas de ar teriam origem no Oceano Atlântico Sul.

Figura 31 Variabilidade sazonal da posição da ZCIT observada e simulada para a região do atlântico tropical, próximo à costa sul-americana.

Fonte: (Cavalcanti et al. (2009))

A região nordeste do Brasil, propensa a secas, fica particularmente deficiente de umidade durante períodos em que a ZCIT permanece em uma posição setentrional (Barry e Chorley (2013)).

O comportamento da variabilidade sazonal descrito por Cavalcanti et al. (2009), permite

Figura 32 Áreas de Influência em trimestres para os anos de 2010 a 2017.

a correlação entre a ZCIT e a variação da origem das trajetórias das massas de ar mudam ao longo do ano. Com a variação na origem das massas de ar, a área que o perfil de avião representa é variável ao longo do ano, na estação chuvosa (início e final de ano) representa mais a parte norte da Amazônia, já na estação seca (maio – setembro) representa mais a parte

sul e o nordeste brasileiro. As áreas divididas em trimestres ao longo de 8 anos (2010 a 2017) revelam que esta variação ao longo do ano é padrão em todos os anos.

4.3.2 Medidas de Coluna Total de Metano com FTIR

Para coleta dos dados, foi instalado um observatório atmosférico no Campus Porto Velho Calama na cidade de Porto Velho (8,8°S, 63,9°O) – Rondônia, em julho de 2016, que realiza medidas de sensoriamento remoto a partir da superfície, utilizando detecção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) através de espectrômetro de absorção Bruker 125M FTIR, com rastreador solar e estação meteorológica.

Este equipamento chegou ao Campus Porto Velho Calama através do projeto: *Belgian-Brazilian Network for Studying the Atmosphere Above the Amazonian Forest* que tem o apoio financeiro do *Belgian Science Policy Office* (belspo) e *Belgian Institute for Space Aeronomy* (BIRA-IASB) Coordenado pela Dra. Martine DeMazière (BIRA-IASB) e com parceria da Dra. Luciana Vanni Gatti – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e MSc. Carlos Augusto Bauer Aquino – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFRO). Este projeto tem por objetivo estabelecer uma parceria com institutos de pesquisa para implementar e manter um observatório atmosférico em Porto Velho – RO na região Amazônica.

O Bruker 125 FTIR (figura 33 (a)), é um espectrômetro de alta resolução em FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) que foi concebido para executar operações de campo e medidas atmosféricas precisas de coluna total (da superfície até o Sol) de CO₂, CH₄, CO, Formaldeído, além de outras espécies. Estes compostos podem ser medidos tanto usando o Sol como fonte ativa de Radiação IR medindo sua transmitância, como também em modo de emissão passiva. No equipamento instalado no IFRO está sendo medido a transmitância.

As medidas são realizadas seguindo o princípio do Interferômetro de Michelson, que é composto por uma fonte de luz (Sol), um separador de feixes (*Beam Splitter*), dois espelhos e um detector de luz. Um feixe de luz é emitido contra o separador, que divide em dois feixes, cada um dirigido a um espelho, com um ângulo de 90° em relação ao outro. Esses feixes são então refletidos e voltam para o separador. E eles são recombinados, reproduzindo um padrão de interferência construtiva ou destrutiva, enquanto são desviados para o detector (figura 33 (b)).

Para medições de transmitância atmosférica, a energia da radiação solar é recolhida por um sistema de rastreamento solar (*Sun Tracker*), que segue automaticamente a posição do Sol (fonte de energia). Para garantir uma precisão muito elevada a imagem do Sol é centralizada na abertura da entrada do espectrômetro e é registrada por uma câmera, como veremos nas figura 34 (a) e figura 34 (b).

O software de processamento de imagem (chamado *Cam Tracker*) calcula a posição relativa do centro do Sol, em relação ao centro da abertura de entrada, que reenvia informações para os motores do rastreador, o qual segue automaticamente a posição da fonte de energia (Sol) ao longo do dia. O rastreador solar pode ser observado na figura 34 (b). Este sistema necessita de uma estação meteorológica para evitar medidas quando está chovendo. Neste caso o sistema fecha automaticamente a abertura de entrada da radiação solar.

Figura 33 a) Bruker 125 FTIR Espectrômetro de Alta Resolução em FTIR Instalado no Campus Porto Velho Calama - Porto Velho / Ro. (b) SOLAR TRACKER – Instalado no Campus Porto Velho Calama – Porto Velho / Ro.

