MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-5969-TDI/573

OBSERVAÇÕES DO METANO ATMOSFÉRICO NO BRASIL

Plínio Carlos Alvalá

Tese de Doutorado em Ciência Espacial, orientada pelo Dr. Volker W. J. H. Kirchhoff, aprovada em novembro de 1995.

INPE
São José dos Campos
Dezembro de 1995

523.4-852-36(81)

ALVALÁ, P.C.
Observações do metano atmosférico no
no Brasil / P. C. Alvalá. - São José dos
Campos: INPE, 1995.
126p. - (INPE-5969-TDI/573)

1. Metano. 2. Baixa atmosfera. 3. Ciclo
biogeoquímico. 4. Brasil. I. Título.

Aprovada pela Banca Examinadora em cumprimento a requisito exigido para a obtenção do Título de Doutor em Ciência Espacial

Dr. Polinaya Muralikrishna — Presidente

Dr. Volker Walter Johann Heinrich Kirchhoff — Orientador

Dr. Enio Bueno Pereira — Membro da Banca

Dr. Hisao Takahashi — Membro da Banca

Dr. Ralf Gielow — Membro da Banca

Dra. Ermelinda Maria De-Lamonica-Freire — Membro da Banca - Convidada -

Dra Maria Auxiliadora Silva de Oliveira — Membro da Banca - Convidada -

Candidato: Plínio Carlos Alvalá

São José dos Campos, 30 de novembro de 1995

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Volker Walter Johann Heinrich Kirchhoff que orientou este trabalho de modo seguro, compreensivo e amigo.

Às Dras. Maria Auxiliadora de Oliveira, Edith Vasconcelos Andrade Marinho e ao Dr. Ralf Gielow pela colaboração durante os experimentos e na elaboração do trabalho.

Aos membros da banca examinadora pela predisposição em analisar este trabalho e pelas sugestões recebidas.

Aos colegas Hamilton Germano Pavão, Amaury de Souza e Massao Vetanabaro da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul pela valiosa colaboração no experimento do Pantanal.

À Divisão de Ciência Espacial, na pessoa do Dr. Daniel Jean Roger Nordemann, pelo apoio e recursos fornecidos e, aos demais colegas que direta ou indiretamente contribuiram para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pelo apoio, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa concedida.

E, em especial à Regina Célia dos Santos Alvalá pelo amor, companheirismo e incentivo e à minha família, que muito me apoiou em todos os momentos.

RESUMO

Apresentam-se as primeiras medidas sistemáticas do metano atmosférico (CH_4) na baixa troposfera em diferentes localidades do Brasil, e o seu fluxo em uma lagoa do Pantanal Mato-Grossense. Para sua determinação quantitativa otimizou-se um cromatógrafo com detector de ionização de chama. Comparam-se os dados da concentração de CH_4 da superfície obtidos em Natal, RN (6°S) e Cuiabá, MT (16°S) com valores obtidos por outros autores em estações marítimas, em latitudes próximas. As médias anuais para Natal (1993:1675 ± 28 ppbv, 1994:1682 ± 29 ppbv) coincidem às observadas nas estações marítimas, bem como o padrão de variação sazonal, o qual mostra amplitudes apenas da ordem de 1% em relação aos valores médios; embora os dados apresentem considerável dispersão. A maioria das estações de monitoramento da rede NOAA é marítima. Para a estação de Cuiabá observaram-se médias com valores bem superiores aos esperados para a sua latitude. Este resultado parece estar diretamente relacionado à presença de fontes locais, tais como a queima de biomassa na estação seca. Perfis de metano realizados na baixa troposfera, nas épocas chuvosa e seca na região do Cerrado, utilizando uma aeronave Bandeirante mostraram um aumento na concentração do perfil médio em Cuiabá (1665 ± 24 ppbv na época chuvosa e 1717 ± 15 ppbv na época seca), quando o número de queimadas é maior, evidenciando a participação destas na emissão de metano para a atmosfera. Finalmente, obtiveram-se medidas de fluxo de CH_4 em uma lagoa de Pantanal, em duas estações diferentes. Os fluxos médios foram 76 ± 110 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1} (abril) e 32 ± 52 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1} (agosto-setembro), que são comparáveis aos fluxos encontrados em áreas alagadas na Amazônia.

OBSERVATIONS OF THE ATMOSPHERIC METHANE IN BRAZIL

ABSTRACT

The first measurements of atmospheric methane (CH_4) in the lower troposphere in different locations in Brazil are presented and, its flux in a lake of the Pantanal area in Mato Grosso. For the quantitative determination of the CH_4 concentration, a gas chromatograph with a flame ionization detector was optimized. Surface methane concentrations at Natal (6°S) and Cuiabá (16°S) are compared with data for marine stations at nearby latitudes obtained by other authors. The yearly averages for Natal (1993:1675 ± 28 ppbv, 1994:1682 ± 29 ppbv) and its seazonal behavior agree with the marine station, although, the data show a large dispersion. The seazonal amplitude is only 1% of the averages. The concentrations for Cuiabá are much larger than expected. This result appears to be related to the presence of local sources, such as burnings in the dry season. Methane profiles obtained in the lower troposphere, during the wet and dry seasons using a Bandeirante aircraft show an increase in the average concentration profile for Cuiabá (1665 ± 24 ppbv, wet season and, 1717 ± 15 ppbv, dry season). Measurements of methane fluxes in a lake of the Pantanal for two seasons, show average fluxes of 76 ± 110 mg CH_4 m^{-2} day^{-1} (April) and 32 ± 52 mg CH_4 m^{-2} day^{-1} (August-September) comparable to Amazonian wetlands.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS..... xiii
LISTA DE TABELAS..... xvii
LISTA DE SÍMBOLOS..... xix

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... 1

1.1 - Objetivos gerais..... 5
1.2 - Objetivos específicos..... 5

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 7

2.1 - O metano na atmosfera terrestre..... 7
2.2 - Fontes e sumidouros de metano..... 11
2.3 - Química do metano na atmosfera terrestre..... 28
2.4 - O metano e o efeito estufa..... 34

CAPÍTULO 3 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA..... 43

3.1 - Descrição do método cromatográfico..... 43
3.2 - Otimização para análise de metano atmosférico... 46

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 53

4.1 - Os locais de amostragem..... 53
4.2 - Comparação Oceano-Continente..... 55
4.3 - Perfis de metano no cerrado: efeito de queimadas 65
4.4 - Fluxos de metano no Pantanal..... 71

Pág.

4.4.1 - O experimento no Pantanal..... 71
4.4.2 - Coleta de amostras..... 75
4.4.3 - Determinação do fluxo de metano..... 77

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES..... 89

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 93

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1 - Balanço do metano na atmosfera e os fluxos entre os reservatórios..... 8

2.2 - Variação da concentração do metano atmosférico nos últimos 500 anos, obtida a partir de testemunhos de gelo e amostras de superfície..... 9

2.3 - Variação da concentração de metano em função da latitude, de 1983 a 1992, a partir de uma função que aproxima a tendência de longo período e o ciclo sazonal médio..... 11

2.4 - Mapa global ilustrando a distribuição das áreas alagadas naturais e o respectivo percentual de áreas de lama..... 14

2.5 - Balanço global de energia no sistema Terra-Atmosfera..... 36

2.6 - Transmissão da radiação térmica pelos gases do efeito estufa..... 37

2.7 - Fluxo de radiação líquida na tropopausa em latitudes médias e condição de céu claro (linha sólida) e a emissão de corpo negro na região do infravermelho para 294K, 244K e 194K (linhas tracejadas)..... 38

2.8 - Contribuição por décadas, para o forçante radiativa devida ao aumento na concentração dos gases do efeito estufa, no período 1765 a 1990. 40

3.1 - Esquema dos componentes básicos de um cromatógrafo a gás..... 45

3.2 - Esquema das ligações entre o sistema de injeção e o cromatógrafo nas posições (a) carregar, e (b) injeção da amostra..... 48

Pág.

3.3 - Cromatograma de uma amostra coletada em 31/05/94. O maior pico representa o metano..... 50
4.1 - Mapa do Brasil mostrando os locais de coleta de ar na superfície (Natal e Cuiabá, locais onde foram obtidos os perfis (Cuiabá e Porto Nacional) e a Base de Estudos do Pantanal..... 54
4.2 - Concentração de metano obtida a partir da análise cromatográfica de amostras coletadas próximo a superfície em (a) Natal (6°S) e (b) Cuiabá (16°), de janeiro de 1993 a dezembro de 1994..... 57
4.3 - Médias mensais da concentração de metano e as médias móveis para Cuiabá e Natal, para os anos de 1993 e 1994..... 58
4.4 - Médias mensais das concentrações de metano obtidas para a ilhas Mauna Loa, Ascensão e Samoa Americana de 1983 a 1992 e para Natal de 1993 a 1994..... 60
4.5 - Médias mensais do metano residual para os dados das estações de coleta da NOAA: Mauna Loa, Ascensão e Samoa Americana (dez anos), e para Natal e Cuiabá (dois anos)..... 62
4.6 - Variação da concentração de metano com a latitude obtida a partir das estações de coleta da rede NOAA e as concentrações obtidas para Natal e Cuiabá, para o anos de 1993 e 1994..... 64
4.7 - Perfil da concentração média de metano em Cuiabá e Porto Nacional em abril de 1992 (época chuvosa)..... 67
4.8 - Perfil da concentração média de metano em Cuiabá e Porto Nacional em setembro de 1992 (época seca)..... 68

Pág.

4.9 - Mapa do Brasil mostrando a distribuição da densidade de queimadas que ocorreram em setembro de 1992..... 69
4.10 - Mapa mostrando as prováveis trajetórias das massas de ar que chegaram em Cuiabá, em setembro de 1992, à altura de 1,5km..... 70
4.11 - Mapa da localização da Base de Estudos do Pantanal da UFMS e a Estação Agroclimatológica de Nhumirim, no Pantanal..... 73
4.12 - Variação da precipitação mensal, para o ano de 1994, obtida na Estação Agroclimatológica de Nhumirim,MS e a altura da coluna d'água nos nos locais de amostragem, nos dois experimentos 74
4.13 - Diagrama esquemático do conjunto para a coleta de ar na lagoa com a cúpula de acrílico..... 76
4.14 - Fluxos de metano (mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}) medidos na lagoa situada na região do Pantanal, entre 7 e 29 de abril de 1994..... 80
4.15 - Temperaturas da água, ar ambiente, e a velocidade do vento entre 7 e 29 de abril de de 1994, medidas durante as amostragens..... 81
4.16 - Fluxos de metano (mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}) medidos na lagoa situada na região do Pantanal, entre 23 de agosto e 11 de setembro de 1994..... 83
4.17 - Temperaturas da água, ar ambiente e no interior da cúpula, velocidade do vento entre 23 de agosto e 11 de setembro de 1994, medidas durante as amostragens..... 84

LISTA DE TABELAS

Pág.

2.1 - Tipos de pântanos e emissão de metano em Tg CH_4 ano^{-1}, por zonas climáticas..... 17
2.2 - Fontes e sumidouros de metano. Emissão anual em Tg CH_4 ano^{-1}..... 27
4.1 - Fluxo médio (mg m^{-2} dia^{-1}) de metano obtido na região Amazônica durante os experimentos ABLE 2A, 2B, CAMREX e neste trabalho..... 86

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Área, m^2
m	- Massa, g
M	- Massa molar, g mol^{-1}
n	- Mol
p	- Pressão atmosférica, atm
ppbv	- Partes por bilhão por volume
ppmv	- Partes por milhão por volume
pptv	- Partes por trilhão em volume
R	- Constante dos gases, 0,082 atm l mol^{-1} K^{-1}
t	- Tempo, min
T	- Temperatura, K
Tg	- Teragrama, 10^{12} g
v	- Volume, l
ϕ	- Fluxo, mg m^{-2} min^{-1}
Δ	- Variação no valor de uma grandeza
μm	- Micrometro, 10^{-6} m
χ	- Concentração, ppbv

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O metano (CH_4) é o hidrocarboneto mais abundante da atmosfera terrestre, com uma razão de mistura média global estimada em 1,72 ppmv (partes por milhão em volume). As medidas da sua concentração, em vários locais da Terra, mostram um acentuado gradiente latitudinal, com os maiores valores ocorrendo no Hemisfério Norte, uma variação sazonal em ambos Hemisférios e uma taxa de crescimento anual da ordem de 0,8%. Análises realizadas em bolhas de ar, aprisionadas em geleiras, revelaram que, após um período relativamente longo de concentração constante, houve um crescimento na concentração de metano nos últimos 200 anos, superior ao dobro dos valores anteriores. Este crescimento deve-se ao aumento da atividade humana e à necessidade de produzir alimentos, levando a um aumento da área de arroz plantado e no número de cabeças de gado, além de uma maior demanda por combustíveis fósseis. Em conjunto com estes fatores, pode estar ocorrendo uma diminuição da concentração do radical hidroxila (OH), o qual é o principal responsável pela remoção de CH_4 na troposfera.

A produção de gás metano na natureza ocorre pela degradação bacteriana de material orgânico, em meios livres de oxigênio (meios anaeróbios), normalmente em simbiose com outras bactérias, retirando sua energia de compostos orgânicos, tais como o ácido acético, acetato e metanol.

Entre os principais ambientes favoráveis para a produção biológica do metano destacam-se as áreas alagadas naturais (pântanos), as plantações de arroz, os intestinos dos ruminantes, e provavelmente os ninhos de

cupins. Outrossim, há fontes não biológicas relacionadas às atividades humanas, compreendendo principalmente a mineração de carvão e a extração e distribuição de gás natural.

As estimativas mais recentes indicam uma emissão global de 520 ± 80 Tg CH_4 ano^{-1} (1 Tg = 10^{12}g). O mecanismo primário (> 90%) de remoção do metano da atmosfera é a reação com o radical hidroxila (OH) na troposfera; da fração restante, parte é absorvida pelos solos aerados e parte é transportada para a estratosfera, onde pode ser removida por reações com o átomo de cloro (Cl), ou com o átomo de oxigênio excitado (O^1D), além da reação com o OH.

As reações químicas que levam o metano aos seus produtos finais podem seguir diferentes trajetos, os quais envolvem ciclos catalíticos e mecanismos de realimentação complexos. Nestas seqüências de reações são geradas várias espécies, que desempenham papéis importantes na química atmosférica, tais como o ozônio (O_3), o monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NOx = NO + NO_2). O metano em conjunto com o CO são os sumidouros majoritários do radical hidroxila, que por sua vez é responsável pela remoção de diversas espécies químicas da atmosfera terrestre. Assim, um aumento na concentração de um dos dois gases-traço na atmosfera pode reduzir a concentração do radical OH e portanto, a capacidade de oxidação em toda a atmosfera.

Além da sua participação na química da atmosfera, o metano apresenta uma banda de absorção para a radiação de onda longa na região entre 7 e 8μm. Nesta região, a atmosfera apresenta uma transparência relativamente maior à radiação infravermelha (4-100μm).

Gases que possuem bandas de absorção nesta região do espectro podem alterar o balanço de radiação no sistema Terra-atmosfera, desde que parte da energia absorvida é direcionada para a superfície, contribuindo para um aquecimento adicional, conhecido como "Efeito Estufa" (Kirchhoff, 1992). O metano é depois do CO_2 o que mais contribui para o Efeito Estufa, cuja eficiência por molécula é igual a aproximadamente 26 vezes a do gás carbônico (CO_2) (Lelieveld et al., 1993). Embora a sua contribuição individual seja pequena (15%), quando adicionada aos outros gases radiativamente ativos (45%), é comparável à do gás carbônico (55%), o principal gás do efeito estufa (Shine et al., 1990).

Metano e outros hidrocarbonetos são liberados durante a combustão incompleta de biomassa. A maior contribuição para esta fonte vem das regiões tropicais. No Brasil os principais tipos de queimadas são: queimadas no cerrado e queimadas em desmatamento de florestas. A região do cerrado brasileiro, abrange uma grande área do Brasil central, com épocas de estiagem muito longas, o que permite a ignição da vegetação seca com muita facilidade. Os principais efeitos na atmosfera são as alterações na química da troposfera (camada mais baixa da atmosfera, desde a superfície até cerca de 16 km de altura na região tropical), principalmente através da injeção e formação de gases tóxicos como o CO e O_3 e a contribuição para o efeito estufa pela emissão de CH_4, CO_2 e N_2O (Kirchhoff, 1992; Kirchhoff et al., 1992).

O estudo das áreas alagadas naturais tropicais, como produtoras de metano recebeu grande impulso na década de 80. Importantes resultados foram obtidos em missões realizadas na Região Amazônica ("Amazon Boundary Layer Experiment -ABLE/NASA 2A e 2B" e "Carbon in the

Amazon River Experiment - CAMREX"), e nas florestas equatoriais da África central ("Dynamique et Chimie de l'Atmosphère em Forêt Equatoriale - DECAFE"). Os resultados destes experimentos ressaltaram a importância destas regiões como fontes de metano, em relação às florestas temperadas e pântanos do Hemisfério Norte. Entretanto, há pouca ou nenhuma informação sobre os pântanos de papiros na África ou sobre a região do Pantanal Mato-grossense, a qual cobre partes do Brasil e da Bolívia. Os fluxos médios obtidos para estas regiões são maiores que aqueles obtidos em outras regiões climáticas. Estes apresentam grande variabilidade (de 27 a 967 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}), refletindo não só a diferença entre os vários ecossistemas, mas também a influência dos vários fatores que controlam a emissão de metano, dentre os quais destacam-se a temperatura, pH da água, a altura da lâmina d'água, os processos de transporte através da coluna d'água e a velocidade do vento.

A região do Pantanal Mato-grossense, sobre a qual há pouca informação quanto à produção de metano, compreende uma área de aproximadamente 140.000 km^2, com sua maior parte dentro do território brasileiro. A uniformidade de sua topografia, com um pequeno gradiente de altitude, levam o Pantanal a inundações periódicas, de maior ou menor intensidade, dependendo dos ciclos anuais das precipitações pluviométricas. A grande extensão de áreas alagadas que são formadas durante as inundações, bem como as lagoas e várzeas "abandonadas" durante os períodos de seca nesta região, constituem-se em habitats de grande potencial de produção de metano, ainda não explorados.

1.1 - OBJETIVOS GERAIS

A fonte global de produção do metano está relativamente bem estabelecida através do conhecimento do balanço global entre fontes e sumidouros. A caracterização das fontes individuais é mais incerta. Seria necessário o conhecimento mais detalhado das fontes, tanto a nível global, como a nível regional, complementando os dados já existentes. O Brasil com sua grande extensão e localização tropical possui vários ecossistemas alagados com grande potencial de emissão de metano, dos quais pode-se destacar a Região Amazônica e o Pantanal Mato-grossense. Também a região do Cerrado, durante a época seca quando ocorre a queima de biomassa, mostrou-se uma fonte de gases-traço como o CO e o CO_2.

Este trabalho tem como objetivo geral determinar a concentração de metano e seu comportamento em regiões com diferentes características. Regiões que não foram observadas anteriormente.

1.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos a serem alcançados são:

a) Otimizar um sistema de detecção capaz de medir a concentração de metano no ar atmosférico, com precisão e exatidão compatíveis com os laboratórios internacionais.

b) Comparar as concentrações de metano obtidas para uma estação no interior do continente e outra no litoral, com dados de outras estações oceânicas nas mesmas faixas de latitude.

c) Obter perfis verticais de CH_4 na região do cerrado durante as épocas chuvosa e seca.

d) Determinar o efeito das queimadas no perfil de metano observado na região do cerrado.

e) Determinar o potencial de produção de metano em uma lagoa do Pantanal Mato-grossense.

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão da literatura sobre os dados de concentração do metano na atmosfera, ressaltando-se a evolução temporal e principais características encontradas. São revisadas suas fontes e sumidouros com os valores mais atuais. Descreve-se também como o metano é importante na química e no balanço de radiação da atmosfera terrestre. O Capítulo 3 trata da parte técnica, onde é descrita a otimização e uso do equipamento para obtenção da concentração de metano. No Capítulo 4 apresentam-se os dados obtidos para Natal e Cuiabá, que são comparados aos dados de estações da rede NOAA para latitudes próximas. Avalia-se a contribuição das queimadas como fonte de metano, para os perfis obtidos durante as estações chuvosa e seca no cerrado. Também são determinados os fluxos de metano em uma lagoa do Pantanal Mato-grossense e comparados com dados obtidos na Amazônia por outros autores. No Capítulo 5 apresentam-se as conclusões.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O METANO NA ATMOSFERA TERRESTRE

A descoberta do metano na atmosfera terrestre deve-se a Migeotte, que na década de quarenta observou bandas de absorção características do CH_4 no espectro infravermelho solar, indicando uma concentração na atmosfera de 2 ppmv. Medidas subseqüentes mostraram valores menores, da ordem de 1,4 ppmv (Ehhalt, 1974). A partir dos anos sessenta passou-se a utilizar a cromatografia gasosa para a análise do ar atmosférico, que tornou-se uma técnica amplamente empregada no estudo não só do metano, mas de outros gases, como o óxido nitroso (N_2O) e monóxido de carbono (CO).

A concentração média global do metano na atmosfera contemporânea é 1,72 ppmv (partes por milhão em volume), o que corresponde a um reservatório atmosférico de aproximadamente 4.900 Tg de CH_4 (Watson et al., 1990). As mais recentes estimativas para o balanço global de metano indicam uma emissão de 520 (±50) Tg CH_4 ano^{-1} e um sumidouro de 479 Tg CH_4 ano^{-1}, representado pela reação com o radical OH (430 Tg CH_4 ano^{-1} na troposfera e 10 Tg CH_4 ano^{-1} na estratosfera), absorção pelos solos aerados (29 Tg CH_4 ano^{-1}) e reações na estratosfera com o cloro (Cl) e oxigênio excitado (O^1D), (10 Tg CH_4 ano^{-1}) (Lelieveld et al., 1993). Embora a concentração de metano apresente um crescimento, admite-se um equilíbrio entre fontes e sumidouros, pois este crescimento é considerado lento. Adotando-se o valor de 480 Tg CH_4 ano^{-1} como representativo do estado de equilíbrio, o tempo de residência do metano na atmosfera será de:

$$\tau_{CH4} = \frac{4.900}{480} = 10,2 \text{ anos}$$

A Figura 2.1 esquematiza o reservatório troposférico do metano e o fluxo entre as suas fontes e sumidouros.

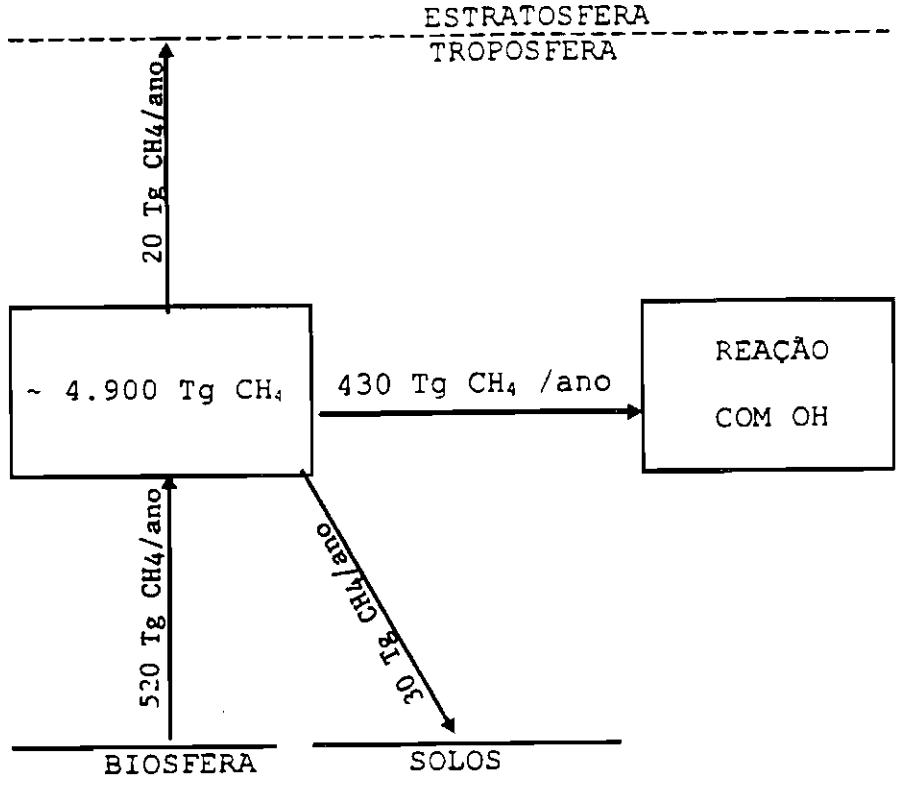


Fig. 2.1 - Balanço do metano na atmosfera e os fluxos entre os reservatórios.

O interesse inicial sobre o metano deveu-se à sua interação com os compostos hidrogenados na estratosfera e a formação do monóxido de carbono troposférico durante o seu processo de oxidação (Ehhalt e Schmidt, 1978). O aprimoramento das técnicas de medida aliado ao monitoramento sistemático evidenciaram o crescimento na concentração de metano atmosférico. Fraser et al. (1981) observaram um crescimento de 1,2% ao ano na concentração de

metano, a partir de dados obtidos em Cape Grim, Tasmânia (41°S). Os dados mostraram também ciclos sazonais nos dois hemisférios, com variações da ordem de 1,2% da média.

Análise de bolhas de ar aprisionadas em geleiras permanentes revelou que a concentração média de metano era de 0,8 ppmv entre duzentos e dois mil anos atrás (Rasmussen e Khalil, 1984; Khalil e Rasmussen, 1987). Há aproximadamente 150 anos a concentração cresceu rapidamente, conforme pode ser observado na Figura 2.2, que apresenta uma compilação dos últimos 500 anos, (Pearman e Fraser, 1988). Atribui-se este rápido aumento ao crescimento da população humana, que por sua vez acarreta um incremento nas atividades agropecuárias, entre elas a criação de gado, o cultivo de arroz, e o aumento na utilização de combustíveis fósseis.

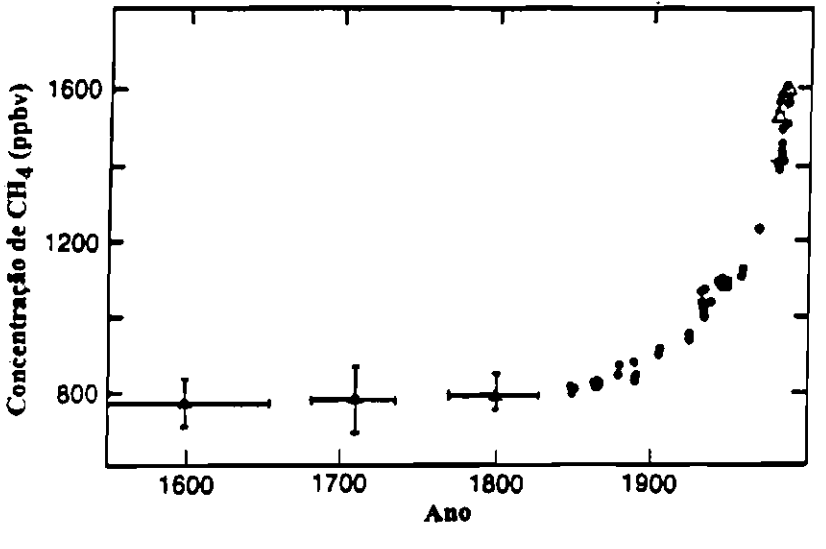


Fig. 2.2 - Variação da concentração do metano atmosférico nos últimos 500 anos, obtida a partir de testemunhos de gelo e amostras de superfície. FONTE: Pearman e Fraser (1988), p. 489.

O volume de dados sobre a concentração de metano tem crescido consideravelmente nos últimos anos, fornecendo subsídios para análises mais complexas da sua variação sazonal e tendências (Rasmussen e Khalil (1981); Khalil e Rasmussen (1983, 1990a, 1993, 1994); Khalil et al. (1989, 1993); Rasmussen e Khalil (1983, 1986); Blake e Rowland (1986, 1988); Fraser et al., (1986); Greenberg et al. (1992) e Steele et al. (1987, 1992)).

Dlugokencky et al. (1994a) avaliaram dados obtidos a partir de análise cromatográfica de amostras de ar, coletadas em várias estações da National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) em diferente latitudes, de maio de 1983 a dezembro de 1992. A Figura 2.3 ilustra a variação temporal da concentração do metano, em função da latitude. Esta distribuição foi obtida a partir de uma função que aproxima a tendência média de longo período e o ciclo sazonal médio. As principais características observadas são: forte gradiente latitudinal, com valores superiores no Hemisfério Norte (HN); variação sazonal nos dois hemisférios e tendência de crescimento. O gradiente entre os hemisférios surge da maior concentração de fontes no Hemisfério Norte, principalmente nas altas latitudes, enquanto que as fontes no Hemisfério Sul (HS) estão concentradas na região tropical. A concentração de metano no Hemisfério Sul apresenta uma variação sazonal regular, com picos entre setembro e outubro e mínimos entre fevereiro e março; no Hemisfério Norte o ciclo mostra-se mais complexo, normalmente com dois máximos no ano e mínimo nos meses de junho e julho. Resultados, obtidos a partir de modelagem, sugerem que o ciclo sazonal no HS deve-se principalmente à sazonalidade da oxidação do CH_4 pelo radical hidroxila, que tem sua maior produção na região tropical, onde o fluxo de radiação solar e a

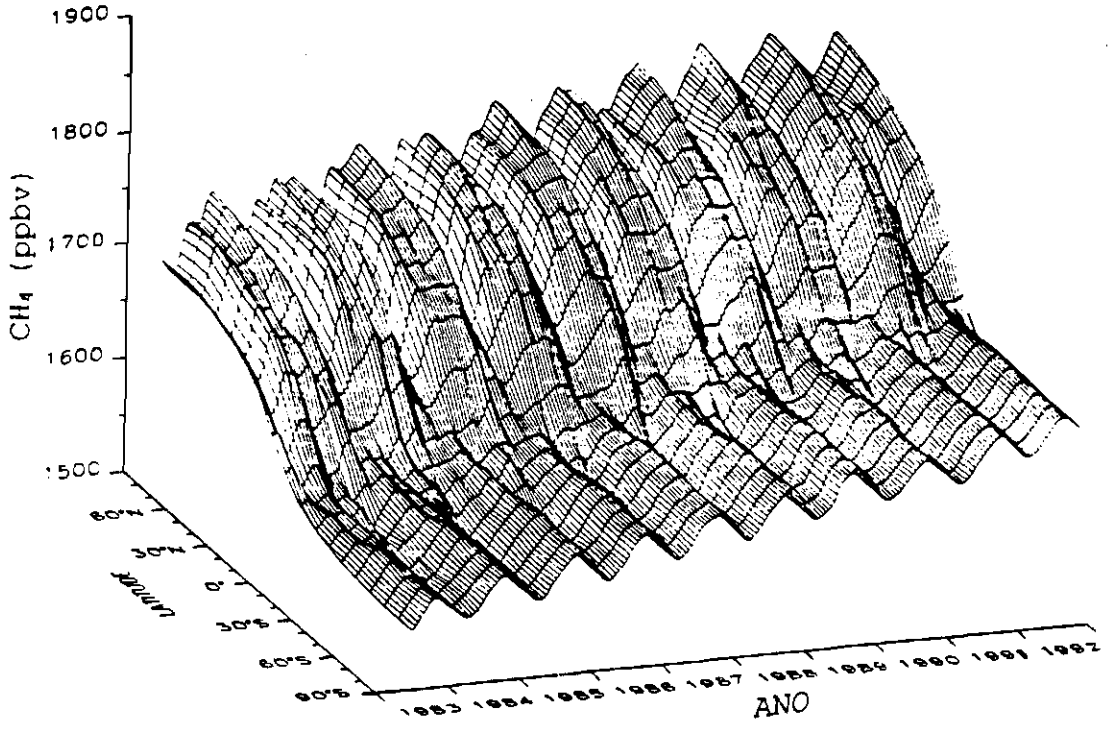


Fig. 2.3 - Variação da concentração do metano em função da latitude, de 1983 a 1992, a partir de uma função que aproxima a tendência de longo período e o ciclo sazonal médio.
FONTE: Dlugokencky et al. (1994a), p. 17.037.

disponibilidade de vapor d'água na atmosfera são maiores. A interação entre as fontes e os sumidouros é a principal causa da complexidade do ciclo sazonal do metano no HN. As análises dos dados também confirmaram o declínio na taxa de acumulação observado por Khalil e Rasmussen (1993), embora suas causas ainda não sejam claras.

2.2 - FONTES E SUMIDOUROS DE METANO

O metano é liberado para a atmosfera a partir da superfície terrestre, onde os processos biológicos respondem por aproximadamente 80% da emissão global e os restantes 20% devem-se à mineração de carvão, aos processos

de extração e distribuição de gás natural e à utilização de combustíveis fósseis. O principal mecanismo de remoção do metano atmosférico é a reação com o radical OH, enquanto que a absorção pelos solos e outras reações na estratosfera constituem uma pequena fração dos sumidouros.

Segue-se uma descrição das fontes e sumidouros, em conjunto com as suas estimativas mais recentes.

a) Áreas alagadas naturais

As áreas alagadas naturais constituem a maior fonte individual de metano de origem biológica, contribuindo com aproximadamente 20% para a emissão global. Elas compreendem pântanos, charcos, várzeas e lagos rasos, onde a atividade bacteriana é favorecida pela grande disponibilidade de material orgânico e o requerimento de um meio anaeróbio é promovido pelo alagamento dos solos.

Entre os primeiros estudos sobre a emissão de metano em áreas alagadas estão os realizados por Koyama (1963), em lagos e plantações de arroz no Japão e os de Ehhalt (1974), Ehhalt e Schmidt (1978), os quais apresentaram resultados de medidas realizadas em várias localidades da Terra. Estes trabalhos mostraram que as áreas alagadas possuem taxas de emissão variando de 0,32 a 1,75 g CH_4 m^{-2} dia^{-1}. Eles revelaram também que, nem todo metano produzido no substrato atinge a superfície, devido à oxidação por bactérias metanotróficas durante o transporte através da coluna d'água.

A Figura 2.4 apresenta um mapa com a distribuição global das áreas alagadas (Bartlett e Harriss, 1993). Pode-se notar que estas áreas estão concentradas em altas latitudes, onde as regiões acima de 45°N representam mais de 50% do total das regiões alagadas. As áreas alagadas tropicais (na faixa entre 20°N e 30°S) cobrem cerca de 35% da área total e abrangem a região amazônica, África e sudeste asiático. Como principal característica destas regiões tem-se a variabilidade na precipitação, a qual é a maior fonte das variações sazonais, com influência na extensão das inundações que ocorrem no período chuvoso. Muitas destas áreas estão adaptadas às inundações, como é o caso das florestas próximas ao rio Amazonas. As altas temperaturas, a insolação e a disponibilidade de água favorecem uma produção primária, bem como taxas de decomposição mais altas, quando comparadas com as taxas encontradas para as altas latitudes (Aselmann e Crutzen, 1989).

Experimentos recentes, realizados na região Amazônica e na África (Crill et al., 1988; Richey et al., 1988; Devol et al., 1988, 1990; Bartlett et al., 1988, 1990; Tathy et al., 1992; Delmas et al., 1992), aumentaram grandemente a base de dados para estas regiões. Os dados apresentam grande variabilidade, a qual deve-se não somente ao agrupamento de diferentes tipos de pântanos para o cálculo dos fluxos médios, bem como variáveis ambientais como o nível da coluna d'água, a temperatura e a velocidade do vento, mecanismos de transporte do metano na coluna d'água, fatores importantes que interferem na emissão de metano pelos pântanos (Devol et al., 1988; Bartlett et al., 1988, 1990). Bartlett e Harriss (1993) apresentaram uma estimativa para a emissão global em áreas alagadas tropicais de 66 Tg CH_4 ano^{-1}, assumindo uma área total de $18,85 \times 10^{11}$ m^2. As maiores incertezas nestas extrapolações

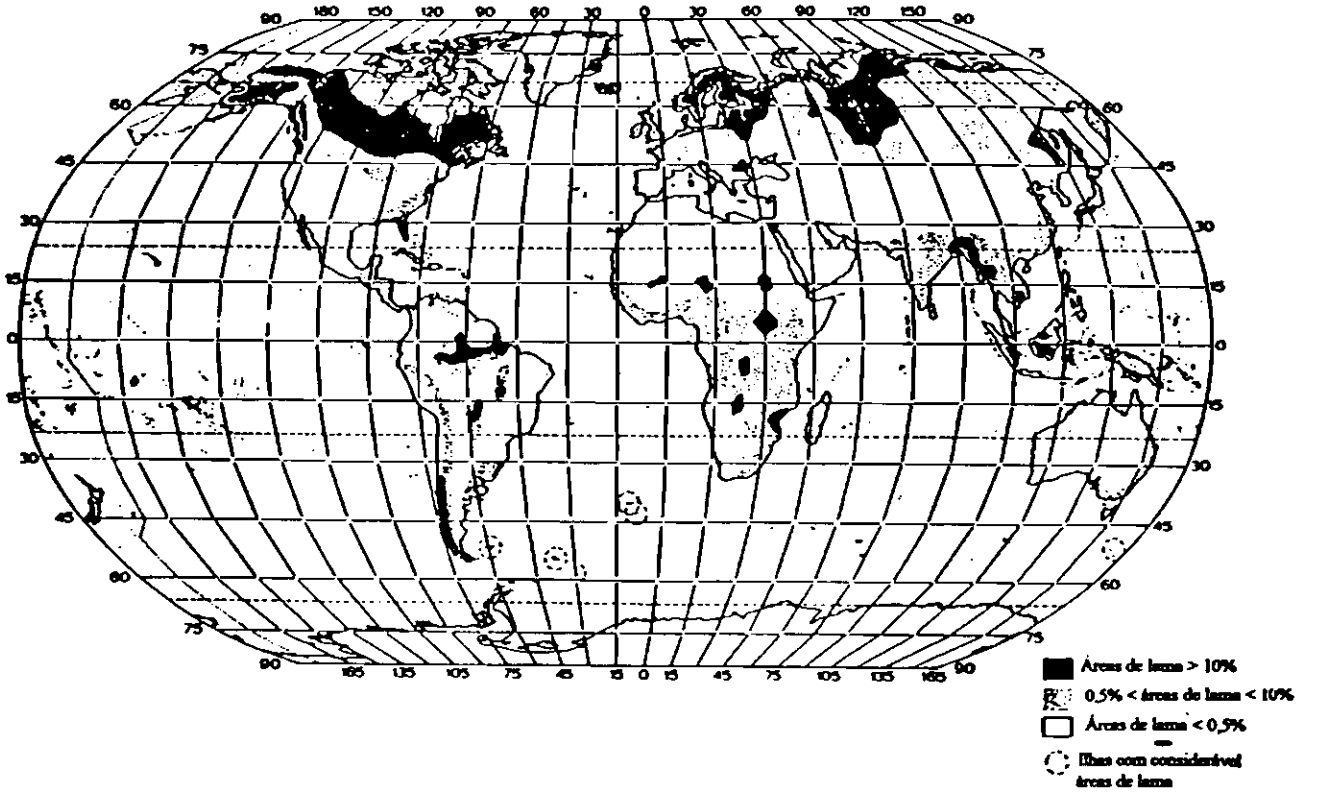


Fig. 2.4 - Mapa global ilustrando a distribuição das áreas alagadas naturais e o respectivo percentual de áreas de lama.

de fluxos para as regiões tropicais estão relacionadas às incertezas da extensão coberta pelos vários habitats e as variações sofridas por eles durante os períodos de inundação.

As áreas alagadas existentes entre as regiões temperadas e subtropicais (45°-20°N e 30°-50°S) comportam uma grande variedade de vegetação, contendo desde pântanos de turfa, com vários graus de espessura, a florestas tropicais alagadas, permanentes ou não. A sazonalidade nestas regiões é conseqüência das variações na precipitação e às inundações. Os fluxos encontrados apresentam grande variação, desde -7,9 a 3.563 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}, em parte impostas pela ocupação humana, através da drenagem dos pântanos para implantação urbana ou para agricultura (Harriss e Sebacher, 1981). Bartlett e Harriss, (1993) estimaram a contribuição das regiões temperadas e subtropicais em 5,4 Tg CH_4 ano^{-1}.

As maiores áreas alagadas encontram-se entre 45°N e 70°N, que compreendem também os pântanos de turfa e pântanos onde ocorre um acúmulo de material em diferentes estágios de degradação ("bogs") localizados principalmente no Canadá e oeste siberiano. Nestas regiões, as taxas de precipitação são relativamente baixas, com a temperatura tornando-se a causa primária de sazonalidade. A existência destes pântanos está ligada à formação de gelo sobre os solos, impedindo a sua drenagem. Os fluxos de metano nestas regiões cobrem uma faixa de até três ordens de magnitude, desde -1 a 2.220 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1} (Bartlett e Harriss, 1993) e incluem uma grande variedade de vegetação, tipos de solo e umidade. Como a umidade dos solos tem grande influência na produção de metano, os solos que passam de úmido a seco podem ser tanto fontes, como sumidouros de metano. Isto constitui uma das principais questões quando

pretende-se estimar a sua contribuição para o balanço regional ou mesmo global do metano. Mais recentemente, Bartlett e Harriss (1993) estimaram uma emissão anual, para as regiões de latitudes maiores que 45°N, de 33,5 Tg CH_4 ano^{-1} e mais uma contribuição pelos campos de turfa igual a 4 Tg CH_4 ano^{-1}.

A Tabela 2.1 apresenta um resumo das contribuições das áreas alagadas para o balanço global de metano, divididas em cinco tipos de pântanos e em quatro zonas climáticas (Bartlett e Harriss, 1993). Observa-se que as áreas alagadas nas regiões tropicais representam a maior contribuição, cerca de 60% de todas as fontes, apesar de não ser a maior área alagada, enquanto que as áreas mais ao norte respondem por 31%. A contribuição total das áreas alagadas para o balanço global de 108,7 Tg CH_4 ano^{-1} é compatível com os resultados obtidos por Bartlett et al. (1990), igual a 111 Tg CH_4 ano^{-1}, e por Fung et al. (1991), de 115 Tg CH_4 ano^{-1}. Porém, esta é bastante superior aos 80 Tg CH_4 ano^{-1} obtidos por Aselmann e Crutzen (1989), embora estivesse dentro da sua faixa de estimativa (40 a 160 Tg CH_4 ano^{-1}). Isto deve-se ao fato de que os dois primeiros trabalhos utilizaram uma base maior de dados que o último, além de algumas diferenças nas áreas e taxas adotadas entre os diversos ecossistemas.

Apesar dos resultados já obtidos mostrarem que a estimativa de emissão global para as áreas alagadas está convergindo para um valor próximo a 109 Tg CH_4 ano^{-1}, ainda há uma grande faixa de incerteza, entre 100 e 200 Tg CH_4 ano^{-1} (Fung et al., 1991), devida ao grande número de fatores que influenciam o processo de emissão para a atmosfera. Além disto, ainda existem áreas a serem avaliadas quanto ao seu potencial de emissão, como o oeste

siberiano, os pântanos na África tropical e na América do Sul, a região do Pantanal Mato-grossense.

TABELA 2.1 - TIPOS DE PÂNTANOS E EMISSÃO DE METANO EM Tg CH_4 ANO^{-1} POR ZONAS CLIMÁTICAS

TIPOS DE PANTANOS	ZONAS CLIMÁTICAS ÁRTICA	BOREAL	TEMPERADA	TROPICAL
"BOGS" EM FLORESTA	8,9	12,6	2,1	2,4
"BOGS" SEM FLORESTA	4,9	4,9	-	0,5
PÂNTANOS EM FLORESTA	0,1	0,5	1,6	26,9
PÂNTANOS SEM FLORESTA	0,2	1,4	1,5	30,9
PÂNTANOS ALUVIAIS	-	-	0,3	5,0
TOTAL	14,1	19,4	5,5	65,7
EMISSÃO TOTAL: 104,7 Tg CH_4 ano^{-1} + 4 Tg CH_4 ano^{-1} (tundra)				

FONTE: Adaptada de Bartlett e Harriss (1993), p. 308.

b) Cupins

Os cupins são insetos que vivem em comunidade, normalmente numerosas, e constroem seus ninhos (os cupinzeiros) no solo ou na madeira. Estes insetos alimentam-se de madeira, outros materiais orgânicos presentes no solo ou produzidos por certas espécies de fungos (Rowland et al., 1993). A produção de metano pelos cupins deve-se à degradação de material orgânico por bactérias metanogênicas em seus intestinos.

Os primeiros experimentos de laboratório indicaram que os cupins poderiam ser um grande emissor de

metano (Zimmerman et al., 1982), podendo contribuir com até 150 Tg CH_4 ano^{-1}. No entanto, pesquisas recentes de campo revelaram que a produção de metano não é uniforme para todas as espécies de cupins, além de depender do tipo de dieta. Uma extrapolação da emissão deve levar em consideração que parte do metano produzido pelos cupins é oxidado pelo solo do cupinzeiro (Rasmussen e Khalil, 1983; Khalil et al., 1990; Rowland et al., 1993).

Martius et al. (1993) avaliaram a contribuição dos cupins em 26 Tg CH_4 ano^{-1} considerando dados coletados na Amazônia, com uma variação entre 5 a 36 Tg CH_4 ano^{-1}. Existem poucas estimativas dado o escasso conhecimento das cerca de 2.500 espécies existentes e suas respectivas dietas, densidade populacional e a sua emissão nos diferentes estágios de desenvolvimento.

c) Oceanos e rios

Os oceanos estão entre as menores e menos conhecidas fontes de metano. Os dados existentes mostram que estes estão 30% supersaturados de metano (i.é, comportam-se como se a pressão parcial de metano fosse 30% maior que a da atmosfera). Os dados também mostram um aumento de CH_4 dissolvido com a profundidade (Ehhalt, 1974; Cicerone e Oremland, 1988). Lambert e Schmidt (1993) estimaram a emissão pelos oceanos em torno de 5 Tg CH_4 ano^{-1}; no entanto, com o aumento da concentração atmosférica, os oceanos podem transformar-se em sumidouros, quando a concentração de metano na atmosfera ultrapassar 2,3 ppmv.

Os rios também constituem uma fonte pouco conhecida e suas estimativas mostram grandes incertezas. O

valor adotado (Cicerone e Oremland, 1988; Lelieveld et al., 1993) é 5 (1-25) Tg CH_4 ano^{-1}.

d) Hidratos de metano

Hidratos de metano são estruturas compostas de moléculas de água que cercam moléculas de metano. Estas estruturas estão aprisionadas em sedimentos abaixo das geleiras ou sob a margem continental oceânica e formam uma fonte menor, cujas estimativas de emissão são de 5 Tg CH_4 ano^{-1} (Watson et al., 1990). Esta é uma fonte com grande possibilidade de uma maior liberação de metano com o aumento de temperatura terrestre, o que poderia levar a uma emissão entre 25 e 30 Tg CH_4 ano^{-1} (Kvenvolden e Lorenson, 1993).

e) Cultivo de arroz

O arroz é cultivado de diversas maneiras, mas pode-se distinguir três modos dominantes: em terreno seco, terreno irrigado e em terras alagadas pela precipitação. Destes, somente os dois últimos são de interesse para o estudo de metano, desde que a sua produção propicia as condições anaeróbias oferecidas pela existência da coluna d'água.

Como nas áreas alagadas, a produção de metano nas plantações de arroz deve-se às bactérias metanogênicas localizadas no solo. Esta produção ocorre durante o período de crescimento e maturação das plantas, diminuindo com a drenagem do campo antes da colheita (Sass et al., 1990). Entretanto, diferente do que ocorre nos pântanos, o transporte de metano nas plantações de arroz faz-se principalmente através dos talos das plantas (Cicerone e Shetter, 1981).

O controle do fluxo de metano nas plantações de arroz para a atmosfera envolve vários fatores ambientais, biológicos e de manejo, tais como a temperatura do solo, o espaçamento entre as plantas, a utilização de fertilizantes orgânicos ou minerais, a oxidação do metano no solo ou na coluna d'água, a realização de uma ou mais colheitas ao ano (Schutz et al., 1989; Sass et al., 1990; Cicerone et al., 1992; Wassmann et al., 1993; Gupta et al., 1994). Os fluxos apresentam grande variabilidade diária, geralmente correlacionados com a temperatura do meio (Schutz. al., 1989; Wassmann et al., 1993; Parashar et al., 1993). A contribuição desta fonte para o balanço global foi estimada em 100 (±50) Tg CH_4 ano^{-1} o que a torna uma das principais fontes de metano para a atmosfera (Schutz et al., 1989; Wassmann et al., 1993). Consideráveis incertezas ainda existem nestas estimativas, dada a dificuldade de se avaliar a nível global, a participação dos vários fatores que determinam a emissão de metano durante o cultivo e mesmo entre as colheitas. Além disto, só recentemente, áreas cultivadas na Ásia, onde a China e a Índia respondem por cerca de 52%, começaram a ser pesquisadas, enquanto em outras, como as da Africa e da América do Sul não se têm informações.

f) Fermentação entérica

O metano é produzido pela degradação anaeróbia de carboidratos, principalmente celulose, no trato digestivo de herbívoros. Dada a importância da pecuária, esta é uma das fontes de metano melhor conhecida. Crutzen et al. (1986) analisaram a produção de metano por cabras, ovelhas, elefantes, cavalos, búfalos, gado bovino e outros herbívoros não ruminantes. Em geral, a produção mostrou-se dependente da espécie animal, da qualidade e da

quantidade de alimento ingerido. Em média, 5 a 9% do alimento ingerido pelos ruminantes é transformado em metano, enquanto que, nos animais não ruminantes, esta transformação encontra-se entre 0,5 a 3%.

Estimativas realizadas por Anastasi e Simpson (1993) a partir de dados mais recentes, sugerem uma emissão global de 84 Tg CH_4 ano^{-1} (dentro de uma faixa de 80 a 90 Tg CH_4 ano^{-1}), com gado bovino, ovelhas e búfalos respondendo por cerca de 91% da emissão total, sendo os 9% restantes emitidos por outros animais domésticos (e.g. porcos e cavalos). A Ásia domina a emissão de metano por esse processo, concentrando mais de 98% das cabeças de búfalo do globo. As maiores alterações desta fonte estão na redução da população de bois e carneiros na Europa e um crescimento na criação de gado na África. As estimativas prevêem um crescimento desta fonte, relacionando-a com uma maior necessidade de produzir alimentos.

g) Aterros sanitários

Devido ao seu grande conteúdo de material orgânico, os aterros sanitários representam uma importante fonte antropogênica de metano. As condições anaeróbias existentes neste meio favorecem a fermentação pelas bactérias metanogênicas.