Figura 34 (a) Princípio de funcionamento do Interferômetro de Michelson. (b) Detalhamento do caminho da luz do Sol na abertura do Espectrômetro FTIR (Adaptado de Belgian Institute for Space Aeronomy).

O espectrômetro trabalha na faixa espectral a partir da região do Infravermelho Médio em 450 até a faixa ultravioleta de 45.000 cm^{-1} . Tem resolução espectral de $0,008\text{ cm}^{-1}$ no infravermelho médio (MIR – *Middle Infrared*) e menores intervalos de comprimento de onda. Seu poder de resolução é superior a 10^6 . Ele é equipado com uma unidade eletrônica móvel que converte os dados analógicos para digital permitindo medições de alta resolução a partir de faixas espectrais próximas do infravermelho médio, através do infravermelho próximo, até o visível e ultravioleta.

Tem sido utilizado o software SFIT4 para a quantificação de CH_4 nos espectros. Este método é utilizado pela comunidade *InfraRed* do NDACC (<https://www2.acom.ucar.edu/irwg/links>). Este software consiste em:

As séries temporais obtidas (colunas totais e baixos perfis de resolução vertical) são comparadas aos dados de Perfil vertical de avião, em RBA, realizado pelo LaGEE, no projeto CARBAM. Para realizar a comparação será utilizado o xCH_4 (avião) e xCH_4 (FTIR), que é dado por (3):

Para o FTIR:

$$xCH_4 = \frac{TC_{CH_4}}{TC_{ar\ seco}} \quad e \quad TC_{ar\ seco} = \frac{P_s}{g m_{ar\ seco}} - TC_{H_2O} \left(\frac{m_{H_2O}}{m_{ar\ seco}} \right) \quad (3)$$

Onde TC é a coluna total, P_s é a pressão na superfície, g é a aceleração da gravidade, $m_{ar\ seco}$ é a massa molar do ar seco e m_{H_2O} a massa molar da água.

Para o Perfil de Avião, o xCH_4 é obtido por meio do produto da concentração de metano pela densidade do ar. Esta, por sua vez é obtida da seguinte forma:

$$\text{Densidade} = \frac{P[\text{atm}]}{0,0000821 T[\text{K}]} \text{mol m}^{-3}$$

onde P é a pressão atmosférica, dada em atmosferas, para uma determinada altitude, 0,0000821 é a constante dos gases e T é a temperatura dada em Kelvin.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da área de estudo

Porto Velho está situada na região oeste da Amazônia Brasileira ($8^{\circ}44'39''\text{S}$, $63^{\circ}52'\text{O}$), esta é a coordenada do FTIR instalado na cidade de Porto Velho, a uma distância de 511 quilômetros do ponto de coleta com perfil de avião de RBA ($9,38^{\circ}\text{S}$, $67,62^{\circ}\text{O}$). A região de Porto Velho faz parte da área de influência de RBA (descrita na figura 32) e ambas as regiões possuem condições climáticas semelhantes, sendo tropical úmida, que podem ser classificados em estação de seca e estação chuvosa. Como grande parte da região da área de influência de RBA é contemplada com áreas de floresta (onde a temperatura tende a ser menor), a temperatura média mensal é de aproximadamente $25,8^{\circ}\text{C}$, como mostra a figura 35.

Foram calculados os dados de temperatura para a região de influência de RBA de acordo com as áreas de influência trimestrais, conforme descrito no item 4.3.1. Os dados de temperatura utilizados foram obtidos da base de dados ERA Interim versão 2.0 do *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF), disponível em: <https://www.ecmwf.int/en/forecasts/datasets/reanalysis-datasets/era-interim>, com acesso em: 25 de janeiro de 2019 (Berrisford et al. (2011)).

Figura 35 Temperatura média mensal para a área de influência de Porto Velho.

Fonte: Dados de temperatura obtidos da base de dados ERA Interim versão 2.0.