A emissão de metano nos aterros sanitários não depende somente do conteúdo orgânico, mas também do manejo dos aterros. Aterros a céu aberto podem emitir mais metano que aqueles onde se faz a cobertura com terra, pois no último caso ocorre a oxidação do metano por bactérias metanotróficas existentes no solo.

Bingemer e Crutzen (1987) assumiram em uma estimativa amplamente utilizada, que 80% do carbono orgânico degradável é convertido em biogás, contendo cerca de 50% de metano, e que todo este metano é emitido para a atmosfera, resultando numa emissão entre 30 a 70 Tg CH_4 ano^{-1}. Trabalhos recentes, como os reportados por Peer et al. (1993) e Bogner e Spokas (1993) mostraram uma razão de conversão inferior (25 a 40%). Com base nestes rendimentos de conversão e utilizando diferentes projeções para a quantidade de lixo depositado, avaliaram a emissão global entre 2 e 18 Tg CH_4 ano^{-1}. Para esta fonte adota-se um valor de 14 Tg CH_4 ano^{-1}, como reportado por Peer et al. (1993).

Existem poucos dados sobre esta fonte, a maioria referente aos países desenvolvidos, e mesmo estes possuem consideráveis incertezas quanto às duas principais variáveis no estudo desta fonte: quantificação do lixo depositado anualmente e do metano emitido por massa de lixo depositado. O potencial de produção é uma função da quantidade de material degradável e das condições do processo de degradação, o qual é afetado pricipalmente pela umidade, temperatura, nutrientes e pH (Peer et al., 1993).

h) Queima de biomassa

A utilização das queimadas pelo homem serve a vários propósitos, entre eles a abertura de clareiras em florestas, limpeza de terreno para pastagem ou agricultura e, mesmo, para a caça (Crutzen e Andreae, 1990).

A emissão de metano, CO e outros hidrocarbonetos ocorre principalmente quando há queima incompleta de biomassa, durante a fase de brasa ("smoldering"). Em geral, a eficiência de queima em

florestas é baixa, com a fase de brasa podendo durar de algumas horas a dias, o que leva a uma maior emissão de metano. Queimadas em região de cerrado ou para a limpeza de terreno ocorrem de forma mais completa, com maior produção de CO_2, resultando numa menor emissão de CH_4. A combustão da madeira nos fornos para a produção de carvão vegetal dá-se em condições de grande quantidade de combustível e pouco oxigênio, resultando também numa baixa eficiência de queima, e portanto, numa maior emissão de metano (Hao e Ward, 1993).

Hao e Ward (1993) baseando-se em experimentos de campo e de laboratório estimaram uma emissão média de 34 Tg CH_4 ano^{-1}, valor dentro da faixa de emissão global entre 15 e 71 Tg CH_4 ano^{-1} estimada por Crutzen e Andreae (1990). As maiores incertezas nas estimativas globais surgem da falta de informações sistemáticas sobre a quantidade e a densidade da biomassa queimada nos diferentes ecossistemas.

i) Carvão

O metano é aprisionado durante a conversão de material vegetal, com pouco ar e sob a influência da temperatura e da pressão através dos anos, em lignita e posteriormente em carvão. A quantidade de metano absorvido depende primariamente do grau de conversão de lignita em carvão, da pressão, da temperatura e, em certa extensão, da permeabilidade e da porosidade do carvão, da profundidade do leito e da permeabilidade do estrato adjacente. O metano é o componente majoritário do gás de carvão. Este é liberado quando ocorre uma queda da pressão na mina de carvão. Sua liberação não é somente do veio explorado, mas também das rochas e filões adjacentes, durante o transporte e processamento (Mitchell, 1993).

As primeiras estimativas da emissão de metano em minas de carvão, basearam-se na hipótese de que a emissão é igual ao conteúdo de CH_4 aprisionado somente no carvão retirado das minas. Estas resultaram numa emissão global entre 25 e 35 Tg CH_4 ano^{-1} (Cicerone e Oremland, 1988). Os trabalhos mais recentes procuram acessar as liberações devidas às outras fontes ligadas à exploração do carvão. Kirchgessner et al. (1993), a partir de dados coletados em sua maioria em minas subterrâneas, utilizaram um sistema de equações para estimar a emissão de metano. Os resultados forneceram uma emissão global de 45,6 Tg CH_4 ano^{-1}. Embora este seja um valor superior àquele das primeiras estimativas, está dentro da amplitude adotada por Watson et al. (1990), que é de 19 a 50 Tg CH_4 ano^{-1}.

j) Uso do gás natural

O gás natural em sua composição tem entre 89 a 93% de CH_4. As emissões para a atmosfera devem-se às perdas nos poços de exploração e nas linhas de transmissão. Tais perdas são de difícil avaliação; porém, medidas indiretas podem ser obtidas através da diferença entre o volume fornecido pelas distribuidoras e o volume efetivamente utilizado. Cicerone e Oremland (1988) estimaram a emissão global desta fonte em 45(±20) Tg CH_4 ano^{-1}, assumindo uma perda de 2,5% da produção total, mais o metano não queimado nas ventilações dos poços e das refinarias.

k) Outras fontes

Lacroix (1993) destaca ainda outras fontes como as hidrotérmicas, falhas geológicas, vulcanismo e "gêiseres", que responderiam por 24 (±18) Tg CH_4 ano^{-1}. As fontes antropogênicas abrangem a utilização das águas

subterrâneas, a utilização comercial da turfa, a mineração de minerais não energéticos, as termoelétricas e a petroquímica, as quais respondem por cerca de 14(±4) Tg CH_4 ano^{-1}.

l) Reação com o radical OH

O mecanismo primário de remoção do metano na atmosfera deve-se à reação com o radical hidroxila (OH) na troposfera (Ehhalt e Schmidt, 1978). O radical OH possui um tempo de vida muito curto na atmosfera (cerca de 1s), pois é muito reativo e oxida CO, SO_2, NO_2 e outros hidrocarbonetos (Prinn et al., 1992). Sua distribuição é obtida através de modelos fotoquímicos, os quais são testados com medidas do metilclorofórmio (CH_3CCl_3). Este gás é emitido por indústrias químicas, a taxas conhecidas, e tem no radical OH seu sumidouro primário (Fung et al., 1991). Lelieveld et al. (1993), obtiveram uma concentração de (8,1 ± 0,9) x 10^5 moléculas cm^{-3} de OH, obtidas a partir de medidas recentes de metilclorofórmio e da velocidade da reação CH_4 + OH, o que representaria uma remoção de 440 (±50) Tg CH_4 ano^{-1}.

O aumento na concentração de metano nas últimas décadas (Rasmussen e Khalil, 1984; Khalil e Rasmussen, 1987) pode já estar contribuindo para uma queda gradual na concentração do radical OH, o que por sua vez altera a capacidade de remoção de outras espécies químicas da atmosfera (Khalil e Rasmussen, 1985; Crutzen e Zimmermann, 1991).

m) Absorção pelos solos

Embora os processos bioquímicos não sejam totalmente compreendidos, a absorção de metano pela

superfície terrestre deve-se em sua maior parte a bactérias metanotróficas, que têm no metano seu único alimento. Além destas, as bactérias que oxidam a amônia (NH_3) também consomem metano (Seiler e Conrad, 1987). Vários fatores influenciam a amplitude deste sumidouro, incluindo a umidade, a temperatura do solo e a população bacteriana, cujo conhecimento ainda é muito pobre.

Medidas do fluxo de metano em diferentes tipos de solos realizadas por Keller et al. (1990), mostraram que a absorção em florestas é maior que em pastagens ou em áreas cultivadas. As trocas gasosas são mais eficientes nas camadas superficiais, do solo de modo que alterações nestas camadas podem modificar drasticamente o habitat destas bactérias. Dorr et al. (1993), através de uma parametrização das taxas de absorção dos diferentes tipos de solo, estimaram que este sumidouro contribui com uma absorção de 28,7 Tg CH_4 ano^{-1}, dentro de uma faixa de 9 a 55,9 Tg CH_4 ano^{-1}.

n) Reações na estratosfera

O metano é transportado para a estratosfera pelos processos de difusão turbulenta e circulação global, tornando-se a maior fonte de vapor d'água através da sua oxidação.

O sumidouro dominante ainda é a reação com o radical OH, seguido pelas reações com o átomo cloro (Cl), com o oxigênio excitado (O^1D) e pequenas frações com o flúor (F)(Cicerone e Oremland, 1988). A reação com o atómo cloro forma o ácido clorídrico (HCl), uma espécie química importante na química desta região atmosférica, por retirar o cloro do ciclo catalítico de destruição do ozônio.

Lelieveld et al. (1993) estimaram esta perda em 10 Tg CH_4 ano^{-1}.

A Tabela 2.2 sintetiza os dados sobre as fontes e sumidouros de metano, representativos do ciclo global anual, com seus valores mais prováveis.

TABELA 2.2 - FONTES E SUMIDOUROS DE METANO. EMISSÃO ANUAL EM Tg CH_4 ano^{-1}

	Emissão Média Anual	Faixa de Estimativa
Fontes Naturais		
Áreas alagadas	109	100 - 200
Cupins	26	5 - 36
Oceanos e rios	10	1 - 25
Hidratos de metano	5	?
Outras fontes	24	6 - 42
Fontes Antropogênicas		
Cultivo de arroz	100	50 - 150
Fermentação entérica	84	80 - 90
Aterros sanitários	14	2 - 18
Queima de biomassa	34	15 - 71
Carvão	46	19 - 50
Gás natural	45	25 - 65
Outras fontes	14	10 - 18
Total das Fontes	511	
Sumidouros		
Reação com OH	440	390 - 490
Absorção pelos solos	29	9 - 56
Estratosfera	10	-
Total dos Sumidouros	479	
Taxa de acumulação anual:	32 Tg CH_4 ano^{-1}	

Observa-se que, do total emitido para a atmosfera (511 Tg CH_4 ano^{-1}), as fontes naturais são responsáveis por 174 Tg CH_4 ano^{-1}, enquanto que as fontes antropogênicas respondem por 337 Tg CH_4 ano^{-1}, ou aproximadamente 66% do total. Os sumidouros de metano correspondem a 479 Tg CH_4 ano^{-1}, com a remoção, via reação com o radical OH, representando mais de 90%. Um excesso de 32 Tg CH_4, resultante da diferença entre fontes e sumidouros, acarreta num crescimento anual de aproximadamente 0,7% no conteúdo global de metano. Este valor está próximo dos resultados de Dlugokencky et al. (1994a) e de Khalil e Rasmussen (1993), que também indicaram uma queda na taxa do acúmulo anual de metano na atmosfera. Os valores obtidos para o total das fontes e a fração antropogênica estão dentro das restrições propostas por Khalil e Rasmussen (1990b) para o balanço global de metano. Estas são: participação das fontes antropogênicas entre 40 a 70% da emissão total, entre 420 e 620 Tg CH_4 ano^{-1}, de modo que os balanços globais sejam capazes de explicar as concentrações encontradas para o período pré-industrial, sua variabilidade, tendência e tempo de vida atual, bem como a participação das fontes antropogênicas no balanço global.

2.3 - QUÍMICA DO METANO NA ATMOSFERA TERRESTRE

A química do metano na atmosfera pode seguir diferentes caminhos, envolve um grande número de reações e tem como produto final, o gás carbônico (CO_2), no ciclo do carbono. Nestes trajetos, as espécies derivadas da oxidação do metano acoplam-se a espécies reativas, isto é, oxigenados (O_x), hidrogenados (HO_x) e nitrogenados (NO_x), que são importantes na química da atmosfera terrestre.

A remoção do CH_4 inicia-se pela reação com o radical hidroxila (OH). Este é um radical chave na fotoquímica da atmosfera terrestre, responsável pela remoção de várias espécies químicas, tanto naturais como antropogênicas. As taxas das reações mencionadas a seguir são identificadas por K_i, onde o índice i representa a ordem de preferência de ocorrência na atmosfera das reações. As constantes de velocidade das reações bimoleculares estão em cm^3 $moléculas^{-1}$ s^{-1} e aquelas reações que envolvem três espécies estão em cm^6 $moléculas^{-2}$ s^{-1}, enquanto que as constantes de velocidade das reações de fotodissociação (identificadas por J_i) estão em s^{-1} e a temperatura é dada em Kelvin (WMO, 1985; Warneck, 1988; Hough, 1991). Mais de 90% do metano atmosférico é removido pela reação com a hidroxila formando o radical metila:

R1 $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$, $K_1 = 2{,}94 \times 10^{-12} \exp(-1815/T)$

Na seqüência, o radical metila reage rapidamente com o oxigênio molecular:

R2 $CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$, $K_2 = 1{,}8 \times 10^{-12} \exp(300/T)^{1/7}$

produzindo o peróxido de metila. Esta espécie pode ser destruída pela reação com o NO, HO_2, ou com ela mesma, gerando as seguintes espécies:

R3 $CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$, $K_3 = 4{,}2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$

R4 $CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$, $K_4 = 7{,}7 \times 10^{-14} \exp(1300/T)$

R5 $CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O + O_2$, $K_5 = 1{,}7 \times 10^{-13} \exp(220/T)$

Em regiões onde as concentrações de NO são muito baixas, a reação R3 pode ser desprezada, enquanto que a reação R5 é muito lenta à temperatura ambiente. Assim, a

reação R4 torna-se o trajeto mais provável. O peróxido de metil hidrogênio (CH_3OOH) pode reagir rapidamente com o radical OH regenerando o peróxido de metila:

R6 $CH_3OOH + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$, $K_6 = 1,1 \times 10^{-11}$

ou ser fotolizado, regenerando o radical OH:

R7 $CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$, $J_7 = 5 \times 10^{-4}$

onde h é a constante de Planck ($6,6262 \times 10^{-34}$ J s) e ν é a freqüência da radiação eletromagnética, ou ainda sofrer reações heterogêneas e ser removido pela chuva, uma vez que esta espécie é bastante solúvel em água. A reação do radical metóxi (CH_3O) com o oxigênio gera o formaldeído:

R8 $CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$, $K_8 = 8,4 \times 10^{-14} \exp(-1200/T)$

que é o primeiro produto estável na seqüência de oxidação do metano e constitui uma das fontes de CO e do radical HO_2 através das reações:

R9 $CH_2O + h\nu \rightarrow H_2 + CO$, $J_9 = 1,8 \times 10^{-5}$

R10 $CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$, $K_{10} = 1,6 \times 10^{-11} \exp(-110/T)$

R11 $CH_2O + h\nu \rightarrow H + HCO$, $J_{11} = 32,2 \times 10^{-6}$

R12 $HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$, $K_{12} = 3,5 \times 10^{-12} \exp(-140/T)$

onde a fotólise (R11) é o principal processo de perda do formaldeído, e seguida da produção do radical HO_2 (R12), pode realimentar a reação (R4) e, conseqüentemente, converter o radical CH_3OOH em formaldeído, criando assim um ciclo com realimentação. Finalmente, ocorre a formação de CO_2:

R13 $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$, $K_{13} = 1,5 \times 10^{-11}(1+P_{atm})$

A oxidação do metano pode atuar como fonte ou sumidouro de compostos hidrogenados, especialmente o OH e o HO_2. O resultado líquido depende da competição entre as reações R3 e R4, bem como da reação R6 e a remoção pela chuva.

A oxidação do metano na troposfera é uma fonte de CO, contribuindo com aproximadamente 30% do seu conteúdo total, cerca de 630 Tg de CO.

Acima de 30 km de altitude, na estratosfera, a remoção do metano via oxidação pelo radical OH, é substituída pelas reações:

R14 $CH_4 + O(1D) \rightarrow CH_3 + OH$, $K_{14} = 1,4x10^{-10}$

R15 $CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_2O + H_2$, $K_{15} = 1,5x10^{-11}$

R16 $CH_4 + Cl \rightarrow CH_3 + HCl$, $K_{16} = 9,6x10^{-12}exp(-1350/T)$

as quais correspondem a 50% do sumidouro de CH_4 nesta região, ou 10 Tg anuais. A reação R16 representa um importante sumidouro para os átomos de cloro livres, retirando-os do ciclo catalítico de destruição do ozônio estratosférico. Outro sumidouro é a reação :

R19 $CH_2O + Cl \rightarrow HCl + HCO$, $K_{19} = 8,2x10^{-11}exp(-34/T)$

As reações de perda do radical HCO são fontes dos radicais hidrogenados e representam a contribuição da oxidação do metano na produção de vapor d'água na estratosfera. Warneck (1988) estimou esta contribuição em 95 Tg/ano, aproximadamente 25% do conteúdo de vapor d'água na estratosfera

Os radicais CH_3O_2 e HO_2 estão envolvidos em reações que dependem da concentração do NO_x e atuam

diretamente na produção ou destruição do ozônio na troposfera. O acoplamento dos ciclos do metano e ozônio envolve mecanismos diretos e indiretos, onde um aumento isolado na concentração de CH_4, ou de CO, leva a alterações nas duas espécies, bem como na concentração do radical OH e do O_3 (Crutzen e Gidel, 1983; Thompson e Cicerone, 1986; Isaksen e Stordal, 1986).

O tempo de vida dos compostos nitrogenados na troposfera natural é de alguns dias, principalmente devido à sua participação na formação de espécies bastante solúveis em água, como por exemplo o ácido nítrico. Este tempo aumenta para uma ou duas semanas em áreas de queimadas, como o que ocorre nas regiões tropicais e subtropicais durante as estações secas e em áreas industrializadas. (Crutzen e Zimmermann, 1991).

A produção de ozônio na troposfera depende da concentração de gases precursores, como o CH_4, o CO e outros hidrocarbonetos e, em particular, da concentração dos NO_x (Fishman et al., 1979; Kirchhoff, 1988). Para concentrações de NO superiores a 10 pptv (partes por trilhão em volume), a reação R3 torna-se dominante na perda de CH_3O_2 e, em conjunto com a fotólise do NO_2, altera significativamente a seqüência de reações anteriores. A oxidação do CH_4 para CH_2O (as reações designadas por letras minúsculas correspondem ao produto final de uma seqüência de várias reações) que resulta em (Crutzen, 1987):

(a) $CH_4 + 4O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O + 2O_3$

Este trajeto, além de regenerar o OH, leva à formação do formaldeído e à produção de duas moléculas de O_3. Dentre os caminhos que levam à formação do CO os mais prováveis são:

(b) $CH_2O + 4O_2 \rightarrow CO + 2OH + 2O_3$

e

(c) $CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3$

com a produção de mais uma molécula de ozônio, através de um ciclo catalítico onde não há perda dos HO_x, nem dos NO_x.

Quando a atmosfera contém baixas concentrações de NO_x (< 10 pptv), a oxidação do metano para CH_2O pode seguir um dos dois trajetos (Crutzen e Zimmermann, 1991):

(d) $CH_4 + OH + HO_2 \rightarrow CH_2O + 2H_2O$
(e) $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$

que, em contraste com os trajetos anteriores, podem levar à uma perda dos hidrogenados OH e HO_2, os quais são recuperados em parte pelas reações sofridas pelo formaldeído:

(f) $CH_2O + O_3 \rightarrow CO + H_2O + O_2$
(g) $CH_2O + 2O_2 \rightarrow CO + 2HO_2$
(h) $CH_2O + OH + O_2 \rightarrow CO + H_2O + HO_2$

onde o trajeto (g) é o mais provável. Na seqüência, a oxidação do CO para gás carbônico pode seguir umas das seguintes vias:

(i) $CO + O_3 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2O_2$
(j) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

Portanto, a oxidação do metano para CO_2 pode levar, em meios pobres de NO_x, a perdas de OH, HO_2 e possivelmente

ozônio, enquanto que, em meios ricos de NO_x, ocorre a produção de ozônio, além da perda de hidrogenados.

2.4 - O METANO E O EFEITO ESTUFA

A fonte primária de energia do sistema Terra-atmosfera é a radiação solar, emitida essencialmente nas regiões do visível, do infravermelho e do ultravioleta próximo, com o Sol comportando-se aproximadamente como um corpo negro à temperatura de 5.800 K (Wayne, 1985). Desta energia, cerca de 50% atinge a superfície terrestre, aquecendo-a. A superfície aquecida emite energia na região de onda longa do espectro eletromagnético (4-100 μm), também conhecida como radiação infravermelha ou radiação terrestre. Alguns constituintes atmosféricos absorvem parte desta radiação e a emitem em todas as direções. A emissão em direção à superfície terrestre aquece-a novamente. Este aquecimento, resultante do aprisionamento da radiação, é conhecido como efeito estufa ("greenhouse effect").

A Figura 2.5 apresenta o balanço global médio de energia no sistema Terra-atmosfera, onde a quantidade de energia incidente no sistema corresponde a 100%. Observa-se que nem toda energia é absorvida, sendo grande parte refletida para o espaço (31%), a qual é denominada de albedo planetário. Dos 69% restantes, a superfície absorve 45% e a atmosfera 24%. A superfície aquecida transfere esta energia para a atmosfera em forma de radiação de onda longa (113%) e através de processos não radiativos (29%), como os fluxos de calor sensível e latente. Nota-se que a superfície emite (142%) mais energia do que recebe na forma de onda curta; isto deve-se à energia que ela recebe de volta da atmosfera na forma de radiação de onda longa (97%), conhecida como efeito estufa natural, o qual faz com que a temperatura média da atmosfera seja 15 ^{o}C, ao

invés de -18°C (Kirchhoff, 1992). Da radiação emitida pela superfície (113%), somente 6% são perdidos para o espaço através da região espectral entre 8 e 12 μm ("janela atmosférica"), onde a absorção pelo CO_2 e vapor d'água é fraca (Vianello e Alves, 1991).

O CO_2 e o vapor d'água absorvem numa grande faixa de frequências, o que, em conjunto com a alta concentração destes gases na atmosfera, assegura que várias das suas linhas de absorção estejam saturadas, como pode ser visto na Figura 2.6 (Wang et al., 1976). Esta apresenta a transmissão da radiação térmica pelo vapor d'água, CO_2, O_3, CH_4 e N_2O. Os gases que possuem linhas de absorção nestas regiões contribuem muito pouco para o efeito estufa, a não ser que possuam concentrações comparáveis às do CO_2 ou do vapor d'água. Entretanto, os gases que possuem bandas de absorção dentro ou próximas da janela atmosférica, mesmo com concentrações relativamente baixas, contribuem fortemente para o efeito estufa. Entre estes gases têm-se o metano, o óxido nitroso e o ozônio. A Figura 2.7 (Shine et al., 1990) mostra o fluxo de radiação líquida na tropopausa, em latitudes médias e condições de céu claro (linha sólida), para uma temperatura superficial de 294 K e a emissão de corpo negro no infravermelho para 294 K, 244 K e 194 K (linhas tracejadas). Nota-se que, na região centrada em 15 μm, a atmosfera é praticamente opaca devido à absorção do CO_2, enquanto que, na região entre 8 e 12 μm (janela atmosférica), a atmosfera praticamente não absorve a radiação.

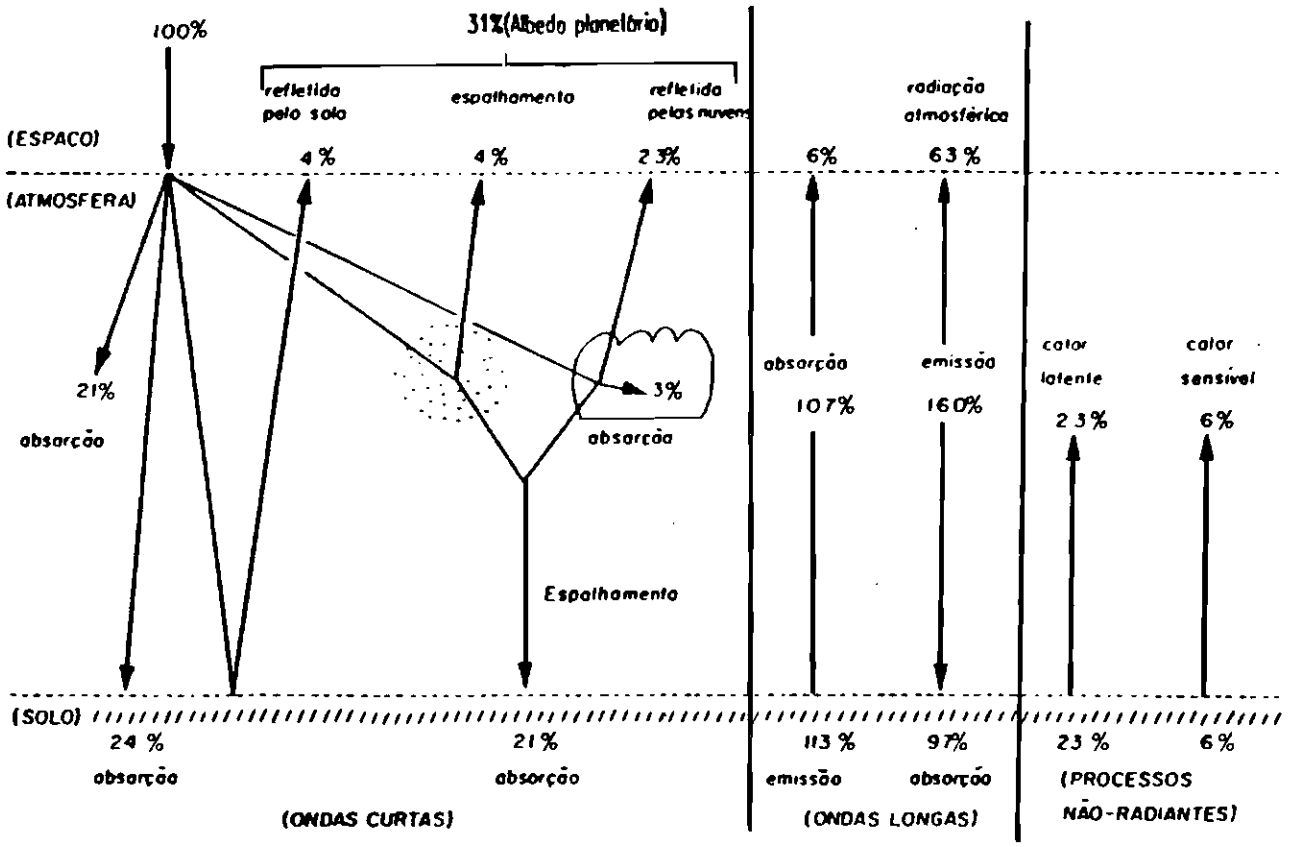


Fig. 2.5 - Balanço global de energia no sistema Terra-atmosfera
FONTE: Iribarne e Cho (1980), p. 72.