Os anos de 2010, 2015 e 2016 foram considerados anos anômalos. Até a metade desta década, 2010 foi considerado o ano mais quente, com intensa estação de seca e altos índices de focos de queimada. Sob forte influência do fenômeno *El Niño* o ano de 2015 superou tais características passando a ser o ano mais quente do período compreendido nesse estudo (2010 a 2017). O ano de 2016, apesar de ter apresentado temperaturas menores que 2015, ainda

assim, alcançou níveis maiores que 2014 e todos anos anteriores relatados nesse estudo. Outra característica deste ano, foi que até mesmo as temperaturas mínimas foram maiores em relação aos anos anteriores, diminuindo assim a diferença da temperatura média entre a estação de seca e estação chuvosa (amplitude de variação anual), que por sua vez, apresentou temperaturas mais altas que a estação seca (devido a influência do fenômeno *El Niño* durante a estação chuvosa), como pode-se notar na figura 36, onde é apresentada as médias das temperaturas divididas entre estações de seca (precipitação inferior a 100 mm) e estação chuvosa (precipitação superior a 100 mm), compreendida entre os anos de 2010 a 2017. Observa-se que os anos de 2011 e 2013 (em proporção de temperaturas menores) também apresentaram maiores temperaturas na estação chuvosa. Um dos fatores desta característica é que mesmo na estação de seca, houve muita chuva nesses anos.

Figura 36 Temperatura média mensal das estações de seca e estações chuvosas entre o período de 2010 a 2017.

Fonte: Dados de temperatura obtidos da base de dados ERA Interim versão 2.0.

A temperatura média na estação seca vem crescendo a cada ano e observa-se que o ano de 2017, mesmo não sendo um ano anômalo em relação a precipitação (figura 37), teve uma temperatura média alta, ficando somente abaixo da média do ano de 2015.

Para a análise dos dados de precipitação na região de estudo de RBA utilizou-se a base de dados *Global Precipitation Climatology Project* (GPCP) versão 1.3, disponível em: http://eagle1.umd.edu/GPCP_ICDR/GPCP_Monthly.html, com acesso em: 25 de janeiro de 2019, descrito em Huffman et al. (2001). Na figura 37 pode-se observar a série temporal dos dados de precipitação e temperatura para esta região de estudo. A estação chuvosa, em média, inicia-se entre os meses de setembro e outubro e vai até entre os meses de maio e junho, considerou-se estação chuvosa os meses com precipitação superior a 100 mm (Saleska (2003), Aragão et al. (2008)).

Figura 37 Série temporal das precipitações totais mensais e temperatura média mensal de 2010 a 2017.

Fonte: Dados de precipitação da base de dados GPCP versão 1.3 e de temperatura da base de dados ERA Interim versão 2.0.

Analisando os dados de precipitação, observa-se que em média, o período da estação chuvosa tem duração de 8 meses e da estação de seca tem duração de 4 meses, figura 38. Observa-se que os menores índices de precipitação na estação chuvosa ocorreram nos anos de 2010, 2015 e 2016. A estação de seca no ano de 2015 foi mais prolongada, durando 5 meses (junho a outubro). Vale ressaltar, como já mencionado anteriormente, que este ano teve a influência do fenômeno *El Niño*, que foi considerado pelos padrões da NOAA, muito forte (escala dividida entre: fraco, moderado, forte e muito forte).

Tanto a estação seca quanto a estação chuvosa têm características específicas, que acabam sendo acentuadas com a presença dos fenômenos citados acima, podemos destacar o aumento da precipitação, para a estação chuvosa (durante a ocorrência do fenômeno *La Niña*) e aumento de focos de queimadas, para a estação seca (durante a ocorrência do fenômeno *El Niño*).

A figura 39 mostra o total mensal de focos de queimada para os anos de 2010 a 2017 e também a relação deste episódio com o aumento da temperatura. Para o cálculo dos focos de queimada na região foram utilizados os focos de calor são fornecidos mensalmente pelo Banco de Queimadas do INPE (<http://www.inpe.br/queimadas/bdqueimadas>) e representam a soma de focos detectados pelo conjunto de satélites/imagens no período.

O ano de 2010 ainda é considerado como o ano de maior índice de queimada nesta década. Contudo, a partir de 2015 esses valores têm sido crescente. Acreditava-se que 2015/2016 apresentou tais características devido ao forte impacto do fenômeno *El Niño*, porém, 2017 não foi considerado um ano anômalo e apresentou o maior número de focos de queimadas dentre todos os outros anos, chegando perto do que ocorreu em 2010. Este fato leva a crer que o crescimento dos focos de queimadas não estão somente relacionados as anomalias climáticas, mas também, às ações antrópicas.

Figura 38 Quantitativo de meses nos períodos de seca e chuva de cada ano e valores médios de precipitação nestas estações.

Fonte: Dados de precipitação da base de dados GPCP versão 1.3.