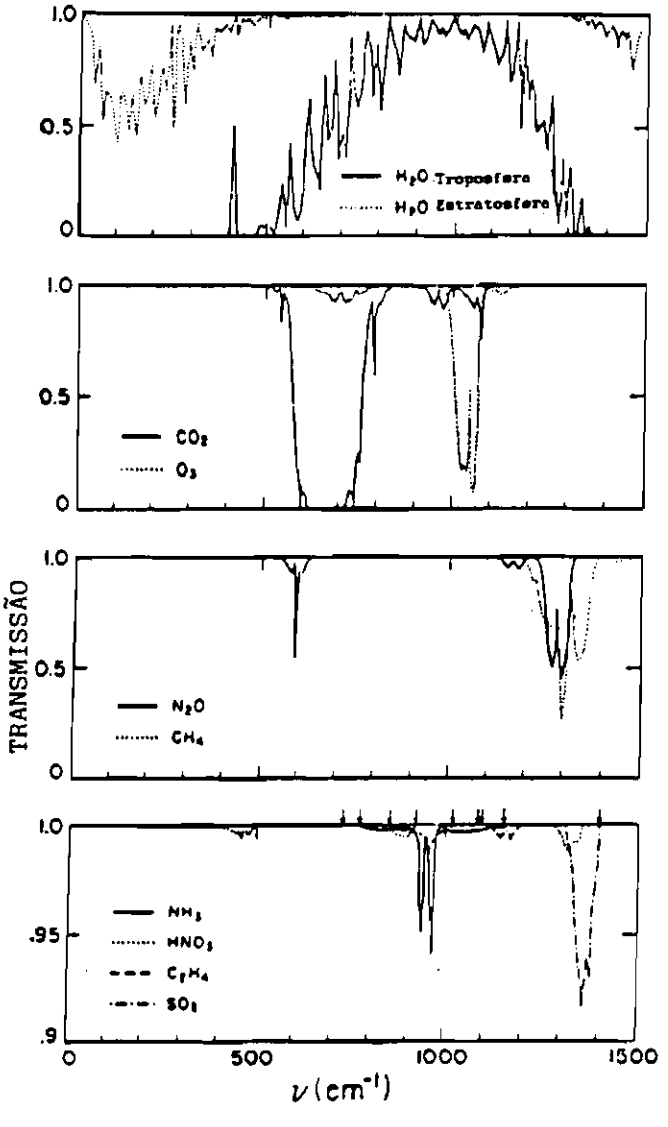


Fig. 2.6 - Transmissão da radiação térmica pelos gases do efeito estufa. As setas indicam a localização das bandas dos clorofluorcarbonos.
FONTE: Wang et al. (1976), p. 688.

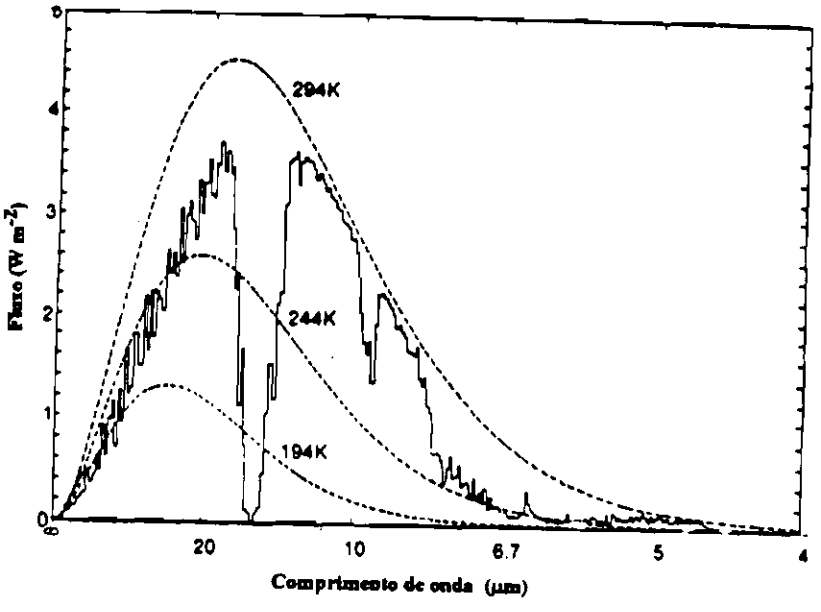


Fig. 2.7 - Fluxo de radiação líquida na tropopausa em latitudes médias e condições de céu claro (linha sólida) e a emissão de corpo negro na região do infravermelho para 294 K, 244 K e 194 K (linhas tracejadas).
FONTE: Shine et al. (1990), p. 49.

Dentre os vários níveis de energia que a molécula de metano apresenta, a banda vibracional centrada em 7,66 μm é a mais importante na absorção da radiação de onda longa (Brasseur e Solomon, 1984). Wang et al. (1976) foram os primeiros a avaliar a importância de vários gases traço para o efeito estufa. A partir de então, inúmeros trabalhos discutem a participação dos gases radiativamente ativos no balanço da radiação Terra-atmosfera, tais como Lacis et al. (1981); Donner e Ramanathan (1980); Ramanathan et al. (1985, 1987); Mitchell, (1989) e Levander (1990).

O aumento na concentração dos gases radiativamente ativos, com bandas de absorção na região da janela atmosférica, está entre os fatores que podem perturbar o balanço de radiação no sistema Terra-atmosfera. Estes são denominados de forçantes radiativos e dependem da concentração do gás, do comprimento de onda no qual ele absorve, da eficiência de absorção e da existência ou não de outros gases absorvendo na mesma banda, como é o caso do metano, que possui uma sobreposição com uma banda do N_2O. Para cada gás, o forçante radiativo pode ser avaliado considerando-se um incremento na sua concentração atmosférica e então, calcula-se o decréscimo causado na radiação de onda longa que deveria sair para o espaço. O excesso de energia fornecido pelo aprisionamento da radiação infravermelha aquece a superfície, os oceanos e a atmosfera, até que uma nova temperatura de equilíbrio seja atingida (Ramanathan et al., 1987; Shine et. al., 1990). Avaliações dos efeitos diretos do forçante utilizam modelos detalhados de tranferência radiativa, que simulam as variações de absorção e emissão dos vários gases, onde além dos efeitos na troposfera, também consideram alterações no equilíbrio radiativo na estratosfera (Ramanathan et al., 1985, 1987). Shine et al. (1990) calcularam a contribuição, por década, desde 1750 até 1990, dos clorofluorcarbonetos (CFCs), hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs), vapor d'água estratosférico, N_2O, CH_4 e CO_2 (Figura 2.8). Neste período o CO_2 contribuiu com aproximadamente 61%, o metano com 17%, e 6% devido ao vapord'água estratosférico. O N_2O contribuiu com 4% e os CFCs com 12%. Este resultado mostrou que, depois do CO_2, o metano é o principal gás do efeito estufa e que a contribuição do somatório dos outros gases é comparável à do CO_2.

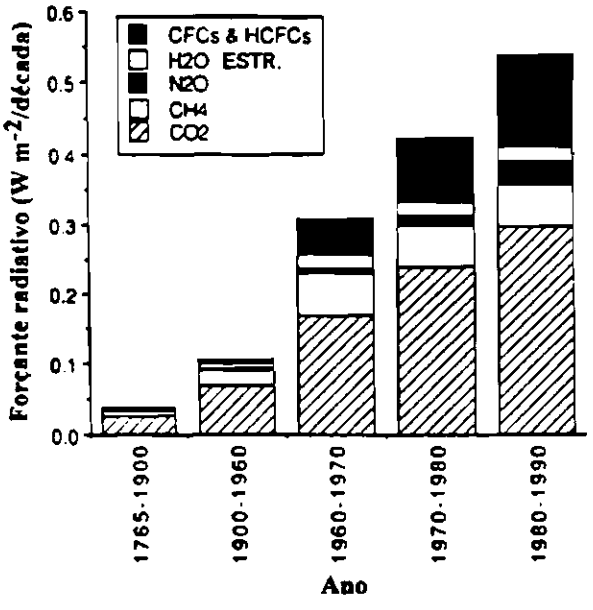


Fig. 2.8 - Contribuição, por décadas, para o forçante radiativo devido ao aumento na concentração dos gases do efeito estufa, no período de 1765 a 1990.
FONTE: Shine et al. (1990), p. 55.

A partir do forçante obtido para cada gás, pode-se também calcular o forçante relativo ao CO_2 em função de um acréscimo na concentração. Os cálculos realizados por Lelieveld et al. (1993) resultaram em um forçante relativo, por molécula, igual a 26, isto é, cada molécula de metano adicionada na atmosfera tem um efeito 26 vezes maior que a adição de uma molécula de CO_2.

Estudos recentes têm trabalhado com um índice que possa comparar a contribuição temporal dos diferentes

gases do efeito estufa ao aquecimento global, uma vez que os forçantes radiativos não levam em conta as possíveis contribuições devido aos diferentes tempos de residência dos gases. Este índice, denominado de potencial de aquecimento global (" Global Warming Potential - GWP"), é definido como a razão entre as integrais no tempo do forçante climático devido à introdução de 1 kg do gás traço, em relação à introdução de 1 kg de CO_2. Lelieveld et al. (1993) calcularam o GWP para o metano, considerando um período de 20 anos de integração, e obtiveram um valor igual a 26,9 (mol de CH_4/mol de CO_2), enquanto que Shine et al. (1990) obtiveram 22,9 (mol de CH_4/mol de CO_2), os quais incluem os efeitos indiretos devidos à produção de ozônio na troposfera e de vapor d'água na estratosfera. As diferenças entre estes resultados e outros anteriormente publicados (veja-se Lashof e Ahuja, 1990; Rodhe, 1990; Levander, 1990) devem-se ao fato que a oxidação do metano ao seu produto final (CO_2 no ciclo do carbono) envolve ciclos catalíticos e de realimentação de difícil avaliação nos modelos utilizados. Incertezas no tempo de vida do CO_2 e os diferentes tempo de vida adotados pelos vários autores também resultam em diferenças quando da integração no cálculo do GWP.

Os principais efeitos indiretos da oxidação do metano no efeito estufa estão relacionados à produção de vapor d'água na estratosfera e à produção de ozônio na troposfera. Lelieveld et al. (1993) avaliaram esta contribuição em apenas 5%, e enfatizaram que melhores estimativas para esta contribuição serão obtidas com a utilização de modelos tri-dimensionais envolvendo química e transporte, pois os resultados dependem consideravelmente da latitude e da estação do ano.

CAPÍTULO 3

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

3.1 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A cromatografia gasosa foi empregada pela primeira vez por Ramsay em 1905, para separar misturas de gases e vapores. Utilizada inicialmente no estudo da poluição urbana, esta técnica passou também a ser aprimorada para análise de amostras de ar limpo, que refletissem as condições da atmosfera em maior escala. Esta técnica apresenta precisão, sensibilidade e linearidade, fatores de importância quando estão envolvidas quantidades traço de certas substâncias, como ocorre no estudo da química atmosférica. Sua eficiência está estreitamente relacionada com o tipo e as características da coluna cromatográfica escolhida, das vazões e pureza dos gases utilizados e do sistema de detecção.

A cromatografia pode ser conceituada como um processo físico-químico de separação, no qual os constituintes da amostra são distribuidos entre duas fases, uma estacionária e a outra móvel (Ciola, 1985). A fase estacionária ocorre normalmente dentro de um tubo, denominado coluna cromatográfica, a qual é instalada no interior do cromatógrafo. A fase móvel é sempre fluida; quando o fluido é um gás, o processo é chamado de cromatografia gasosa e quando o fluido é um líquido o processo é designado cromatografia líquida.

A Figura 3.1 mostra um esquema dos componentes básicos do cromatógrafo o gás utilizado na análise do metano. Suas principais partes são: os reservatórios de gases, o forno, onde a temperatura é monitorada constantemente, as colunas cromatográficas, o detector e o integrador. O gás de arraste neste caso é o nitrogênio, enquanto que uma mistura de ar sintético, o hidrogênio e nitrogênio é utilizado para alimentar a chama do detector.

A amostra de gás a ser analisada é inserida na coluna e conduzida pelo gás de arraste, a uma velocidade constante. Ao passar através da coluna, as substâncias que a compõem começam a migrar entre as fases móvel e estacionária, de acordo com as suas propriedades físico-químicas. No término da coluna instala-se o detector que transmite um sinal proporcional à concentração de cada substância analisada. Dispositivos especiais mantêm a vazão da fase móvel com grande precisão.

Na análise de hidrocarbonetos utiliza-se um detector de ionização de chama (DIC). O detector consiste de um queimador de aço inoxidável, um eletrodo polarizador, um coletor e um eletrômetro em conjunto com um amplificador. O funcionamento do DIC baseia-se no fato de que na queima de hidrocarbonetos, na presença de ar, ocorre a liberação de íons. Estes são coletados e a corrente resultante é medida por um eletrômetro, que em seguida é amplificada e o sinal enviado a um integrador. Acoplado ao cromatógrafo, o integrador tem por tarefa executar toda a análise estatística dos cromatogramas, calculando o tempo de retenção de cada espécie química, a área e a altura dos picos. O DIC é um detector bastante sensível a compostos

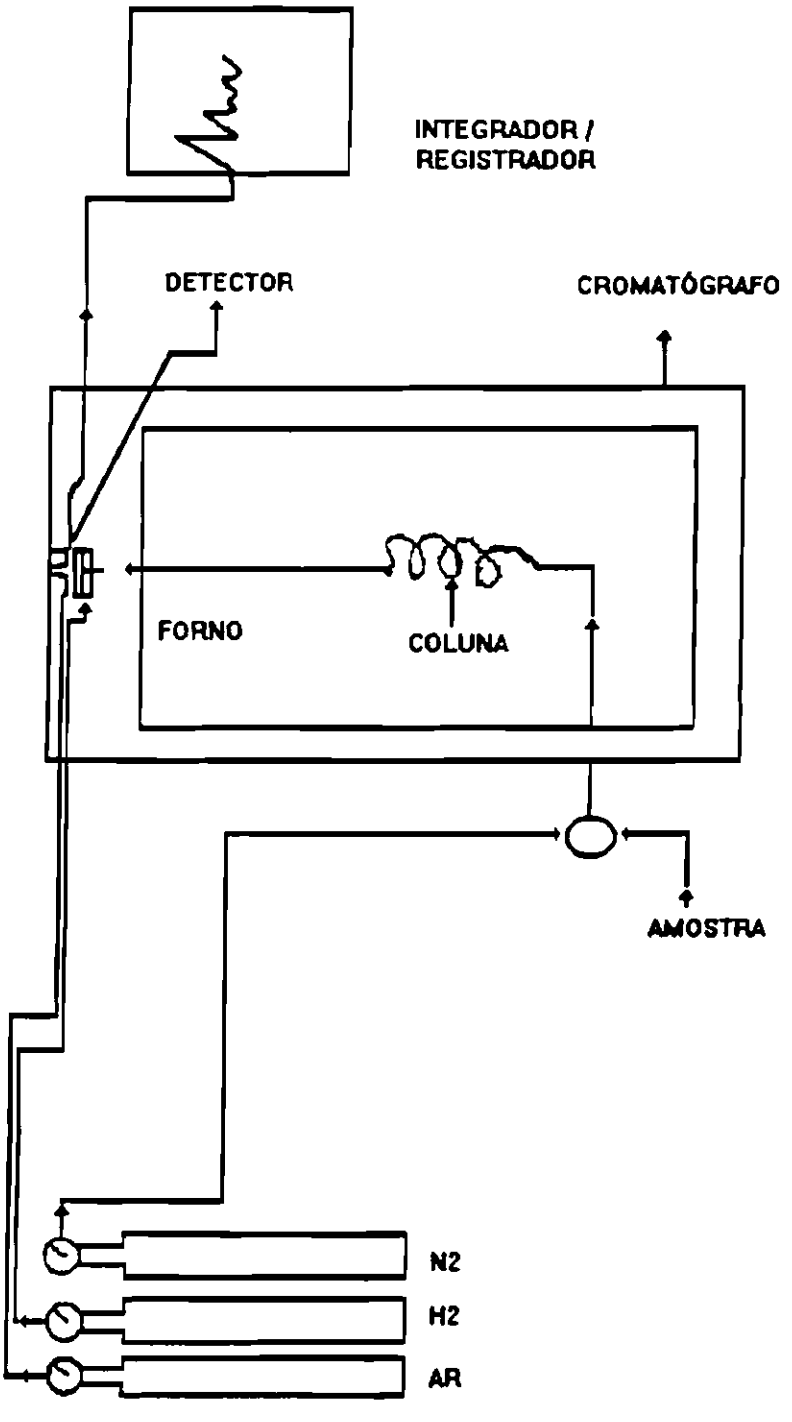


Fig. 3.1 - Esquema dos componentes básicos de um cromatógrafo a gás.

orgânicos. Sua corrente de fundo é da ordem de 10^{-13} a 10^{-14} A, enquanto que durante uma análise a corrente pode crescer até valores de 10^{-5} A. A sensibilidade é dependente da pureza dos gases utilizados (H_2, N_2 e ar). Impurezas no sistema tendem a aumentar a corrente de fundo e podem ocasionar o aparecimento de picos fantasmas.

3.2 - OTIMIZAÇÃO PARA ANÁLISE DE METANO ATMOSFÉRICO

No início de 1992, instalou-se no laboratório de ozônio do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em São José dos Campos, um cromatógrafo a gás comercial da marca Shimadzu, modelo GC-14A. O objetivo foi obter a concentração de metano em amostras de ar, com precisão compatível com os laboratórios internacionais, tais como os obtidos por Steele et al. (1987) e Greenberg et al. (1992).

Para analisar o metano atmosférico em concentrações de metano da ordem de partes por bilhão em volume com precisão superior a 1%, fez-se necessária a otimização do aparelho. Esta envolveu a instalação de um sistema de injeção, controle de direção de fluxo e de colunas cromatográficas. O sistema de injeção e controle de direção de fluxo está montado externamente ao cromatógrafo e é composto por duas válvulas, uma delas acionadas eletronicamente. Estas, por sua vez estão conectadas a um "loop" de 2,2 ml, utilizado para medir a quantidade de gás e armazenar o volume de gás a ser analisado. A primeira válvula possui quatro vias e é utilizada para a injeção de amostras no "loop", com entradas diferenciadas para a amostra e para o gás padrão. A segunda válvula (dez vias) é acionada eletronicamente e apresenta duas posições possíveis, como ilustram os diagramas da Figura 3.2. Na posição "carregar" (Fig. 3.2(a)) o "loop" é preenchido, seja com o gás de calibração ou com a amostra, enquanto

o gás de arraste percorre a coluna (1), em contra-fluxo, quando CO_2 e outros hidrocarbonetos retidos nesta coluna são retirados e expurgados pela saída F_1. Devido aos divisores de fluxo T_1 e T_2, o gás de arraste passa também pela coluna (2) e pelo detector (DIC). Na posição de injeção (Fig. 3.2 (b)), o gás de arraste carrega a amostra que está no "loop" através das duas colunas e finalmente para o detector. Além de servir para a remoção dos gases retidos na coluna (1), a saída F_1, junto com a saída F_2 e o restritor (R) são utilizados para estabelecer o balanço de pressão em todo o sistema.

No interior no forno do cromatógrafo instalaram-se duas colunas cromatográficas de aço inoxidável, com 1/8 de polegada de diâmetro. A primeira coluna de 2,5 m, preenchida com sílica gel minimiza o tempo total de cada análise pela retenção do vapor d'água, do CO_2 e dos hidrocarbonetos mais pesados. A segunda é uma coluna empacotada com peneira molecular 5A, de 3,0 m de comprimento, responsável pelo processo de separação cromatográfica dos gases da amostra. O tempo de retenção é de aproximadamente 2,2 minutos para a primeira e 1,8 minutos para a segunda coluna, resultando em um tempo total de retenção nas colunas de cerca de 4 minutos.

Como a resposta do equipamento nas análises dependem das temperaturas (forno e detector) e das vazões adotadas, realizaram-se vários testes para determinar as condições ótimas de operação. Este procedimento mostrou que a melhor resposta é obtida quando a temperatura do forno é estabilizada a 100 °C e do detector a 120 °C. As vazões que produzem a maior eficiência são de 60 ml/min para o gás de arraste (N_2), 500 ml/min para o ar sintético e 40 ml/min para o H_2. Todos os gases utilizados possuem pureza igual ou maior que 99,99%. Oliveira et al. (1993), realizaram

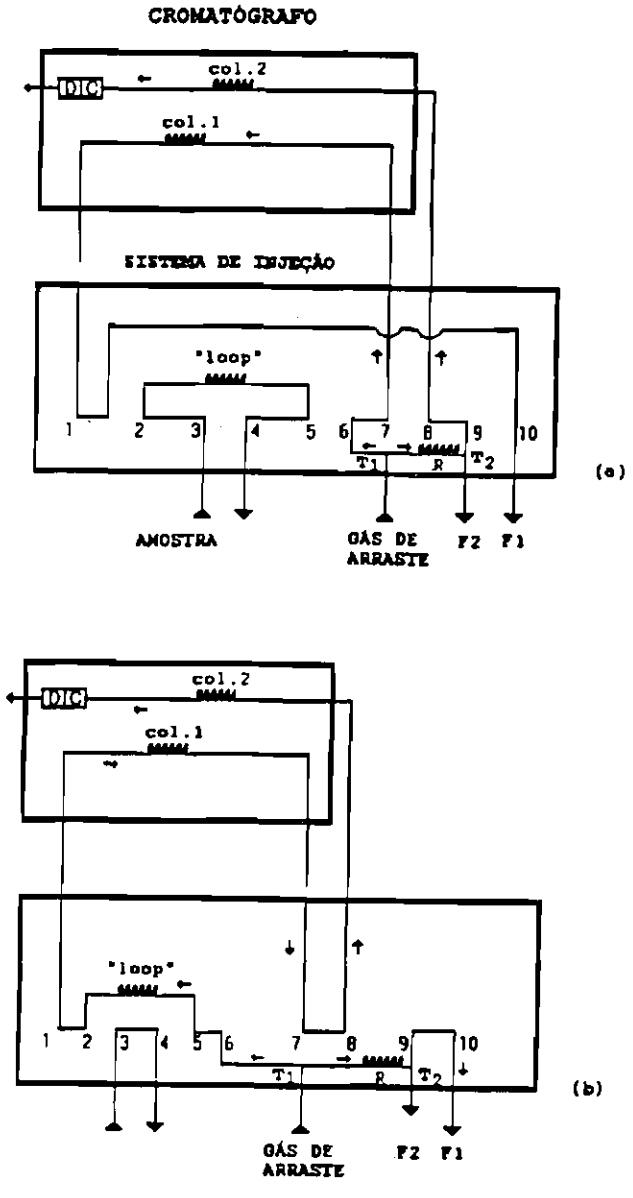


Fig. 3.2 - Esquema das ligações entre o sistema de injeção e o cromatógrafo nas posições (a) carregar, e (b) injeção da amostra.

testes para determinar a precisão e linearidade das respostas deste sistema na faixa de concentração próxima dos valores usualmente medidas e mostraram que o sistema reproduz os valores com precisão de 0,66%.

A análise de uma amostra, seja de uma coleta ou do gás de calibração leva cerca de 8 minutos, da injeção até a saída do cromatograma, que é monitorado através da tela do microprocessador-integrador conectado ao cromatógrafo.

Os passos executados durante uma análise cromatográfica podem ser resumidos na seguinte seqüência temporal:

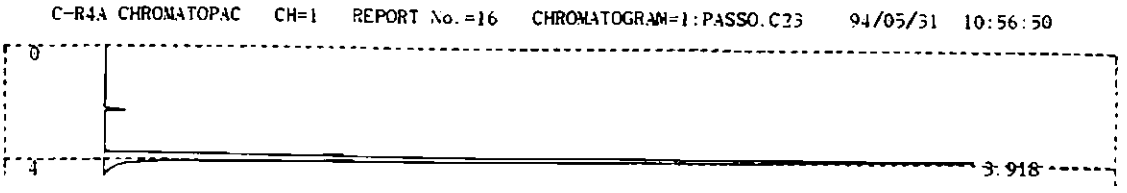
Tempo: 0,0 minutos: válvula de dez vias na posição "carregar", de modo a carregar o "loop" com a amostra. Na coluna 1 o gás de arraste passa em contra-fluxo.