Figura 39 Total mensal de focos de queimada e temperatura média mensal entre os anos de 2010 a 2017.

Fonte: Dados de focos de queimada da base de dados do INPE/CPTEC e de temperatura da base de dados ERA Interim versão 2.0.

5.2 Estudo das Concentrações CH₄ em RBA por Perfil de Avião

As coletas para análise em RBA tiveram início em 2010, sendo realizados voos quinzenalmente, de forma contínua ao longo do ano, incluindo medidas tanto em períodos de estação seca como de estação chuvosa. Entre os anos de 2010 a 2017 foram realizados 170 voos, o número de voos realizados em cada ano, estão descritos na tabela 8, observa-se que o ano de 2015 teve menor número de voos, pois houve uma pausa nas coletas devido a falta de financiamento do projeto, tendo assim 6 meses de medidas neste ano.

Tabela 8 Número de perfis verticais realizados anualmente em RBA.

ANO	RBA
2010	20
2011	18
2012	22
2013	17
2014	15
2015	12
2016	21
2017	24
TOTAL	149

As medidas realizadas com perfis verticais de avião possuem uma representatividade regional, possibilitando observar o resultado de todos os processos de emissão/absorção ocorridos nesta área. A análise das concentrações nos diferentes níveis de altura do perfil proporciona um entendimento a respeito do papel desta área como fonte ou sumidouro. As medidas realizadas até 1,5 km de altura no perfil, concentrações mais próximas da superfície, são uma melhor indicação dos processos de emissões locais, enquanto que as medidas de perfis acima de 3,8 km, em geral, representam menor influência dos processos locais, sendo mais similares as concentrações das massas de ar que entram na costa brasileira.

A figura 40 apresenta as concentrações observadas em todas as diferentes altitudes de todos os perfis verticais realizados de 2010 a 2018. Observa-se que as concentrações estão aumentando ao longo dos anos e também um indicativo de sazonalidade, com variações nas concentrações durante as estações de seca e chuva, com maiores concentrações na estação chuvosa e menores concentrações na estação seca, o que já é previsto, uma vez que regiões de áreas alagadas representam a maior fonte natural CH₄ (Kirschke et al. (2013)) e estudos recentes confirmam o aumento das emissões por áreas alagadas, alcançando em 2017 um total de 178 Tg ano⁻¹ de CH₄ (Saunois, Bousquet et al. (2016); Saunois, Stavert et al. (2019)).

O aumento das concentrações de CH₄ também podem ser observados na figura 41, que mostra todos os perfis verticais de avião realizados em cada um dos anos estudados, em azul, perfis realizados nas estações chuvosas e em vermelho, perfis realizados nas estações secas. Assim como observado na figura 40, analisando os perfis verticais pode-se verificar que as

Figura 40 Série temporal das concentrações de metano no período de 2010 a 2018 medidas por perfil vertical de avião.

concentrações de CH_4 são maiores na estação de chuva, o que já é previsto devido maior quantidade de áreas alagadas, contudo, percebe grandes emissões também nas estações de seca, que podem ser uma resultante do aumento das queimadas, que também tem por consequência a emissão de CH_4 a partir então da queima da biomassa.

Além de ser possível observar maiores concentrações durante a estação chuvosa, também é evidente, em todos os anos, maiores concentrações próximas da superfície (abaixo de 1,5 km). O que indica que existe uma contribuição local nas emissões de CH_4 .

Conforme dito anteriormente, as medidas abaixo da camada limite planetária (1,5 km) tem por característica, concentrações resultantes do que está ocorrendo próximo a superfície, que por sua vez acaba sendo uma característica regional. Medidas acima de 3,8 km, também chamada como a parte mais alta do perfil, sofrem menor variação em suas concentrações e representam melhor a concentração global.

A figura 41 permite observar que as maiores concentrações estão na parte de baixo do perfil (<1,5 km), quando comparadas as concentrações do topo do perfil (acima de 3,8 km) o que evidencia uma emissão de CH_4 nessa região da Amazônia. Isso fica claro também na figura 42 onde estão comparadas as concentrações médias abaixo de 1,5 km, acima de 3,8 km e também a média global anual. As médias acima de 3,8 km tendem a representar as concentrações que entraram no continente. Por se tratar da região oeste da Amazônia, pode-se dizer que representa as concentrações de ar que entraram no continente e percorreram quase toda a Amazônia até chegar nessa região, como já foi dito anteriormente (figura 30), enquanto as concentrações abaixo de 1,5 km, representam mais as emissões desta área de

Figura 41 Concentrações de CH₄ medidas por perfil vertical de avião, em preto e FTIR em tons de azul.