Tempo: 3,0 minutos: após a equalização da pressão da amostra injetada com a pressão atmosférica, a válvula de dez vias passa para a posição "injetar", quando o gás de arraste carrega o volume de gás contido no "loop" para as colunas.

Tempo: 5,2 minutos: após o volume de gás da amostra passar pela coluna 1, a válvula retorna para a posição "carregar", a amostra passa através da coluna 2, onde ocorre a separação do metano, e é detectado pelo DIC.

Tempo 7,7 minutos: fim da análise, com a saída dos resultados no cromatograma.

A Figura 3.3 apresenta o cromatograma da análise realizada em 31/05/1994, onde o maior pico corresponde ao metano.



** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2	3.918	16155	1722		1	9821.6054	METHANE
		TOTAL	16155	1722			9821.6054	

Fig. 3.3 - Cromatograma de uma amostra coletada em 31/05/94. O maior pico representa o metano.

Todas as amostras de ar atmosférico, tanto em aeronave, como próximos à superfície são coletadas em cilindros de aço inoxidável de 0,8 litros, eletropolidos internamente, para impedir a aderência ou reações químicas dos gases da amostra com as paredes do cilindro (Kirchhoff et al., 1989). Antes de serem enviados aos locais de coleta, realiza-se vácuo nos cilindros para retirada de qualquer resíduo da amostra anterior. No momento da nova coleta, os dutos de conexão são purgados através de uma bomba portátil e o ar pressurizado no cilindro. Esta pressurização tem a função de permitir a injeção desta no sistema de análise do metano, como também em outros cromatógrafos.

Nas calibrações foram utilizados três padrões secundários, com as seguintes designações e concentrações: #320: (1736 ± 12) ppbv; #148: (1734 ± 15) ppbv; #Mass: (1674 ± 13) ppbv e um padrão primário, recebido da National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), #NOAA: (1790 ± 13) ppbv. Estes padrões são freqüentemente intercalibrados e sua estabilidade avaliada periodicamente.

A otimização do sistema de análise, a partir de um cromatógrafo comercial permite obter as concentrações de metano com uma precisão de 0,7%, em amostras de ar atmosférico, dentro dos limites normais dos laboratórios internacionais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho foram escolhidos locais que podem fornecer informações quanto ao comportamento do CH_4 atmosférico relacionados aos objetivos propostos. Para estudar o comportamento da concentração do metano na superfície foram escolhidas as localidades de Natal (RN) e Cuiabá (MT). Além disto, valendo-se das coletas realizadas em Cuiabá e Porto Nacional (TO) durante o experimento TRACE-A, pôde-se estudar os efeitos de queimadas no perfil de concentração de metano na baixa troposfera (1-4 km). Finalmente selecionou-se uma lagoa localizada próxima à Base de Estudos da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul no Pantanal para realização do estudo sobre fluxos de metano.

4.1 - OS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Na Figura 4.1 apresenta-se um mapa do Brasil, com os locais de coleta de amostras de ar na superfície (Natal e Cuiabá), os locais onde foram obtidos os perfis verticais (Cuiabá e Porto Nacional), e a Base de Estudos do Pantanal.

a) Natal-RN (5,9°S, 35°W) (INPE-Natal), localiza-se no litoral do Nordeste. Recebe constantemente massas de ar vindas do Oceano Atlântico e portanto, livres das influências antropogênicas, como as queimadas do cerrado e a poluição urbana. Deve-se notar que análises de CO de amostras coletadas nesta estação são realizadas desde 1987. Devido às baixas concentrações encontradas, esta localidade tornou-se uma referência no estudo dos gases-

traço, principalmente O_3, CO e N_2O (Kirchhoff et al., 1989; Kirchhoff e Rasmussen, 1990; Kirchhoff e Marinho, 1989).

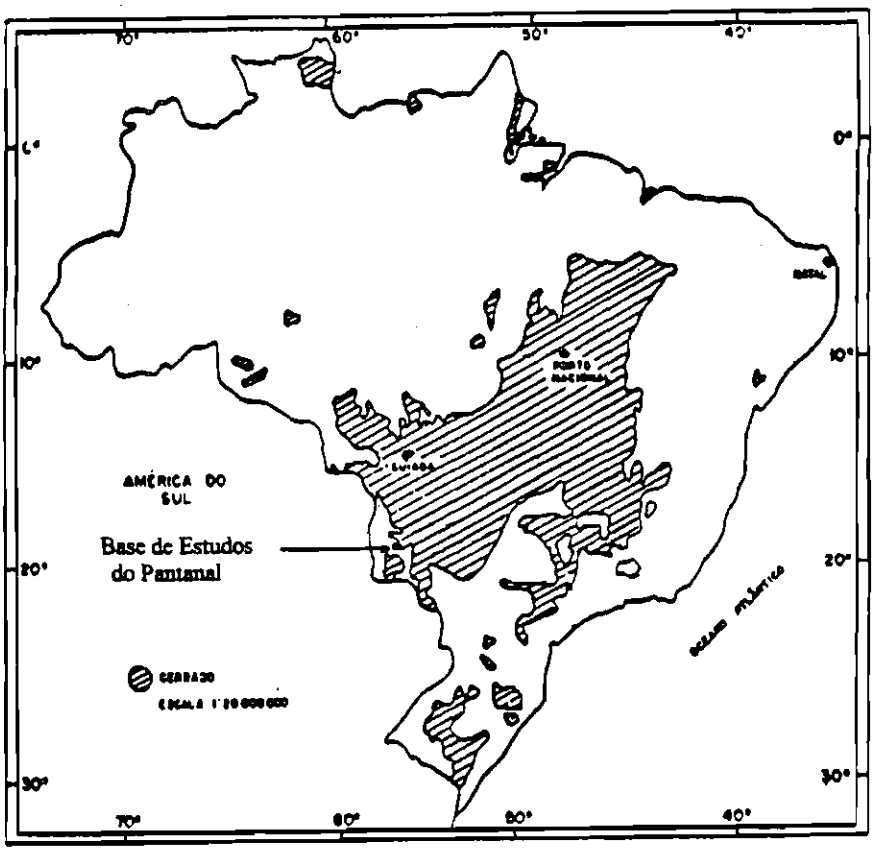


Fig. 4.1 - Mapa do Brasil mostrando os locais de coleta de amostras de ar na superfície (Natal e Cuiabá), locais onde foram obtidos os perfis (Cuiabá e Porto Nacional) e a Base de Estudos do Pantanal.

b) Cuiabá-MT (16°S, 58°W) (INPE-Cuiabá) situa-se no centro geográfico do continente Sul Americano, na região de cerrado. As massas de ar que atravessam esta região podem receber contribuições das queimadas que ocorrem tanto na região do cerrado, como na região de floresta. Além destas possíveis fontes de metano, pode ainda receber alguma contribuição da região do Pantanal Matogrossense situada a sudoeste. Amostras de ar coletadas em Cuiabá são analisadas

desde 1987 para determinação da concentração de CO (Kirchhoff et al.; 1989 Kirchhoff e Rasmussen, 1990).

c) Porto Nacional-TO (10,8°S, 48,4°W), localiza-se na região de cerrado, ao norte de Brasília, onde predomina a criação de gado e agricultura de subsistência.

d) Base de Estudos do Pantanal, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (19,5°S; 57°W) localizada às margens do rio Miranda e inserida no que se denomina de Pantanal do Miranda.

4.2 - COMPARAÇÃO OCEANO-CONTINENTE

As amostragens de ar para análise de CO nas localidades de Natal e Cuiabá foram iniciadas em 1987 (Kirchhoff e Marinho, 1989), com a coleta de 2 a 3 amostras semanais, entre 11 e 13 horas locais, próximos a superfície. Estas amostras são enviadas ao laboratório de São José dos Campos em cilindros especiais, através de um sistema de mala postal. A partir de 1993 iniciaram-se também as análises de CH_4, por interesse deste trabalho.

As Figuras 4.2(a) e 4.2(b) apresentam os dados das análises cromatográficas para Natal e Cuiabá, respectivamente, durante os anos de 1993 e 1994. Como mencionado anteriormente, o sistema de análise permite obter concentrações com um desvio padrão igual ou menor que 0,7%, de modo que as variações observadas refletem a variabilidade da concentração de metano no local de amostragem. Como o número de cilindros amostradores é limitado, ocorrem lacunas na seqüência de dados quando se realizam outros experimentos de campo. A média aritmética da série temporal é bem maior para Cuiabá (1993: 1769 ± 75 ppbv, 1994: 1763 ± 77 ppbv) do que para Natal (1993: 1675 ±

28 ppbv e 1994:1682 ± 29 ppbv). Este é um resultado, já esperado, qualitativamente, uma vez que na área continental há um número bem maior de fontes que na área do litoral (Natal).

Observa-se que as médias anuais encontradas para Natal apresentam uma dispersão menor que as obtidas para Cuiabá (Fig. 4.2(b)), com 28 ppbv e 29 ppbv em 1993 e 1994, respectivamente, comparados com 75 ppbv e 77 ppbv em Cuiabá. Mais uma vez a maior variabilidade parece ser uma conseqüência da proximidade de fontes. Na escala da figura, uma possível variação sazonal sistemática não parece evidente. Esta questão será examinada detalhadamente mais adiante.

A partir das concentrações individuais, calcularam-se para as duas estações, as médias mensais (as barras verticais correspondem aos desvios padrões das médias) e, a seguir a média móvel de três meses, como mostra a Figura 4.3. Este procedimento visa suavizar as variações observadas nos dados de cada estação, especialmente para o caso de Cuiabá. As médias móveis obtidas para Cuiabá agora parecem mostrar uma variação sazonal, com máximos ocorrendo na primavera. Porém, como já observado os desvios das médias mensais são muito altos.

As estações de superfície pertencentes à rede de coletas da "National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)" têm como principal característica obter as concentrações de metano numa escala global. A maioria destas estações têm características marítimas e remotas. Comparam-se, a seguir, os dados de Natal com as estações NOAA localizadas nas ilhas Mauna Loa ((19°N, 155°W), Samoa Americana (14°S, 170°W), e Ascensão (8°S, 14°W), para o período de 1983 a 1992 (Dlugokencki et al., 1994b). Nestas estações, para as quais existem dados para

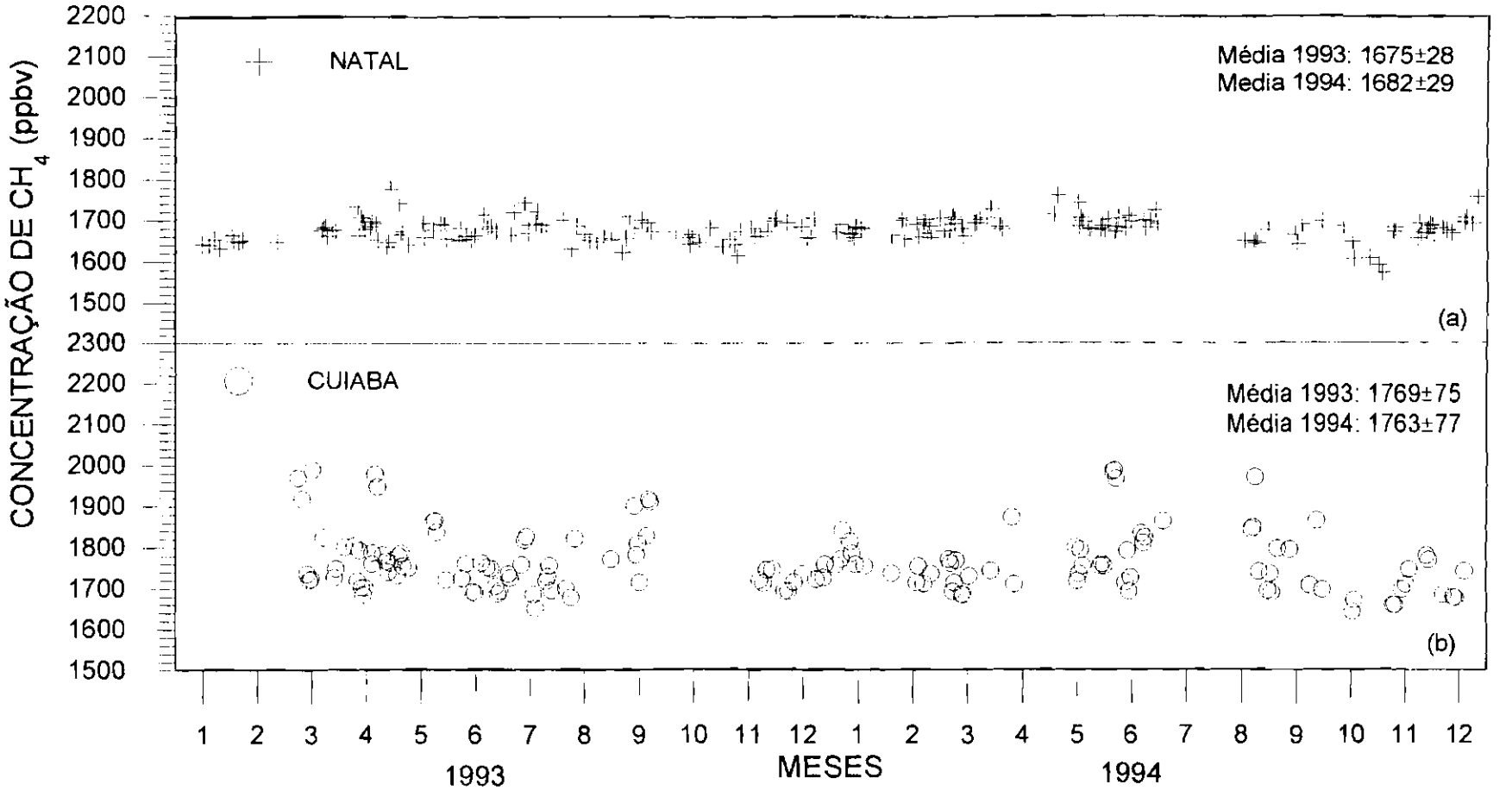


Fig 4.2 - Concentração de metano obtida a partir da análise cromatográfica de amostras coletadas próximas a superfície em (a) Natal (6°S) e (b) Cuiabá (16° S) de janeiro de 1993 a dezembro de 1994.

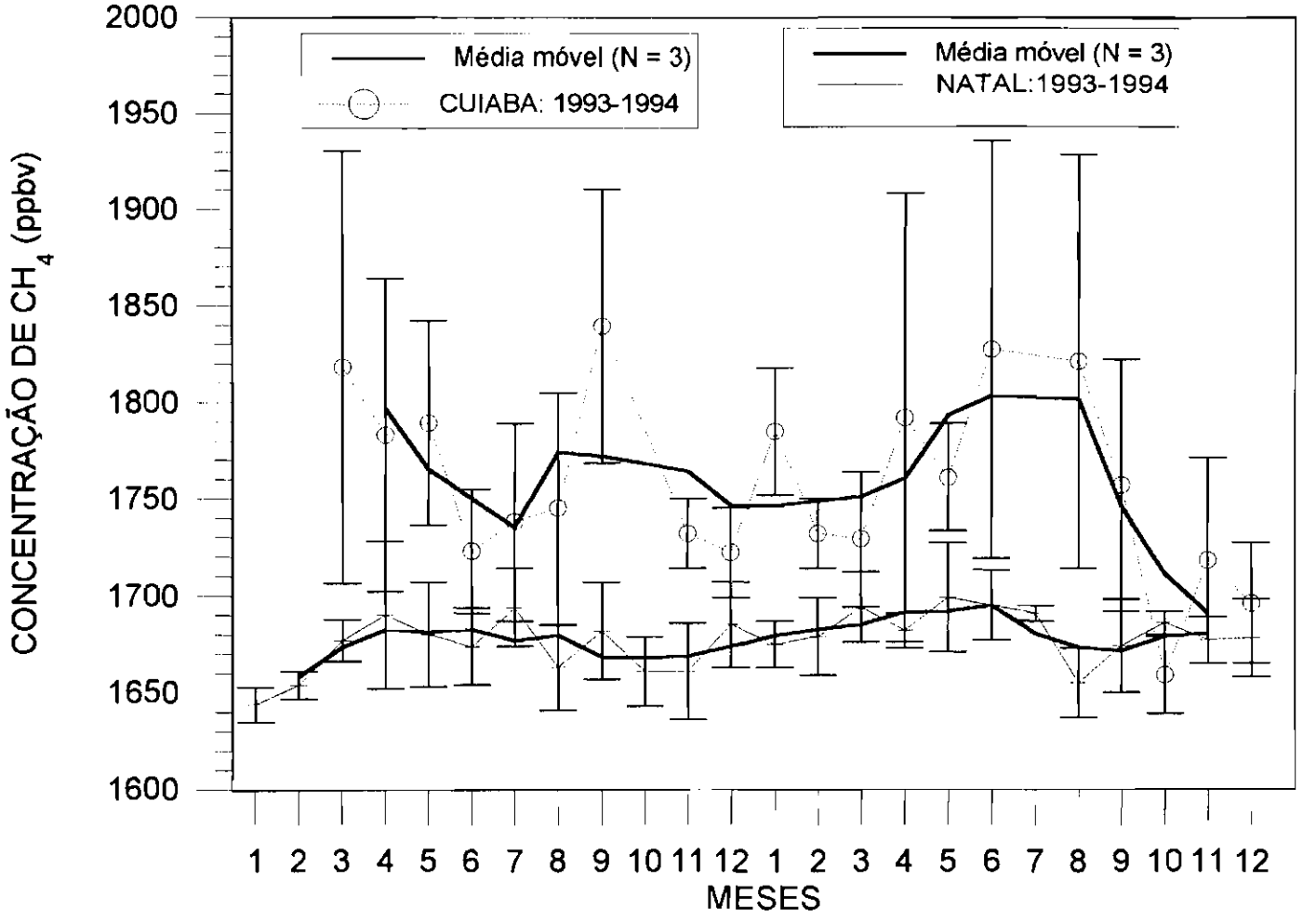


Fig 4.3 - Médias mensais da concentração de metano e as médias móveis para Cuiabá Natal, para os anos de 1993 e 1994.

dez anos, as variações sazonais e de longo prazo são evidentes. As estações Mauna Loa e Samoa estão localizadas no oceano Pacífico, enquanto a ilha de Ascensão situa-se no Atlântico. As estações localizadas no Hemisfério Sul apresentam variações sazonais, com máximos nos meses de setembro/outubro, e mínimos nos meses de fevereiro/março. As concentrações observadas em Mauna Loa no Hemisfério Norte apresentam um comportamento inverso àquele observado no Hemisfério Sul, como é esperado.

Na Figura 4.4 apresentam-se as médias mensais das concentrações de metano para Natal, que é uma localidade representativa das condições existentes em regiões livres de fontes locais, para os anos de 1993 e 1994 e as médias das três estações da rede NOAA, para os anos de 1983 a 1992. Os dados de Natal apresentam maior variabilidade, embora suas médias mensais sejam compatíveis com as observadas na ilha Ascensão. As estações equatoriais (i.e, Natal e Ilha Ascensão) podem sofrer a influência do transporte de metano do Hemisfério Norte para o Hemisfério Sul. Este transporte tende a cancelar o mínimo nas variações sazonais das concentrações durante o verão austral (Dlugokencky et al., 1994a).

Podem-se estudar as séries temporais da concentração de metano como compostas de três partes principais. Uma primeira componente deve-se à variação sazonal da concentração, uma segunda componente devido a tendência de longo período e uma terceira, relacionada com pequenas variações de curto período (ruído). A fim de tornar mais evidentes as variações sazonais, tanto nas estações da rede NOAA como em Natal e Cuiabá, determinou-se o metano residual, retirando-se das séries a componente de longo período. Este é determinado pela diferença entre as concentrações médias mensais e o valor obtido a partir de

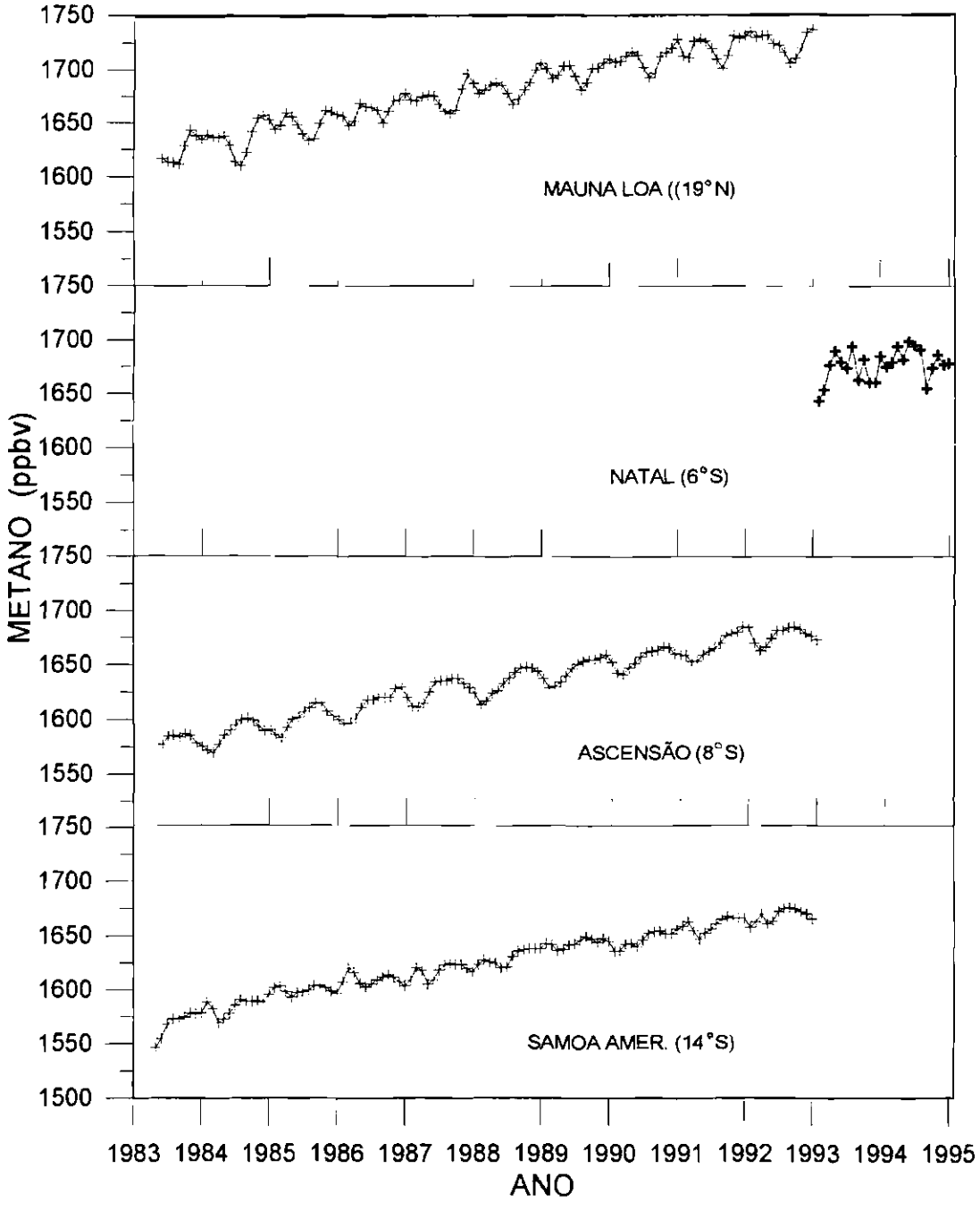


Fig. 4.4 - Médias mensais das concentrações de metano obtidas para as ilhas Mauna Loa, Ascensão e Samoa Americana, de 1983 a 1992, e para Natal de 1993 a 1994.

uma reta de ajuste das médias anuais, de modo a anular a taxa de crescimento e sobre estes valores calcula-se médias para os mesmos meses dos vários anos de modo a obter-se um único ciclo anual. As taxas são de 11,5 ppbv/ano, 10,9 ppbv/ano e 10.7 ppbv/ano, para Mauna Loa, Ascensão e Samoa, respectivamente. Os resíduos assim calculados são mostrados na Figura 4.5, que mostra as médias mensais para as estações da NOAA (10 anos), Natal e Cuiabá (2 anos). Notar que as amplitudes são muito pequenas, apenas da ordem de 1% da concentração nominal. Para Ascensão os valores mostram um mínimo em fevereiro e máximos nos meses de primavera. Em Samoa o mínimo ocorre em março e a existência de dois máximos no ano, como observado nos dados de Mauna Loa, embora em meses diferentes. Observa-se ainda que em Samoa o máximo relativo ocorre em fevereiro, além de um outro menor em agosto. Para Natal, a variação sazonal parece acompanhar aproximadamente o padrão sazonal das médias para a ilha Ascensão, localizada numa latitude muito próxima, como se poderia esperar. Para Cuiabá, os resíduos obtidos mostram-se ainda bastante dispersos e seu perfil não se ajusta com os anteriores, talvez por ser uma estação continental, localizada muito próxima de várias fontes de metano. Com certeza os resíduos calculados para Natal e Cuiabá com "apenas" dois anos de série temporal, não podem oferecer o mesmo nível de confiança que aquele para séries mais longas.

Em termos de variação latitudinal, as médias anuais de Natal estão de acordo com os valores esperados para sua latitude. Este fato pode ser observado na Figura 4.6, onde se apresenta a variação da concentração de metano em função da latitude para 19 estações da rede da NOAA (Dlugokencky et al., 1994a), no ano de 1993. É interessante notar que destas estações, apenas duas são

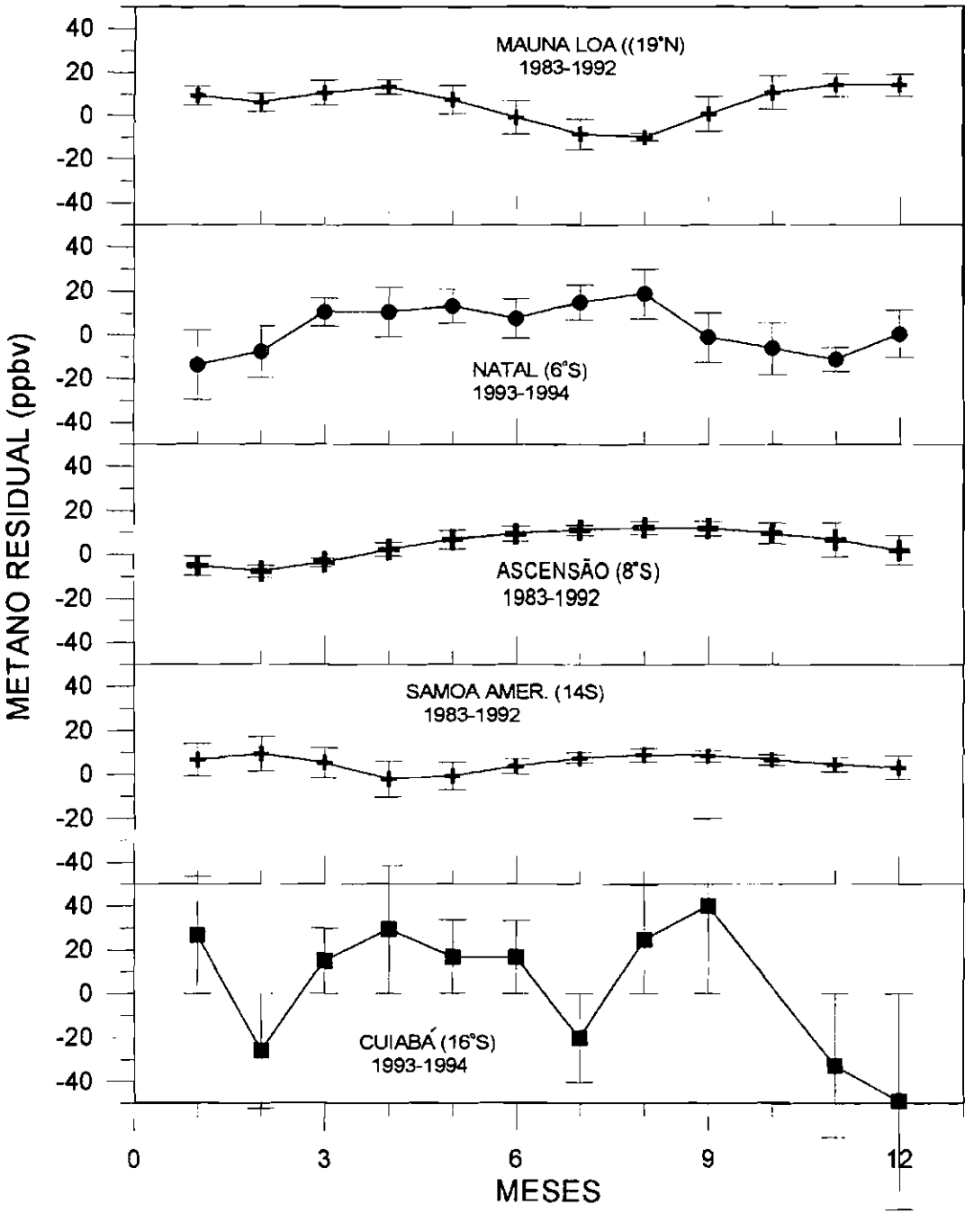


Figura 4.5 - Médias mensais do metano residual, para os dados das estações de coleta da NOAA: Mauna Loa, Ascensão e Samoa Americana (dez anos), para Natal e Cuiabá (dois anos).

continentais: South Pole (89°S) (Antártica) e Qinghay Province (36°N) (China), esta última instalada em 1991. Isto evidencia que se sabe muito mais sobre estações marítimas do que sobre as continentais. A Figura 4.6 destaca o gradiente de concentração do metano, crescente com a latitude no Hemisfério Norte. No Hemisfério Sul, a concentração é praticamente constante, embora existam poucas estações de monitoramento. Mostra-se também as concentrações anuais em Natal e Cuiabá para os anos de 1993 e 1994. Natal apresenta as médias (1993: 1675 ppbv, 1994: 1682 ppbv) comparáveis àquelas observadas nas estações da rede NOAA (1675 ppbv para Ascensão). Notar que as médias para Cuiabá são muito superiores (1993: 1769 ppbv, 1994: 1763 ppbv), provavelmente porque Cuiabá está situada no centro do continente e muito próxima de fontes locais importantes. Algumas destas podem ser: a criação de gado, a queima de biomassa, que ocorre principalmente na época seca (agosto e setembro) e o aumento das áreas alagadas na região do Pantanal, durante a estação chuvosa (de janeiro a março). A variabilidade espacial destas fontes, e a circulação atmosférica local podem produzir grande variabilidade e possivelmente as altas concentrações observadas.

Em resumo, avaliou-se pela primeira vez o comportamento da concentração de metano próximo à superfície, durante dois anos consecutivos, em duas localidades no Brasil: Natal (RN) e Cuiabá (MT). Os resultados mostram diferentes comportamentos entre as duas. As médias para Natal (1993: 1675 ± 28 ppbv, 1994: 1682 ± 29 ppbv) situada no litoral do Nordeste, são semelhantes aos observados em regiões de ar limpo com representatividade latitudinal. Cuiabá apresenta valores de concentração e desvios bem maiores que os observados na rede NOAA. Comparação entre os dados das estações brasileiras e às da

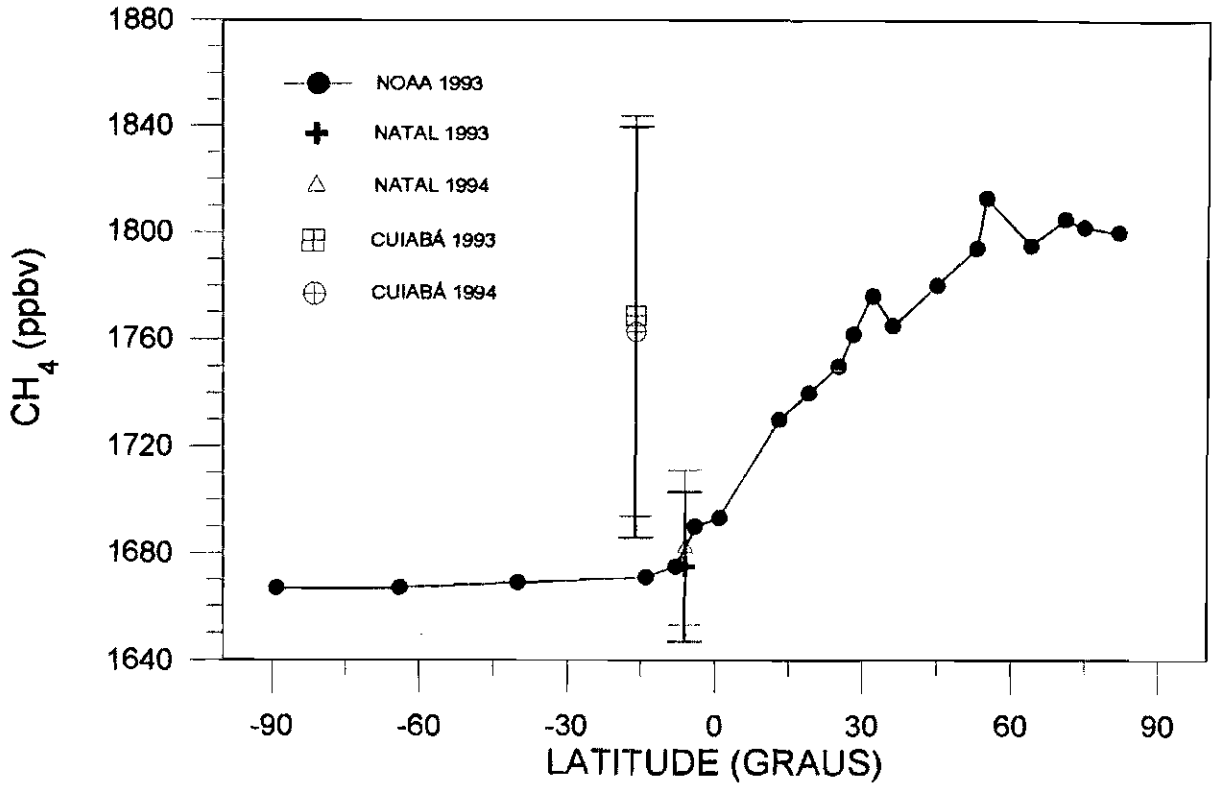


Fig. 4.6 - Variação da concentração de metano com a latitude obtida a partir das estações de coleta da rede NOAA e as concentrações obtidas para Natal e Cuiabá, para os anos de 1993 e 1994.

NOAA mostraram que, embora exista uma dispersão nos dados de Natal, o padrão de variação sazonal parece concordar com o observado para Ascensão, uma estação marítima. No entanto, os dados para Cuiabá, não se parecem relacionar com nenhuma das estações do Hemisfério Sul. Este comportamento pode estar relacionado à sua proximidade de várias fontes locais de metano (criação de gado, queimada de biomassa).

4.3 - PERFIS DE METANO NO CERRADO : EFEITO DE QUEIMADAS

O fogo tem sido utilizado como uma forma de limpeza da mata desde a época colonial. No cerrado este método parece que se tornou sistemático, e cresceu com a chegada de um número maior de fazendeiros à região (Kirchhoff e Marinho, 1994). Como mencionado anteriormente, a queima de biomassa emite vários gases, entre eles o metano. Essa produção de metano e de outros hidrocarbonetos é maior durante a fase de brasa ("smoldering"), enquanto que mais CO_2 é produzido na fase de chama ("flaming"). A combustão em florestas possui uma baixa eficiência, com a fase de brasa podendo chegar a dias, de modo que a emissão do metano tende a ser alta (Crutzen e Andreae, 1990; Hao e Ward, 1993).

O efeito das queimadas no perfil de metano na baixa troposfera foi estudado a partir da realização de duas campanhas ocorridas em 1992. Estes experimentos compreenderam a parte brasileira do TRACE-A (Transport and Atmospheric Chemistry near Equator-A). O objetivo deste foi estudar a contribuição das queimadas que ocorrem na região do cerrado brasileiro e África tropical, na formação de uma região de alta concentração de ozônio na baixa troposfera, localizada sobre o Atlântico Sul (Kirchhoff et al., 1992). Fishman et al. (1990) identificaram esta

"mancha" de ozônio a partir da análise de dados de satélite e ozoniossondagens, e seu aparecimento coincide com a época das queimadas. O experimento compreendeu duas etapas: a primeira em abril, durante a época das chuvas, e a segunda em setembro, durante a época seca, quando o número de queimadas é maior. Durante as duas fases foram feitos perfis usando aeronave, principalmente em Cuiabá e Porto Nacional (Kirchhoff et al., 1992). O objetivo era obter informações sobre os gases emitidos pelas queimadas e a formação de ozônio na baixa troposfera do cerrado brasileiro.

Nas duas campanhas obtiveram-se perfis entre 3.000 e 12.000 pés de altitude (0,9-3,7 km), com 6 a 7 níveis de altitude, aproximadamente ao meio dia local. Utilizou-se uma aeronave Bandeirante equipada com monitores contínuos de ozônio e gás carbônico. Além disto, um sistema de tubos conectados a uma bomba de ar permite a coleta de amostras de ar em cilindros de aço inoxidável em cada nível, amostras estas que foram analisadas posteriormente no laboratório.

Os resultados das análises cromatográficas para os dois períodos são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8. As concentrações médias de metano em cada patamar, para os perfis medidos durante a época chuvosa em Cuiabá (3 perfis) e Porto Nacional (3 perfis) são apresentados na Figura 4.7. As barras horizontais correspondem a um desvio padrão da média. Cuiabá localiza-se próximo à região do Pantanal (cerca de 100 km), uma região que está alagada em abril, constituindo-se numa fonte potencial de metano. No entanto, as concentrações (valor médio: 1665 ± 14 ppbv) obtidas nas várias altitudes são estatisticamente iguais às observadas em Porto Nacional (1660 ± 11 ppbv), que se situa distante do Pantanal.

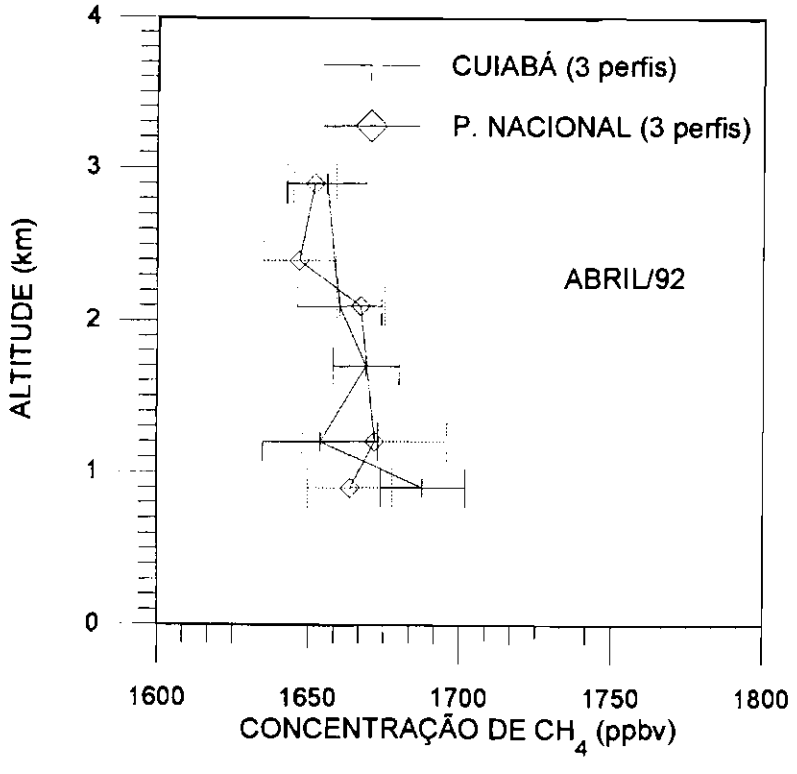


Fig. 4.7 - Perfil da concentração média de metano em Cuiabá e Porto Nacional em abril de 1992 (época chuvosa).

A Figura 4.8 traz as concentrações médias para cada patamar durante a época seca em Cuiabá (4 perfis) e Porto Nacional (25 perfis). Nesta estação do ano ocorrem queimadas periódicas no cerrado e na floresta, para desmatamento ou para limpeza dos terrenos (Kirchhoff e Rasmussen, 1990; Kirchhoff, 1992). Verifica-se um aumento das concentrações médias nas duas localidades, com os valores em Cuiabá (média: 1717 ± 15 ppbv) maiores que os de Porto Nacional (média: 1692 ± 9 ppbv). Este fato representa um aumento médio de metano na baixa troposfera de aproximadamente 3,1% em relação ao período das chuvas em

Cuiabá e 1,9% para Porto Nacional, evidenciando a influência das queimadas na produção de metano.

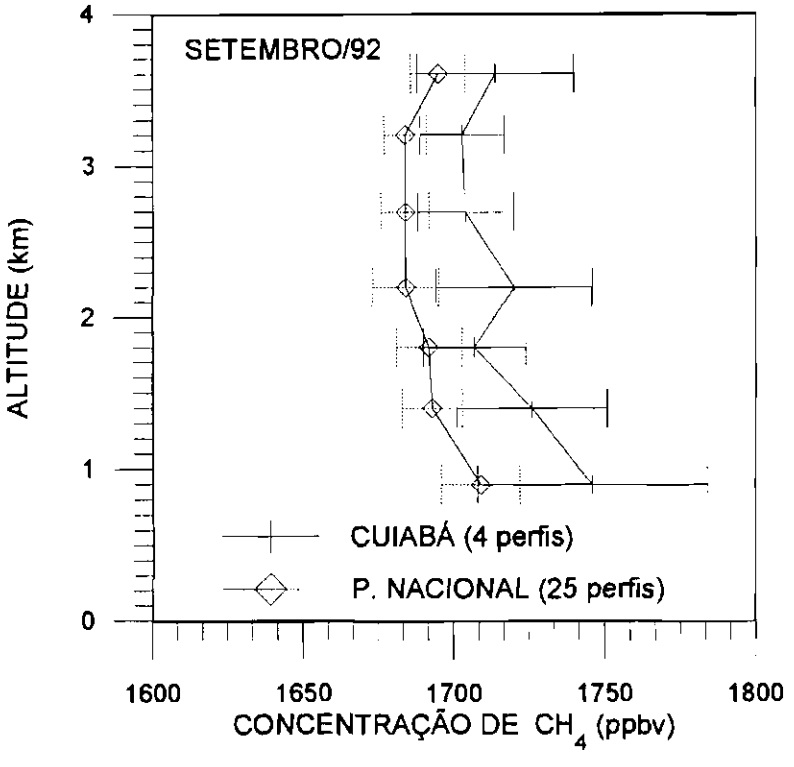


Fig. 4.8 - Perfil da concentração média de metano em Cuiabá e Porto Nacional em setembro de 1992 (época seca).

A maior parte das queimadas que aconteceram no mês de setembro de 1992 encontravam-se no chamado "cinturão de fogo". Este abrange os estados do Tocantins , sul dos estados de Mato Grosso e do Pará, e Rondônia como mostra a Figura 4.9. Esta apresenta a distribuição dos focos de queimada produzido no Brasil (total: 54.293 pontos) durante este período (Climanálise, 1992). A maior densidade de queimadas (14.000 pontos) foi registrada no Tocantins, seguido pelo Mato Grosso (13.000 pontos). Em menor proporção vêm Pará (8.000 pontos) e Maranhão (7.500 pontos). A ocorrência de chuvas, principalmente em Cuiabá

e Goiânia após o dia 10, permitiu a realização de somente 3 perfis. Com isto a maioria dos perfis foram obtidos em Porto Nacional(29), onde a precipitação em setembro foi muito pequena em comparação com a média climatológica (Kirchhoff e Alvalá, 1995).

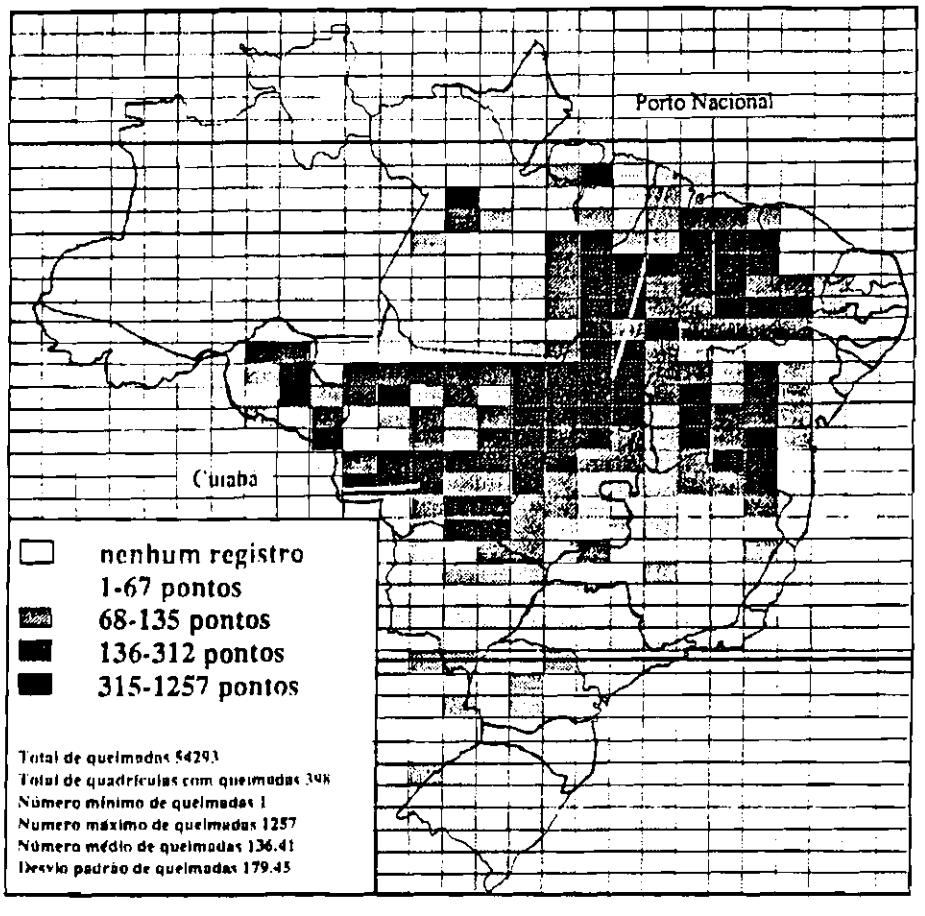


Fig. 4.9 - Mapa do Brasil mostrando a distribuição da densidade de queimadas que ocorreram em setembro de 1992.
FONTE: Climanálise (1992), p. 40.

Uma justificativa provável para encontrar maiores valores em Cuiabá que em Porto Nacional é a que segue: a circulação atmosférica para o mês de setembro (primavera), na região Centro-Oeste caracteriza-se por ventos predominantes de norte e leste. Isto pode ser observado na Figura 4.10, que representa a contribuição percentual das massas de ar que chegaram em Cuiabá no mês de setembro. As trajetórias foram determinadas a partir de análises meteorológicas (Harris, 1994), que incluiram imagens de satélites (GOES e METEOSAT) e radiosondagens. Os ventos de norte podem trazer massas de ar com metano pelas queimadas no sul do Pará, regiões de maior densidade florestal, onde o efeito de "smoldering" na produção de metano se sobrepõem ao "FLAMING".

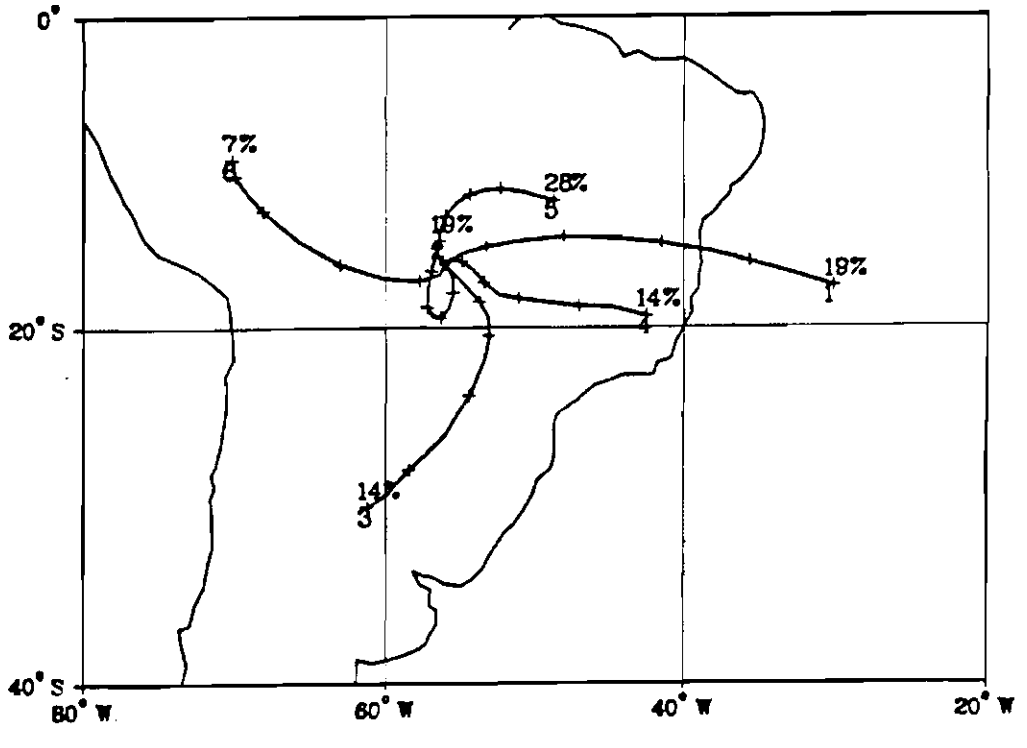


Figura 4.10 - Mapa mostrando as prováveis trajetórias das massas de ar que chegaram em Cuiabá, em setembro de 1992, à altura de 1,5 km.
FONTE: Harris, (1994)

Conclui-se que as queimadas na região do cerrado brasileiro são fontes de metano para a atmosfera, com um efeito maior nos perfis obtidos no estado de Mato Grosso, em relação às medidas realizadas em Porto Nacional (TO).