Fonte: Dados do LaGEE.

estudo, indicando o que está acontecendo na região. Comparando com a média global anual, fica evidente que as médias acima de 3,8 km são muito próximas desta média global, enquanto que as concentrações médias abaixo de 1,5 km, representam médias superiores a média global anual.

Observa-se ainda que a linha de tendência da média abaixo de 1,5 km apresenta um crescimento inferior ao da média acima de 3,8 km e se prolongarmos as retas, supondo que a tendência permanecerá a mesma, observamos que elas irão se encontrar aproximadamente no ano de 2030. Isto é um indicativo de que as concentrações globais de CH₄ estão aumentando mais do que as emissões na Amazônia.

Comparando a taxa de crescimento anual de metano, a partir da equação da reta das concentrações <1,5 km e a taxa de crescimento das médias globais de metano, para o período de

Figura 42 Concentrações de CH₄ nos perfis verticais, em vermelho as médias abaixo de 1,5 km e em azul acima de 3,8 km e em preto a média Global de Metano (NOAA).

Fonte: Dados LaGEE e dados da média global de Metano da NOAA.

2010 a 2017, observamos que a taxa de crescimento anual médio de RBA é igual a $5,7 \text{ ppb ano}^{-1}$, enquanto que no mesmo período a taxa anual da média global é de $7,7 \text{ ppb ano}^{-1}$. Portanto, numericamente observamos que o aumento de emissão na Amazônia não é responsável pelo aumento global observado.

Este resultado, por si só, já contém uma descoberta importante para o entendimento sobre a recente mudança de comportamento nas emissões de metano, pois devido ao crescimento global, tem-se investido muito em tentar entender as fontes e dinâmica desta recente etapa de retorno ao crescimento das emissões de metano no globo. E existe uma corrente, entre cientistas no mundo, que acredita que a Amazônia está contribuindo com este aumento. Estes resultados podem indicar que a Amazônia não tem aumentado sua emissão, tanto quanto o globo.

5.3 Estudo das Concentrações CH₄ em RBA por Espectrômetro de Absorção - FTIR

Foram analisadas as concentrações de CH₄ na coluna total com medidas nas alturas entre 97 km e 0,25 km, durante o período de 15 de julho de 2016 até 21 de julho de 2017, perfazendo um total de 70 dias de observação em 2016 e 21 dias em 2017. As concentrações medidas por FTIR permitiu a observação em faixas pouco estudadas, como estratosfera, mesosfera e termosfera. A partir da estratopausa (50 km de altura), percebe-se que as concentrações diminuem rapidamente tendendo a se aproximar de zero quando em cerca de 80 km de altura

como também podemos ver na figura 43 (a).

Figura 43 (a) Concentração de Coluna Total de Metano (em ppb) medido pelo FTIR, no dia 02 de Agosto de 2016. (b) Concentrações na faixa troposférica no mesmo dia de medida.

O equipamento apresentou um problema técnico em julho de 2017 retomando seu funcionamento somente em julho de 2019. Entre julho de 2017 e julho de 2019, foram realizadas três visitas de especialistas do Instituto de Aeronomia da Bélgica – BIRA-IASB, senhores Christian Hermans e Francis Scolas. Em outubro de 2018, por solicitação do BIRA/IASB veio um técnico da BRUKER, fábrica do FTIR. E em julho desse ano, o equipamento voltou a funcionar diariamente.

As medidas realizadas pelo FTIR em 2016 (2º semestre) permitiram observar a estação de seca e parte da estação de chuva. Enquanto as medidas de 2017 (1º semestre) permitiram observar a estação chuvosa, o que diminui o número de medidas, pois o equipamento não realiza medidas em dias de chuva. A figura 44 mostra uma série temporal das medidas de coluna total realizadas no período de julho de 2016 a julho de 2017.

Como o FTIR necessita de radiação solar para realizar medidas, percebemos maior número de medidas durante os meses de estação seca (julho a agosto (2016) e junho a julho (2017)), porém, os meses de estação chuvosa possuem maiores concentrações de CH_4 .

Como o FTIR não realiza medidas em dias chuvosos, não houve medidas entre os meses de dezembro de 2016 e janeiro de 2017, devido ao intenso período de chuva e também ausência de radiação solar suficiente para realizar as medidas. Este é um fator que acaba impactando a realização de estudos desse porte, quando feito somente por medidas de coluna total.

Na figura 43 podemos observar as concentrações no dia 02 de agosto de 2016, em coluna

Figura 44 Série temporal das concentrações de metano no período de julho de 2016 a julho de 2017 medidas por perfil FTIR.

total, observando as camadas da atmosfera, bem como o horário de medida de cada coluna. As medidas são automáticas e acontecem enquanto houver radiação solar. Vale ressaltar que o horário local equivale a UTC-4, ou seja, a primeira medida do dia 02/08/16, foi às 12:18 UTC, que representa 8:18 horário local de Porto Velho.

Observando a figura 43 (a), nota-se uma maior concentração de metano próximo a superfície, com uma diminuição significativa a partir da estratosfera. Esta maior concentração na faixa da troposfera é resultado tanto de processos naturais como antrópicos e de que as importantes fontes de metano vem dos processos que ocorrem na superfície e baixa troposfera. Como comparamos os perfis de avião com os da coluna total de CH_4 , nos concentramos na faixa troposférica neste estudo, que se estende desde a superfície até 12 km de altura figura 43 (b).

É possível observar algumas alterações nas concentrações de CH_4 no decorrer do dia. A figura 45 permite observar tais alterações. As medidas da figura foram escolhidas para fins de comparação, em dias que também houveram voos de perfis de avião, permitindo observar concentrações tanto em perfis de avião quanto no FTIR. Para fins de observação, foi interpolado as três medidas mais altas do perfil de avião, até a altura de 12 km.

Tanto o perfil vertical de avião quanto o FTIR dependem de condições climáticas para realização de medidas e as alterações do clima no decorrer do dia influenciam diretamente no número de medidas. É possível observar em ambas medidas, que as concentrações na parte baixa do perfil, realmente são maiores. Contudo, a resolução do FTIR é melhor acima de 2 km de altura.

5.4 Intercomparação entre as medidas de CH_4 por Espectrômetro de Absorção - FTIR e por Perfil de Avião

Para intercomparação foram consideradas para análises as medidas de xCH_4 FTIR e xCH_4 avião (descritos no item 4.3.2) medidos no mesmo dia, usando medidas de avião, interpolados

Figura 45 Concentrações de CH₄ medidas por perfil vertical de avião e FTIR.

até 12 km, medidas do FTIR (FTIR – *retrieval*), que são as medidas analisadas, medidas *a priori*, que é utilizado como um padrão de referência (ou parâmetro) e a linha *smooth* das medidas de avião. As barras de erro das medidas do FTIR foram calculadas baseada na margem de incerteza aleatória e sistemática.

O enviesamento significativo entre os instrumentos devem ser comparados com os erros sistemáticos combinados entre os dois instrumentos (isto significa que os 2 instrumentos são ditos “de acordo” se o viés médio for menor ou igual aos erros sistemáticos combinados).

Os desvios padrão das comparações devem ser comparados com o erro aleatório combinando os dois instrumentos (isto significa que os dois instrumentos são ditos “de acordo” se o desvio padrão for menor ou igual aos erros aleatórios combinados).

Durante o período de funcionamento do FTIR, foram obtidos estudos de perfis verticais de CH_4 e FTIR na mesma data. Esse estudo está apresentado na figura 46, onde observa-se a proximidade entre o xCH_4 avião interpolado e o xCH_4 FTIR, (pontos rosa e azul, respectivamente), o que indica, de certa forma, uma validação do que se tem observado tanto em perfis de avião, como no FTIR.

Figura 46 Intercomparação entre medidas de xCH_4 FTIR e Perfil de avião.

6 CONCLUSÃO

Durante o período estudado foram observadas altas concentrações de CH_4 nas altitudes mais próximas da superfície nos perfis verticais, que indicam que existe contribuição de emissão de CH_4 nesta região. Comparando a taxa de crescimento anual de metano, a partir da equação da reta das concentrações <1,5 km e a taxa de crescimento das médias globais de metano, para o período de 2010 a 2017, observamos que a taxa de crescimento anual médio de RBA é igual a $5,7 \text{ ppb ano}^{-1}$, enquanto que no mesmo período a taxa anual da media global é de $7,7 \text{ ppb ano}^{-1}$. Portanto, numericamente observamos que o aumento de emissão na Amazônia, nesta região, não é responsável pelo aumento global observado.