4.4 - FLUXOS DE METANO NO PANTANAL

4.4.1 - O EXPERIMENTO NO PANTANAL

O Pantanal Mato-grossense é uma extensa depressão localizada na bacia do alto Paraguai, com altitude variando entre 80 e 120 m acima do nível do mar. Sua área estimada em 139.110 km^2, está quase totalmente contida em território brasileiro, no sudoeste de Mato Grosso e noroeste do Mato Grosso do Sul. Os ciclos anuais de precipitação e a baixa topografia levam o Pantanal ao fenômeno das inundações com diferentes graus, intensidades e tipos.

O transporte de matéria orgânica e inorgânica pelos rios assume uma forma contínua e implica na própria formação do Pantanal como uma bacia sedimentar. Estes resíduos carregados constituem-se desde árvores inteiras até partículas finas, como areia. Durante as cheias, as águas espalham os sedimentos pelo Pantanal, o que contribui para a fertilidade do solo. As grandes quantidades de sedimentos depositadas nas margens dos rios formam diques naturais, além de contribuir para o levantamento gradual do leito (Carvalho, 1986). Este material orgânico depositado em lagoas durante as cheias, e mesmo no decorrer do ano fornece os nutrientes necessários para que bactérias metanogênicas produzam metano.

Para o estudo dos fluxos de metano foi escolhida uma lagoa situada a aproximadamente 300 m da Base de Estudos do Pantanal da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. A lagoa está localizada no sentido oposto ao de descarga do rio Miranda e, portanto, livre da contaminação sanitária da Base. A lagoa da Medalha (denominação local) tem água permanente e está conectada ao rio por pequenos canais, por onde a água circula mesmo durante a época seca. Na superfície encontra-se pouca vegetação flutuante, com suas margens tornando-se expostas durante a época seca. Uma mata relativamente densa circunda a lagoa, tendo esta um contorno aparentemente circular e uma área estimada em 2.000 m^2. A escolha desta lagoa deveu-se principalmente pela limitação do acesso somente aos pesquisadores da Universidade. Na Figura 4.11 apresenta-se um mapa do Pantanal e a localização da Base de Estudos do Pantanal da UFMS e da estação Agroclimatológica de Nhumirim.

Com o objetivo de avaliar a variação do fluxo de metano na região do Pantanal em diferentes épocas do ano, foram realizadas duas campanhas na lagoa da Medalha. A primeira delas realizou-se entre 7 e 28 de abril de 1994, ao final da época chuvosa, e a segunda deu-se entre 23 de agosto e 11 de setembro do mesmo ano, durante a época seca. A Figura 4.12 apresenta a variação da precipitação mensal, para o ano de 1994 obtida na Estação Agroclimatológica de Nhumirim-MS (18,9°S; 56,6°W), distante cerca de 70 km da Base e as alturas da coluna d'água no local de amostragem, medidas na lagoa nos dois experimentos.

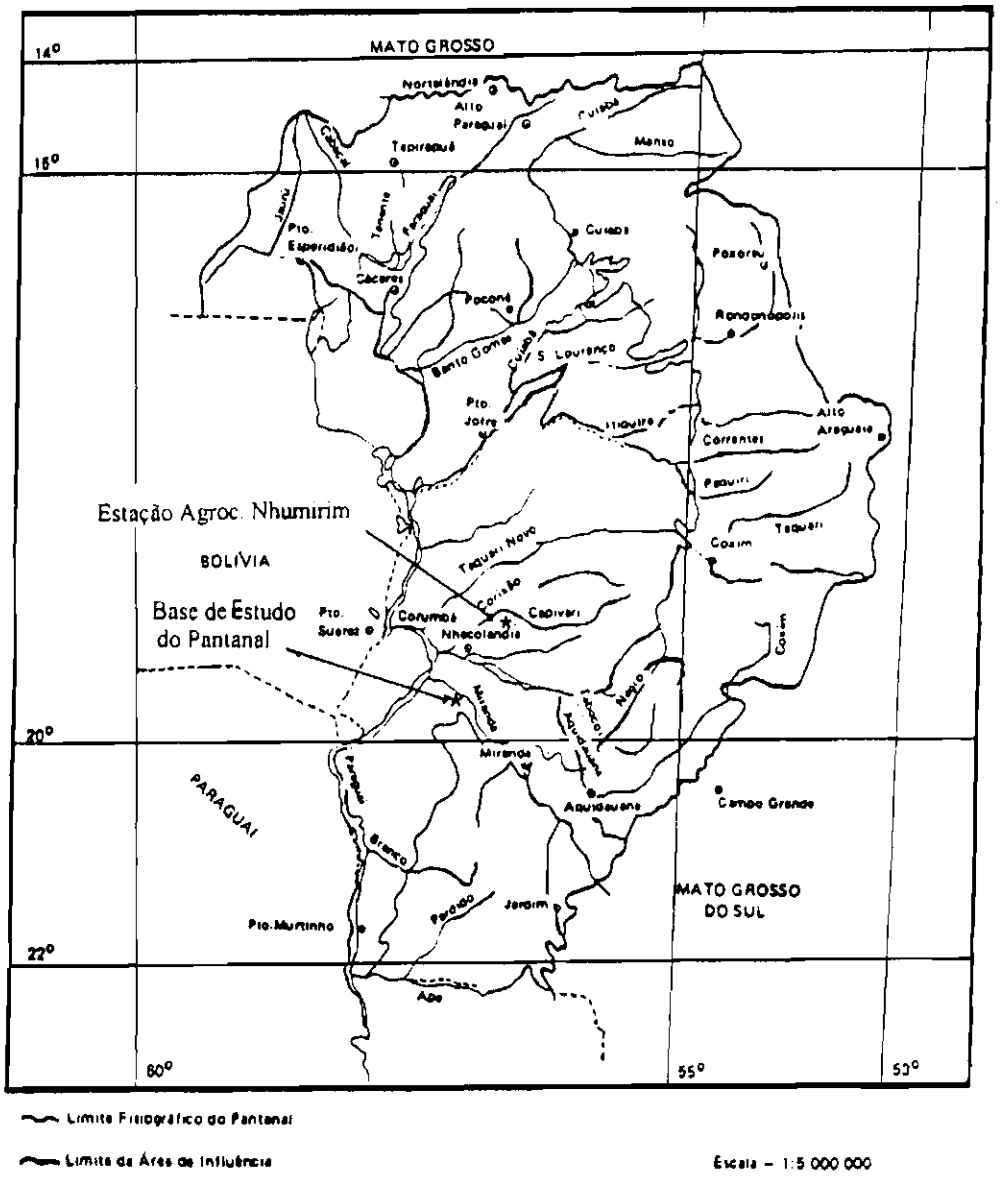


Fig. 4.11 - Mapa da localização da Base de Estudos da UFMS e da Estação Agroclimatológica de Nhumirim, no Pantanal

FONTE: Godoi Filho (1986), p. 65.

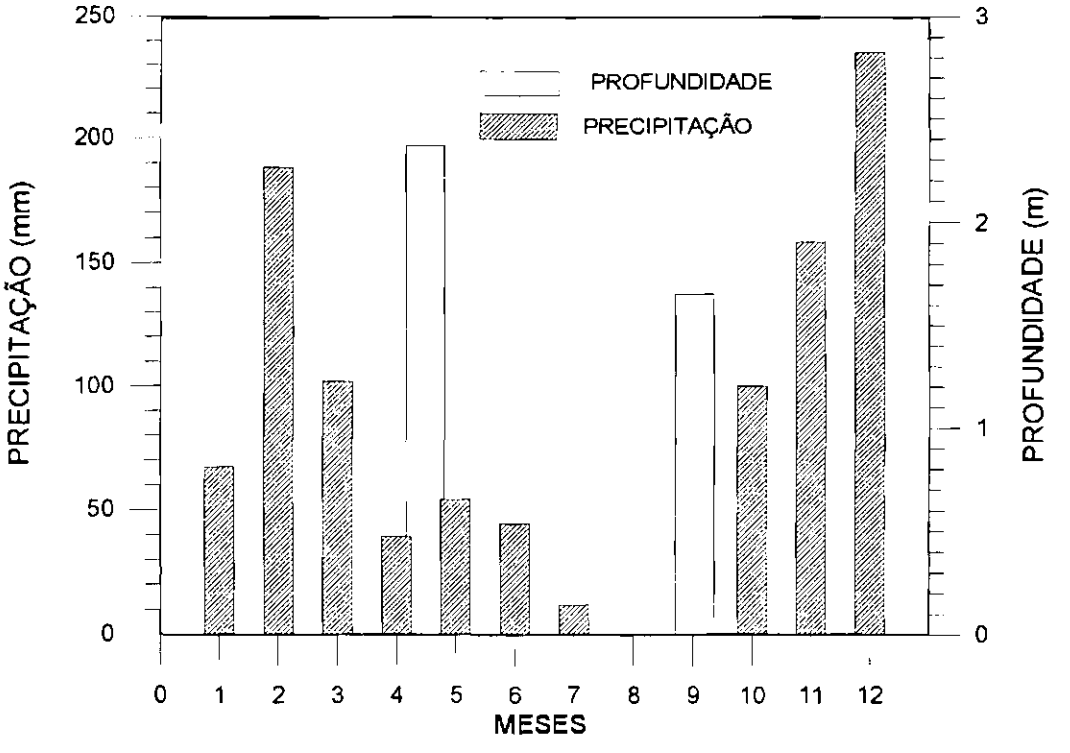


Fig. 4.12 - Variação da precipitação mensal, para o ano de 1994, obtida na Estação Agroclimatológica de Nhumirim, MS, e a altura da coluna d'água nos locais de amostragem medidas, nos dois experimentos.

No período de 7 a 16 e de 25 a 28 de abril utilizou-se uma cúpula de vidro cedida pelo Departamento de Química do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA-CTA), com formato de campânula, com área na base igual a $66,5 \times 10^{-3}$ m^2 e um volume de 19,5 litros. A cúpula é sustentada por uma armação de alumínio, que está presa a uma bóia de borracha que permite a flutuação de todo o conjunto. Um apoio no centro da cúpula segura um tubo de teflon (4,5 m x 4 mm), que possibilita a extração do ar do interior da cúpula para um cilindro amostrador, por uma bomba movida a bateria. Os cilindros utilizados em todas as

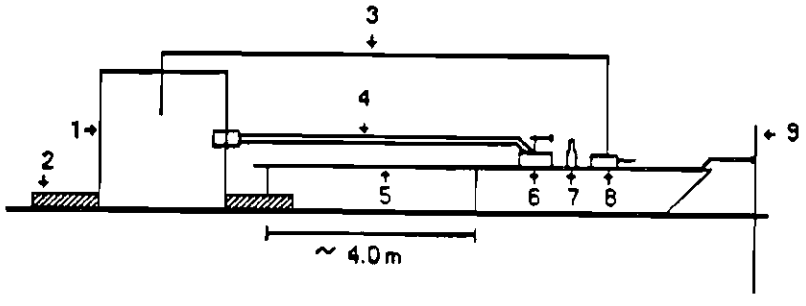
coletas são de aço inox com um volume de 0,8 litros. A partir do dia 17 passou-se a utilizar uma cúpula de plástico construída em cooperação com o Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA) e enviada à Base no transcorrer do experimento. Esta, de forma quase cúbica, tem área de 0,24 m^2 e volume de 109 litros. A sua flutuabilidade é garantida por placas de isopor presas a uma montagem de alumínio.

Algumas variáveis ambientais, como a temperatura, o pH da água e a disponibilidade de material orgânico podem influenciar a produção de metano pelo substrato. Outros como a velocidade do vento e as temperaturas da água e do interior da cúpula podem influenciar a liberação de metano da água para a atmosfera (Crill et al., 1988; Devol et al., 1990). Para avaliar se estas variáveis estão relacionadas com os fluxos medidos monitoraram-se as temperaturas da água (a 10 cm de profundidade), do ar, no interior da cúpula (somente para o segundo experimento), além da velocidade do vento em todas os dias dos experimentos.

4.4.2 - COLETA DE AMOSTRAS

Na primeira parte do experimento de abril efetuaram-se 4 amostras de ar por dia (duas coletas do ar ambiente e duas do interior da cúpula), com intervalos de 30 minutos cada. Após cada coleta, que representa cerca de 2 litros de ar, a cúpula era retirada da lagoa de modo a igualar a pressão atmosférica e receber ar externo. Com a chegada da cúpula maior pôde-se aumentar o número de amostras. Após alguns testes fez-se uma coleta por dia fora da cúpula e mais quatro (uma a cada 15 minutos) no interior da cúpula, totalizando 85 coletas no período.

Na segunda fase, entre 23 de agosto e 11 de setembro de 1994, utilizou-se somente a cúpula de acrílico, com uma coleta fora da cúpula e mais três do interior, a cada 20 minutos totalizando cerca de 6 litros de ar. Os vinte dias de experimento somaram 80 amostras. Na Figura 4.13 apresenta-se um esquema simplificado da montagem para a coleta de ar com a cúpula de acrílico.



1 - cúpula
2 - flutuadores
3 - terminal para medida de temperatura
4 - tubo de teflon para retirada do ar da cúpula
5 - haste para manter a cúpula afastada do barco
6 - bomba de ar
7 - garrafa
8 - termômetro
9 - haste para manter o barco fixo na lagoa

Fig. 4.13 - Diagrama esquemático do conjunto para a coleta de ar na lagoa com a cúpula de acrílico.

Para a realização da coleta o barco é fixado ao fundo do lago. Uma haste prende o conjunto que contém a cúpula ao barco, evitando sua deriva com o vento. Em cada amostragem as temperaturas da água, do ar e do interior da cúpula de acrílico foram anotadas. Dependendo do comportamento, são realizadas médias de 5 ou mais medidas da velocidade do vento, para cada coleta de ar. Amostras da água da lagoa foram colhidas uma ou duas vezes por semana, levadas ao laboratório da universidade, onde mediu-se o seu pH, utilizando-se papel indicador universal (Merck) na primeira campanha e um pHmetro Schott-Gerat, modelo CG 817

e eletrodo combinado de vidro. Nas duas campanhas, as coletas eram realizadas, sempre que possível entre 13:00 e 14:30 horas (17:00 e 18:30 GMT), de modo a coletar nos momentos em que os principais parâmetros ambientais, principalmente a temperatura, já estavam estabilizados. Os suportes de alumínio e a bateria permaneciam no barco, todos os outros equipamentos retornavam para a Base. Todas as amostras das duas campanhas foram enviadas para o laboratório do INPE em São José dos Campos, onde foram analisadas em cromatógrafo a gás equipado com um detector de ionização de chama da Shimadzu para determinação da concentração do metano.

4.4.3 - DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE METANO

A obtenção dos fluxos de gases emitidos pelos solos ou corpos d'água envolvem vários problemas. Entre eles estão principalmente os associados com os coletores utilizados, uma vez que estes interferem nos campos de temperatura e de vento, criando um ambiente artificial. Sebacher et al. (1983) analisaram os efeitos do vento no fluxo de metano e encontraram que velocidades superiores a 1,4 m s^{-1} podem aumentar o fluxo.

A determinação do fluxo de metano saindo da lagoa pode ser obtida a partir da variação temporal da concentração de metano no interior da cúpula, para um dado intervalo de tempo. A concentração de metano em uma amostra de gás pode ser descrita pela razão entre a sua pressão parcial (p_i) e a pressão total (p), ou pela razão entre o número de moles do gás (n_i) e o número total de moles da mistura (n_t). O número de moles de uma substância presente em uma amostra é dada pela razão entre a massa da substância (m) e a massa molar da substância (M) ou n = m/M. Adotando-se uma variação no número de moles de metano

(Δn_{CH4}), e aplicando-se a equação dos gases ideais (PV = mRT/M), pode-se escrever que:

$$\frac{\Delta n_{CH4}}{n_t} = \frac{\Delta m_{CH4} RT}{M_{CH4} PV} = \Delta \chi_{CH4} \qquad (4.1)$$

ou

$$\Delta m_{CH4} = \frac{\Delta \chi_{CH4} PV M_{CH4}}{RT} \qquad (4.2)$$

onde P é a pressão total (atm), V o volume total (l), M_{CH4} a massa molar do metano (16,04 g mol^{-1}), R a constante dos gases (0,082 atm l mol^{-1} K^{-1}) e T a temperatura (K). Admitindo-se que a variação do fluxo ao atravessar a área A (m^2) seja constante durante um intervalo de tempo (Δt, min), pode-se escrever o fluxo (ϕ) em mg CH_4 m^{-2} min^{-1} como:

$$\Phi_{CH4} = \frac{\Delta \chi_{CH4} PV M_{CH4}}{A \Delta t RT} \qquad (4.3)$$

A partir das concentrações de metano observadas na cúpula, o cálculo dos fluxos é realizado utilizando-se a Equação (4.3), com os parâmetros definidos acima. Testes de pressão no interior da cúpula não revelaram uma variação perceptível da pressão para o intervalo de tempo utilizado nas amostragens. A pressão atmosférica foi determinada a partir das cartas de pressão apresentadas na revista Climanálise (1994a; 1994b).

Os resultados obtidos para a primeira fase (de 7 a 29 de abril) são apresentados na Figura 4.14, que mostra o fluxo de metano em mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}. Os pontos representam valores individuais, com exceção para os dias 22, 23 e 24, quando calcularam-se médias para 4 amostras

retiradas a cada 15 minutos. No dia 19 devido a problemas com as conexões, só foi possível obter uma amostra. Os fluxos individuais mostram-se bastante variáveis, cobrindo uma faixa entre 1 a 468 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}, com um valor médio para todo o período de (76 ± 110) mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}.

Fluxos altos de metano foram observados nos dias 12 e 18 de abril em conjunto com aumentos na velocidade do vento, como pode ser observado na Figura 4.15. Esta apresenta o comportamento das temperaturas da água, do ar e a velocidade do vento para os dias do experimento. No dia 18 ocorreu a passagem de um frente fria (Climanálise, 1994a), com precipitação durante a coleta. Estes resultados mostram que a agitação da superfície da lagoa provocada pelo vento constitui-se num fator importante na emissão de metano. Também foram observados fluxos consideráveis em outros dias (8, 11 e 15). Porém não se verificaram alterações importantes nas variáveis ambientais que justifiquem estes fluxos. Embora os procedimentos adotados nas coletas procuravam eliminar possíveis fontes de erros nas medidas, eventuais falhas no método de coleta não podem ser descartadas. Esta possibilidade seria menor com a utilização de um tablado em madeira sobre parte da lagoa, onde a interferência no momento da coleta tornar-se-ia mais restrita. Ressalte-se ainda que a lagoa onde se realizaram os estudos é uma área selvagem, com peixes e outros animais (e.g. jacarés, capivaras) circulando no seu interior, podendo agitar o fundo da lagoa, o que poderia causar picos nos fluxo de metano.

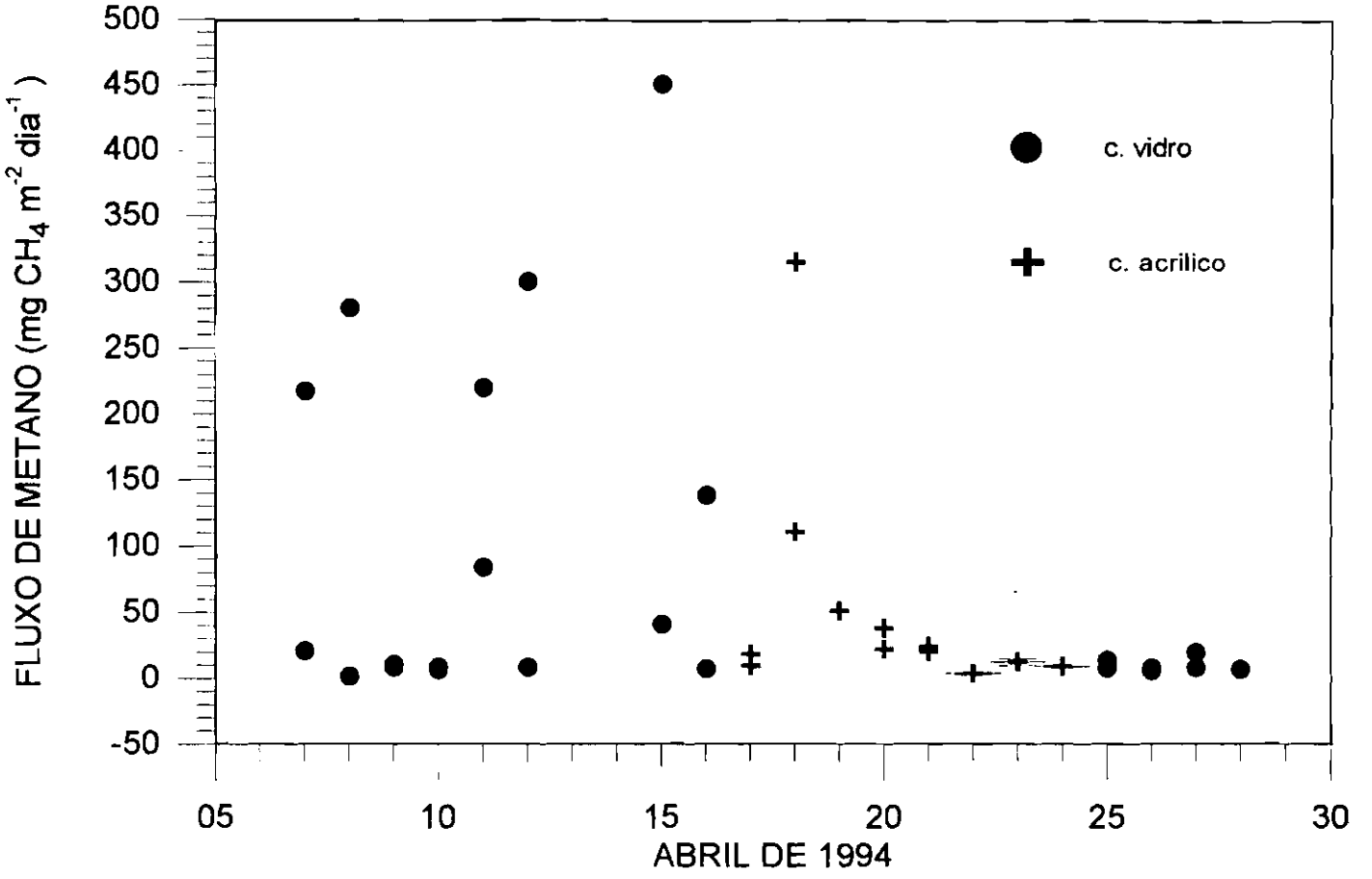


Fig. 4.14 - Fluxos de metano (mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}) medidos na lagoa situada na Região do Pantanal, entre 7 e 29 de abril de 1994.

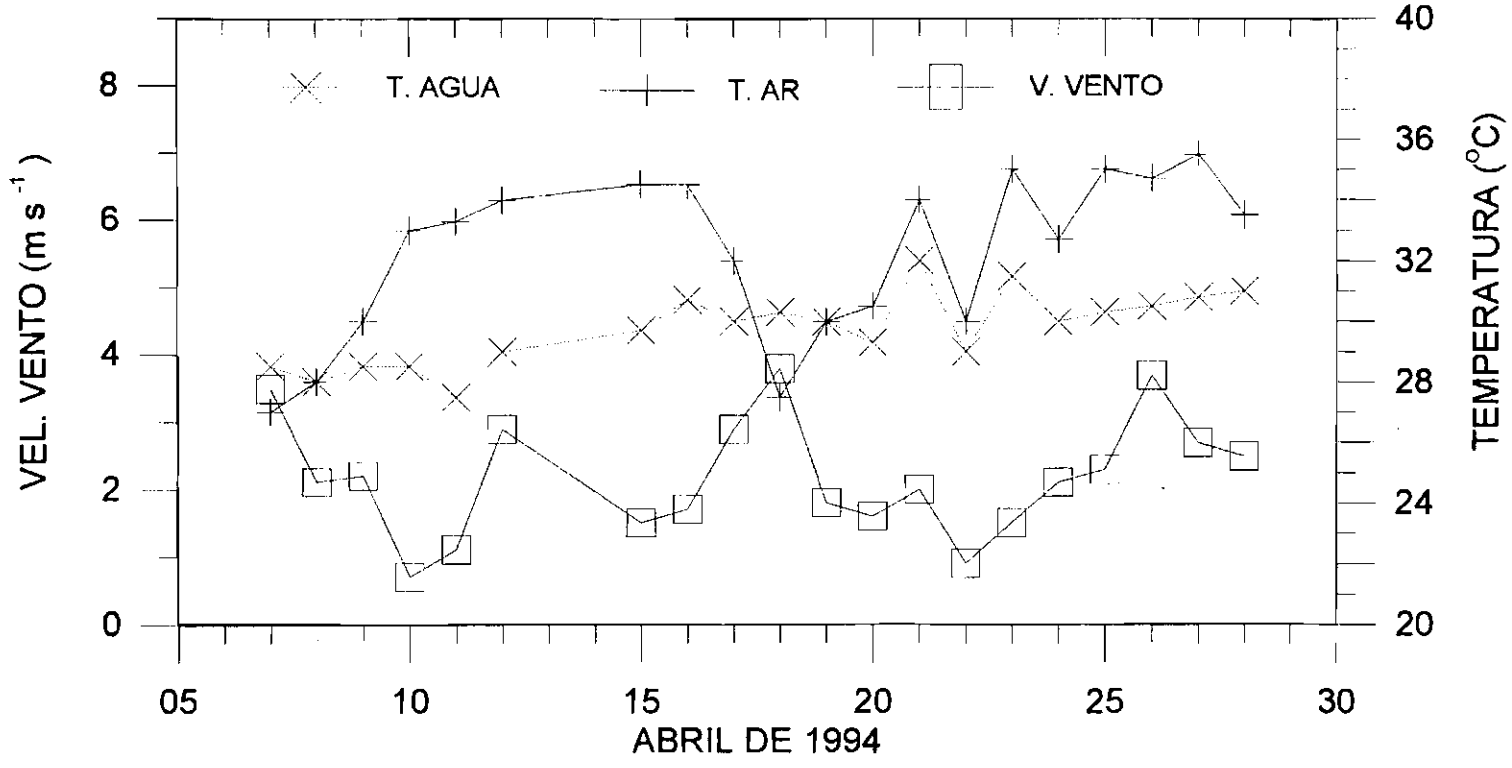


Fig. 4.15 - Temperaturas da água, ar ambiente, e a velocidade do vento entre 7 e 29 de abril de 1994, medidos durante as amostragens.