A Intercomparação entre as análises de coluna total utilizando FTIR e a coluna de perfil de avião, contribuiu para o melhor entendimento dessas concentrações até início da camada da estratosfera, a aproximação dos valores de $x\text{CH}_4$ (perfil de avião e FTIR) permite observar qual o papel das emissões de metano na Amazônia para o balanço global de emissões, que tem uma taxa de crescimento relevante, contudo, menor que a taxa de crescimento global, o que indica que apesar da região ter sua contribuição nas emissões, esta ainda é menor que a taxa de crescimento global. As medidas aproximadas do perfil vertical de avião e do FTIR, validam as medidas do mesmo. Com a retomada das medidas e a validação destas, em futuros estudos, poderá ser possível calcular os fluxos de GEE nesta região usando as medidas de FTIR, permitindo assim, estudar da superfície até a faixa estratosférica e compreender melhor qual a contribuição da Amazônia na emissão de GEE.

Com este estudo observou-se que tanto as medidas regionais na Amazônia, como as médias globais de CH_4 , indicam o aumento da concentração do metano na atmosfera ao longo dos últimos anos. Ressalta-se que ainda é necessário aprofundar os estudos tanto de fontes antrópicas quanto naturais, pois as causas que têm contribuído para este recente aumento nas concentrações de metano, desde 2007, ainda necessita ser compreendido.

BIBLIOGRAFIA

- Ahrens, C Donald (2008). *Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere*. Cengage Learning, p. 473.
- Aragão, Luiz Eduardo Oliveira e Cruz de, Yadvinder Malhi, Nicolas Barbier, Andre Lima, Yosio Shimabukuro, Liana Anderson e Sassan Saatchi (2008). "Interactions between rainfall, deforestation and fires during recent years in the Brazilian Amazonia". Em: *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 363(1498), pp. 1779–1785.
- Arneeth, Almut et al. (2019). *An IPCC Special Report on Climate Change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems. Summary for Policymakers, WMO*.
- Barry, Roger G. e Richard J. Chorley (2013). *Atmosfera Tempo e Clima*. 9a. Bookman: Porto Alegre, p. 526. ISBN: 9788565837101.
- Basso, Luana Santamaria (dez. de 2014). "Determinação da emissão de metano da bacia amazônica". Em: IPEN, São Paulo: São Paulo. DOI: 10.11606/T.85.2014.tde-23012015-091850.
- Bekki, S., K. S. Law e J. A. Pyle (out. de 1994). *Effect of ozone depletion on atmospheric CH₄ and CO concentrations*. DOI: 10.1038/371595a0.
- Bergamaschi, Peter et al. (nov. de 2009). "Inverse modeling of global and regional CH₄ emissions using SCIAMACHY satellite retrievals". Em: *Journal of Geophysical Research* 114(D22), p. D22301. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2009JD012287.
- Borges, Viviane Francisca (2013). "Determinação da concentração de entrada dos gases de efeito estufa na Costa Norte/Nordeste brasileira". Em: São Paulo.
- Brasil, M. d.–M. (2018). *Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil*.
- Cassol, H L, Luiz Eduardo Oliveira e Cruz de Aragão, L G Domingues, E Arai, Luana Santamaria Basso e Luciana V. Gatti (2019). "Padrão de Circulação Atmosférica Trimestral da Amazônia Oriental". Em: *Encontro Acadêmico de Engenharia Ambiental - EEL*. USP.
- Cavalcanti, Iracema Fonseca de Albuquerque, Nelson Jesus Ferreira, Maria Gertrudes Alvarez Justi da Silva e Maria Assunção Faus da Silva Dias (2009). *Tempo e Clima no Brasil*. Oficina de Textos: São Paulo. ISBN: 9788586238925.
- Crotwell, Andrew e Martin Steinbacher (2018). "19th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques". Em: *19th WMO/IAEA meeting on carbon dioxide, other greenhouse gases, and related measurement techniques (GGMT-2017)*. Vol. 242. WMO: Dübendorf, Switzerland.
- Dlugokencky, Edward J. (2018). *Trends in Atmospheric Methane*.
- Dlugokencky, Edward J., Lori Bruhwiler et al. (set. de 2009). *Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden*. DOI: 10.1029/2009GL039780.
- Dlugokencky, Edward J., E. G. Dutton, P. C. Novelli, P. P. Tans, K. A. Masarie, K. O. Lantz e S. Madronich (out. de 1996). "Changes in CH₄ and CO growth rates after the eruption of Mt. Pinatubo and their link with changes in tropical tropospheric UV flux". Em: *Geophysical Research Letters* 23(20), pp. 2761–2764. ISSN: 00948276. DOI: 10.1029/96GL02638.

- Gatti, Luciana V. et al. (jan. de 2010). "Vertical profiles of CO₂ above eastern Amazonia suggest a net carbon flux to the atmosphere and balanced biosphere between 2000 and 2009". Em: *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 62(5), pp. 581–594. ISSN: 1600-0889. DOI: 10.1111/j.1600-0889.2010.00484.x.
- Gloor, Emanuel et al. (dez. de 2012). "The carbon balance of South America: a review of the status, decadal trends and main determinants". Em: *Biogeosciences* 9(12), pp. 5407–5430. ISSN: 1726-4189. DOI: 10.5194/bg-9-5407-2012.
- Janssens-Maenhout, Greet et al. (jul. de 2019). "EDGAR v4.3.2 Global Atlas of the three major greenhouse gas emissions for the period 1970–2012". Em: *Earth System Science Data* 11(3), pp. 959–1002. ISSN: 1866-3516. DOI: 10.5194/essd-11-959-2019.
- Kirschke, Stefanie et al. (out. de 2013). "Three decades of global methane sources and sinks". Em: *Nature Geoscience* 6(10), pp. 813–823. ISSN: 1752-0894. DOI: 10.1038/ngeo1955.
- Lenzi, Ervim e Luzia Otilia Bortotti Favero (2019). *Introdução à Química da Atmosfera-Ciência, Vida e Sobrevivência*. 2a. LTC, p. 480. ISBN: 9788521634843.
- Pangala, Sunitha R. et al. (dez. de 2017). "Large emissions from floodplain trees close the Amazon methane budget". Em: *Nature* 552(7684), pp. 230–234. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature24639.
- R Core Team (2017). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria.
- Rolph, Glenn, Ariel Stein e Barbara Stunder (set. de 2017). "Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY". Em: *Environmental Modelling & Software* 95, pp. 210–228. ISSN: 13648152. DOI: 10.1016/j.envsoft.2017.06.025.
- Saleska, S. R. (nov. de 2003). "Carbon in Amazon Forests: Unexpected Seasonal Fluxes and Disturbance-Induced Losses". Trad. por Da. Em: *Science* 302(5650), pp. 1554–1557. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1091165.
- Santos, Ricardo Santana dos (abr. de 2019). "Estudo do crescimento da concentração de hexafluoreto de enxofre (SF₆) nas regiões norte e nordeste do Brasil". Em: trad. por Da. São Paulo: IPEN-CNEN/ USP: São Paulo. DOI: 10.11606/D.85.2019.tde-20032019-102144.
- Saunois, Marielle, Philippe Bousquet et al. (jun. de 2016). *The Global Methane Budget: 2000–2012*. Vol. 8. Data Discuss, pp. 1–79. DOI: 10.5194/essd-2016-25.
- Saunois, Marielle, Ann R. Stavert et al. (ago. de 2019). *The Global Methane Budget: 2000–2017*. DOI: 10.5194/essd-2019-128.
- Schmidt, Gavin (2004). *Methane: A Scientific Journey from Obscurity to Climate Super-Stardom*.
- Solomon, S et al. (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Stein, Ariel, R. R. Draxler, Glenn Rolph, Barbara Stunder, M. D. Cohen e F. Ngan (dez. de 2015). "NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System". Em: *Bulletin of the American Meteorological Society* 96(12), pp. 2059–2077. ISSN: 0003-0007. DOI: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.

- Stephens, Graeme L. et al. (out. de 2012). "An update on Earth's energy balance in light of the latest global observations". Em: *Nature Geoscience* 5(10), pp. 691–696. ISSN: 1752-0894. DOI: 10.1038/ngeo1580.
- Stocker, Thomas F et al. (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*.
- WMO (2018). *WMO World Data Centre for Greenhouse Gases, Global Atmosphere Watch*.
- Wuebbles, D (mai. de 2002). "Atmospheric methane and global change". Em: *Earth-Science Reviews* 57(3-4), pp. 177–210. ISSN: 00128252. DOI: 10.1016/S0012-8252(01)00062-9.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**