Para a segunda campanha, de 23 de agosto a 11 de setembro de 1994, os fluxos médios (as barras verticais correspondem aos desvios padrões das médias) são apresentados na Figura 4.16. A Figura 4.17 mostra os valores da temperatura do ar, água e do interior da cúpula e a velocidade do vento. Nesta campanha utilizou-se a cúpula de acrílico, que a partir do dia 27 foi revestida externamente com uma fina folha de alumínio de modo a minimizar o aquecimento interno, praticamente igualando as temperaturas da cúpula e do ar ambiente. Os fluxos da Figura 4.16 são médias de 3 coletas com 20 minutos de intervalo.

O fluxo médio de todas as observações desta segunda campanha foi de (32 ± 52) mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}, com valores entre 6 e 233 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}. Nesta segunda campanha, embora com os procedimentos mantidos idênticos aos da primeira, verifica-se um fluxo médio inferior. Este resultado foi observado também no final da primeira campanha. Nota-se na Figura 4.16 um aumento significativo nos fluxos dos dias 1 e 5 de setembro, datas onde também ocorreram aumentos na velocidade do vento (Fig. 4.17). O fluxo do dia 1 ocorreu durante a passagem de uma frente fria pela região (Climanálise, 1994b), que acarretou aumentos na velocidade do vento com média em torno de 4 m s^{-1}, e rajadas que chegaram a 7 m s^{-1}.

Nota-se na Figura 4.16 a existência de um padrão médio de emissão, alterado com picos na velocidade do vento, na área de amostragem. Excluindo-se os dias com fluxos superiores a 50 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}, (dias 31 de agosto, 1 e 5 de setembro) obtem-se uma média igual a (16 ± 8) mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}, a qual refletiria o comportamento do padrão médio de emissão para a maioria dos dias em estudo.

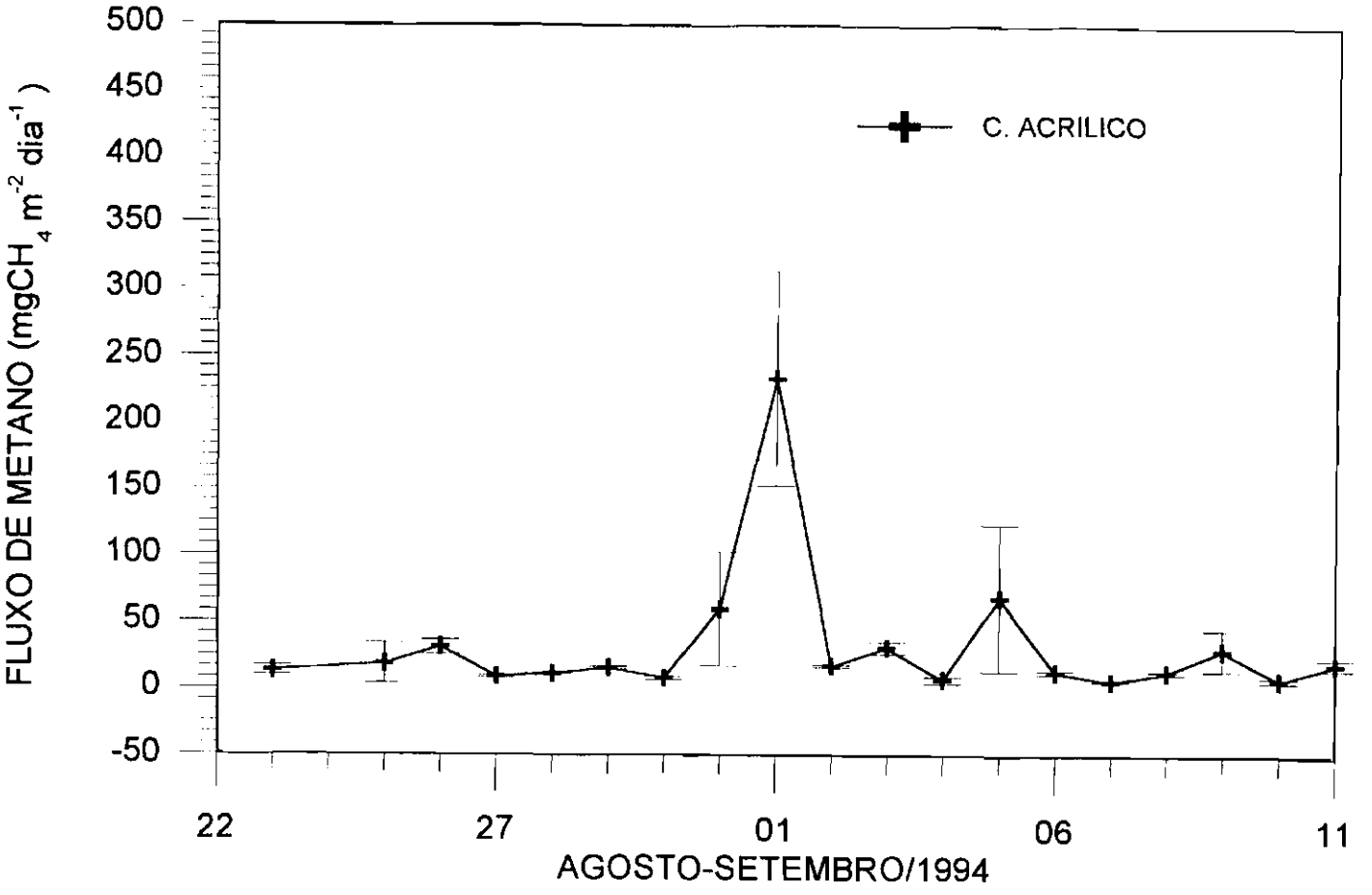


Fig. 4.16 - Fluxos de metano (mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}) medidos na lagoa situada na Região do Pantanal, entre 23 de agosto e 11 de setembro de 1994.

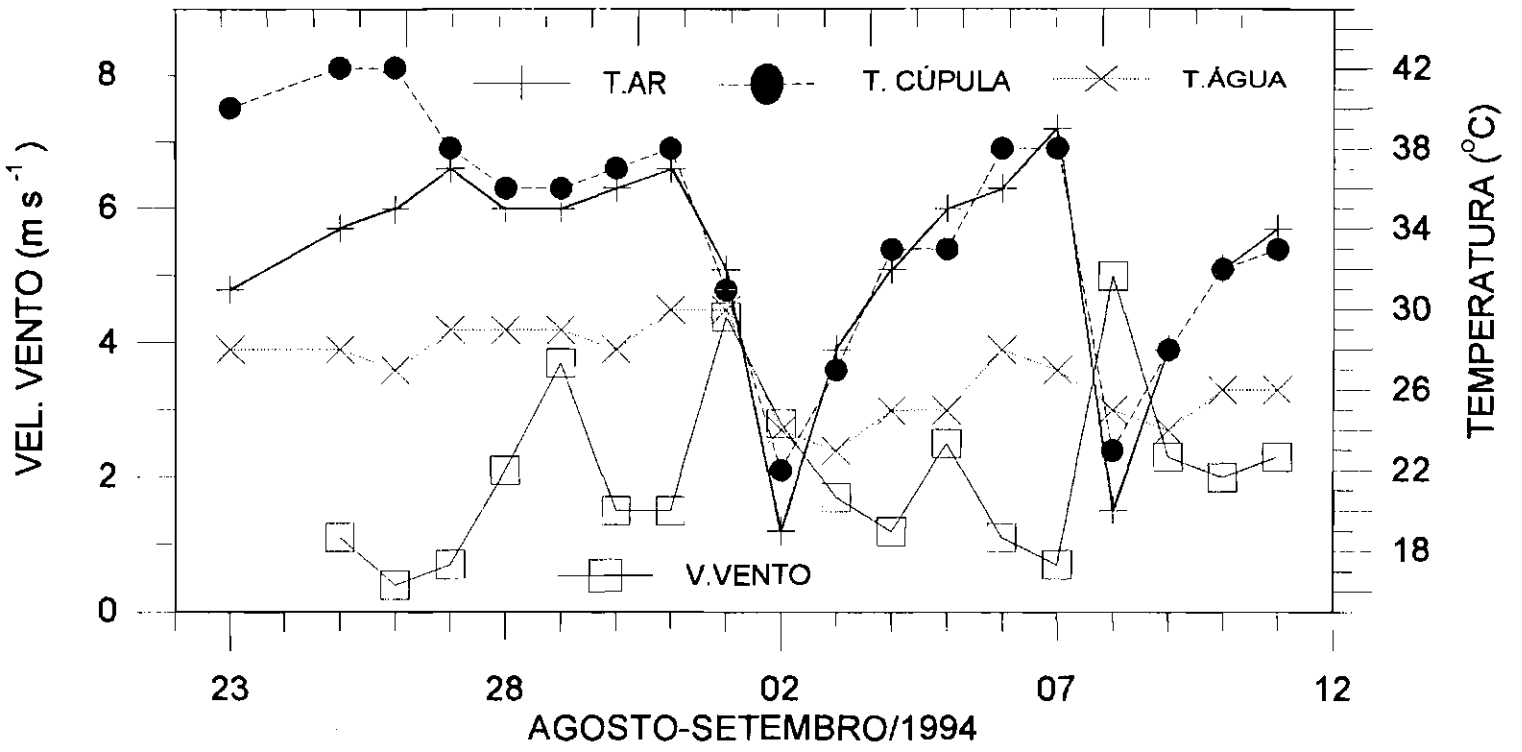


Fig. 4.17 - Temperaturas da água, ar ambiente e no interior da cúpula, e a velocidade do vento entre 23 de agosto e 11 de setembro de 1994, medidas durante as amostragens.

Correlações entre os fluxos medidos e os fatores ambientais (temperaturas e vento) apresentaram coeficientes de correlação muito baixos. Altos coeficientes já foram observados em laboratório, porém nas condições naturais são mascarados por outros fatores ambientais (Aselmann e Crutzen, 1989). O pH médio das amostras foi igual a 6 ± 0,5 para a primeira campanha e 8,2 ± 0,5 para segunda, mostrando que a lagoa passou de uma condição de ácida para alcalina. Cicerone e Shetter, (1981) observaram emissão de metano em lagoas e mangues com pH variando de 7,0 e 9,9.

Medidas anteriores de fluxo de metano no Brasil estão restritas à Região Amazônica. A Tabela 4.1 apresenta comparações entre os valores médios publicados e os obtidos neste trabalho. Nos trabalhos do ABLE 2A, 2B e CAMREX, os fluxos de metano são geralmente agrupados em três categorias de áreas alagadas: abertas e desprovidas de vegetação; com cobertura vegetal, e no interior de florestas. Os fluxos individuais apresentam grande variabilidade, tanto nos trabalhos realizados na Região Amazônica (de - 11 a 3.674 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}, Bartlett et al., 1990), como também neste trabalho. Isto é; desde casos em que o metano é absorvido da atmosfera até fluxos gigantescos de emissão. Verifica-se que os maiores fluxos ocorrem em áreas alagadas com vegetação (média: 251 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}) e nas áreas de florestas (110 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1}). Este fato está relacionado com a maior disponibilidade de material orgânico para decomposição.

TABELA 4.1 - FLUXO MÉDIO (mg m^{-2} dia^{-1}) DE METANO OBTIDO NA REGIÃO AMAZÔNICA DURANTE OS EXPERIMENTOS ABLE 2A,2B, CAMREX E NESTE TRABALHO

AUTOR	ÁREAS ALAGADAS			PERÍODO
	abertas	c/vegetação	florestas	
Bartlett et al., 1990.	74 ± 14	201 ± 35	126 ± 20	abr/maio
Devol et al., 1988.	88 ± 30	390 ± 110	75 ± 31	jul/ago
Bartlett et al., 1988.	27 ± 05	320 ± 72	192 ± 27	jul/ago
Devol et al., 1990.	40 ± 12	131 ± 47	7 ± 03	nov/dez
Devol et. al., 1988. (8 lagos)	44 ± 07	214 ± 64	150 ± 98	anual
Este trabalho	76 ± 110 32 ± 52			abril setembro

Trabalhos realizados com a técnica de medida semelhante à este trabalho não reportam resultados obtidos durante a passagem de frentes frias. Bartlett et al. (1988) informaram que a quebra da estratificação e mistura da coluna d'água, assim como a ocorrência de ventos mais fortes devido à passagem destas frentes devem levar a um fluxo maior de metano para a atmosfera. Os resultados apresentados mostram que durante a agitação da superfície da água efetuada pelos ventos têm grande importância na emissão do metano.

Os fluxos obtidos (76± 110 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1} em abril e 32 ± 52 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1} em setembro) mostraram que a Região de Pantanal é uma fonte de metano comparável às da Região Amazônica. Estes são comparáveis aos obtidos para as áreas alagadas abertas, sem vegetação, como é o caso da lagoa estudada neste trabalho. Extrapolações dos fluxos encontrados nos dois períodos para o restante do ano, ou mesmo para toda a Região do Pantanal tornam-se prematuros, devido às grandes variações das cheias e vazantes nos vários ciclos hidrológicos, bem como nas condições ambientais e nos diferentes tamanhos e profundidades dos corpos d'água ali existentes.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Medidas de CH_4 a longo prazo no Hemisfério Sul restringem-se basicamente às realizadas nas estações marítimas da rede NOAA e em algumas localidades na África e Oceania. No Brasil, as únicas medidas anteriores às presentes referem-se às realizadas durante os experimentos ABLE A, ABLE B E CAMREX na década de 80, na Região Amazônica.

Com o objetivo de melhor conhecer e especificar características do metano no Brasil, nossa contribuição foi como segue:

a) Equipamento: otimização do sistema de cromatografia a gás, instalado no início de 1992, possibilitando as análises sistemáticas de metano em amostras de ar. Suas concentrações, da ordem de partes por bilhão em volume (ppbv) têm precisão de 0,66%, compatíveis com os valores de laboratórios internacionais.

b) Comparação Natal-Cuiabá: pôde-se avaliar as concentrações de metano na superfície durante dois anos consecutivos em duas localidades, Natal (RN)-(6°S), e Cuiabá (MT)-(16°S). Estas duas apresentam características diferentes com relação às fontes a que estão expostas. As concentrações obtidas para Natal apresentaram médias anuais de 1675 ± 28 ppbv e 1682 ± 29 ppbv, para 1993 e 1994, respectivamente. Em Cuiabá observaram-se concentrações e variabilidade maiores que Natal durante os dois anos de coleta. As médias anuais foram de 1769 ± 75 ppbv e 1763 ± 77 ppbv, para 1993 e 1994, respectivamente. O perfil da variação sazonal em Natal mostra um máximo em setembro e mínimos em fevereiro e novembro. Com exceção do mínimo de

novembro, o comportamento observado, levando-se em conta a baixa amplitude das variações, mostra-se próximo dos observados nas estações de coleta da rede NOAA.

Situada na costa nordeste, Natal recebe uma forte brisa marítima, que traz massas de ar livres de contribuições locais, comportando-se como uma estação oceânica. Cuiabá por sua vez, devido à sua localização no centro do continente, pode receber contribuições de várias fontes locais de metano, tais como a queima de biomassa e criação de gado. Esta proximidade das fontes, além da circulação atmosférica local, justifica as concentrações médias mais altas que o esperado, com base nas estações marítimas, quando se compara com os dados da rede NOAA, o que não ocorre com as médias anuais obtidas para Natal, as quais estão dentro do esperado para a sua latitude.

As análises contínuas de amostras destas localidades, apresentadas neste trabalho fornecem informações importantes para o estudo do metano atmosférico no Brasil. Para avaliar com maior confiabilidade as concentrações seria importante um período mais longo de amostragem, incluindo também outras localidades que possam representar a contribuição das várias fontes existentes, e caracterizar melhor o comportamento de estações continentais.

c) Efeito das queimadas: Durante o experimento TRACE-A obtiveram-se perfis da concentração de metano em regiões importantes na sua produção pela queima de biomassa. Mediram-se 6 perfis na época chuvosa e 29 na seca, em regiões próximas a Cuiabá e Porto Nacional. Para as coletas de amostras de ar utilizou-se uma aeronave Bandeirante e um sistema que permite a coleta em altitudes pré-determinadas.

Os perfis de metano obtidos na época chuvosa para Cuiabá e Porto Nacional mostraram que as concentrações nos dois locais são estatisticamente iguais, com um valor médio de 1665 ± 14 ppbv e 1660 ± 11 ppbv, respectivamente. Durante a época seca, quando cresce o número de queimadas no cerrado e Região Amazônica, observa-se um aumento nas concentrações tanto em Cuiabá (1717 ± 15 ppbv), como em Porto Nacional (1692 ± 9 ppbv),com Cuiabá apresentando um valor maior que o obtido para Porto Nacional.

O aumento na concentração média nos perfis em Cuiabá na época seca deve-se às queimadas registradas em Mato Grosso, e uma provável contribuição das queimadas nas florestas do sul do Pará, onde na combustão prevalece o estágio de "smoldering" e a produção de metano maior. Uma melhor avaliação desta importante fonte de metano requer maiores estudos e monitoramento constante.

d) Fluxos de metano no Pantanal: Pela primeira vez obteve-se fluxos de metano em uma lagoa localizada no Pantanal Mato-grossense. Os resultados mostraram que esta comporta-se como uma fonte de metano, com fluxos (76± 110 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1} em abril e 32 ± 52 mg CH_4 m^{-2} dia^{-1} em setembro), similares aos obtidos por outros pesquisadores em experimentos anteriores na Região Amazônica, em lagoas desprovidas de cobertura vegetal. Observou-se também que a agitação física através do vento constitui-se um dos principais fatores para o aumento na emissão de metano, tornando o fluxo dezenas de vezes maior, demonstrando as dificuldades ao extrapolar-se os valores medidos em alguns dias, para um período maior.

e) Sugestões para trabalhos futuros: Continuar o monitoramento do metano atmosférico em Natal e Cuiabá, com o objetivo de observar a taxa de crescimento e o maior acúmulo de dados para confirmar a variação sazonal.

Comparar diferentes lagos no sistema Pantanal, com a finalidade de extrapolar a produção média de metano da região. Conhecer melhor as fontes da grande variabilidade nos fluxos de metano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anastasi, C.; Simpson, V.J. Future methane emission from animals. Journal of Geophysical Research, 98(D4):7181-7186, Apr. 1993.

Aselmann, I.; Crutzen, P.J. Global distribution of natural freshwater wetlands and rice paddies, their net primary productivity, seasonality and possible methane emissions. Journal of Atmospheric Chemistry, 8(4): 307-358, May 1989.

Bartlett, K.B.; Harriss, R.C. Review and assessment of methane emission from wetlands. Chemosphere, 26(1-4):261-320, Jan.-Feb. 1993.

Bartlett, K.B.; Crill, P.M.; Harriss, R.C.; Wilson, J.D.; Melack, J.M. Methane flux from the central Amazonian floodplain. Journal of Geophysical Research, 93(D2):1571-1582, Feb. 1988.

Bartlett, K.B.; Crill, P.M.; Bonassi, J.A.; Richey, J.E.; Harriss, R.C. Methane flux from the Amazon River floodplain: emission during rising water. Journal of Geophysical Research, 95(D10):16773-16788, Sept. 1990.

Bingemer, H.G.; Crutzen, P.J. The production of methane from solid wastes. Journal of Geophysical Research, 92(D2):2181-2187, Feb. 1987.

Blake, D.R.; Rowland, F.S. World-wide increase in tropospheric methane. Journal of Atmospheric Chemistry, 4(1):43-62, Mar. 1986.

Blake, D.R.; Rowland, F.S. Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. Science, 239(4844):1129-1131, Mar. 1988.

Bogner, J.; Spokas, K. Landfill CH_4: rates, fates, and role in Global carbon cycle. Chemosphere, 26(1-4):369-386, Jan.-Feb. 1993.

Brasseur, G.; Solomon, S. Aeronomy of the middle atmosphere. Dordrecht, Holland, Reidel, 1984, 441 p.

Carvalho, N.O. Hidrologia da Bacia do Alto Paraguai. In: Simpósio Sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal, 1., Corumbá, MS, 1984, Anais. EMBRAPA, Universidade do Mato Grosso do Sul, 1986, p. 43-50.

Cicerone, R.J.; Shetter, K.D. Sources of atmospheric methane: measurements in rice paddies and a discussion. Journal of Geophysical Research, 86(C8):7203-7209, Aug. 1981.

Cicerone, R.J.; Oremland, R.S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. Global Biogeochemical Cycles, 2(4): 299-327, Dec. 1988.

Cicerone, R.J.; Delwice, C.C.; Tyler, S.C.; Zimmermam, P.R. Methane emission from California paddies with varied treatments. Global Biogeochemical Cycles, 6(3):233-248, Sept. 1992.

Ciola, R. Fundamentos da cromatografia a gás. São Paulo, Blücher, 1985. 266 p.

Climanálise. São José dos Campos, INPE, v. 7, n. 8, 1992.

Climanálise. São José dos Campos, INPE, v. 9, n. 4, 1994a.

Climanálise. São José dos Campos, INPE, v. 9, n. 9, 1994b.

Crill, P.M.; Bartlett, K.B.; Wilson, J.O.; Sebacher, D.I.; Harriss, R.C.; Melack, J.M.; MacIntyre, S.; Lesack, L. Tropospheric methane from an Amazonian floodplain lake. Journal of Geophysical Research, 93(D2):1564-1570, Feb. 1988.

Crutzen, P.J. Role of the tropics in atmospheric chemistry. In: Dickinson, R.E., ed. Geophysiology of Amazonia: vegetation and climate interactions. New York, Wiley, 1987. part 2, p. 107-130.

Crutzen, P.J.; Gidel, L.T. A two-dimensional photochemical model of the atmosphere 2: the tropospheric budgets of the anthropogenic chlorocarbons CO, CH_4, CH_3Cl and the effect of various NO_x sources on tropospheric ozone. Journal of Geophysical Research, 88(C11): 6641-6661, Aug. 1983.

Crutzen, P.J.; Aselman, I.; Seiler, W. Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans. Tellus Serie B, 38(3-4):271-284, July-Sept. 1986.

Crutzen, P.J.; Andreae, M.O. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. Science, 250(4988):1669-1678, Dec. 1990.

Crutzen, P.J.; Zimmermann, P.H. The changing photochemistry of the troposphere. Tellus, 43AB(4): 136-15, Aug.-Sept. 1991.

Delmas, R.A.; Servant, J.; Tathy, J.P.; Croo, B.; Labat, M. Sources and sinks of methane and carbon dioxide exchanges in mountain forest in equatorial Africa. Journal of Geophysical Research, 97(D6):6169-6179, Apr. 1992.

Devol, A.H.; Richey, J.E.; Clarck, W.A.; King, S.L.; Martinelli, L.A. Methane emission to the troposphere from the Amazon floodplain. Journal of Geophysical Research, 93(D2):1583-1592, Feb. 1988.

Devol, A.H.; Richey, J.E.; Forsberg, B.R.; Martinelli, L.A. Seasonal dynamics in methane emissions from the Amazon river floodplain to the troposphere. Journal of Geophysical Research, 95(D10):16417-16426, Sept. 1990.

Dlugokencky, E.J.; Steele, L.P.; Lang, P.M. Masarie, K.A. The growth rate and distribuition of atmospheric methane. Journal of Geophysical Research, 99(D8): 17021-17042, Aug. 1994a.

Dlugokencky, E.J.; Steele, L.P.; Lang, P.M. Masarie, K.A. Global CH_4 records from the NOAA/CMDL air sampling network. In: Boden, T.A.; Kaiser. D.P. Sepanski, R.J.; Stoss, F.W. Trend's '93: A Compendium of data on global change. Oak Ridge. CDIAC, 1994b. p. 262-350. (Publ. nº ORNL/CDIAC -65, ESD Publ. 4195).

Donner, L.; Ramanathan, V. Methane and nitrous oxide: their effects on the terrestrial climate. Journal of Atmospheric Science, 37(1):119-124, Jan. 1980.

Dorr, H.; Katruff, L.; Levin, I. Soil texture parameterization of the methane uptake in aerated soils. Chemosphere, 26(1-4):697-713, Jan.-Feb. 1993.

Ehhalt, D.H. The atmospheric cycle of methane. Tellus, 1-2(26):58-70, Jan.-Feb. 1974.

Ehhalt, D.H.; Schmidt, U. Sources and sink of atmospheric methane. Pure and Applied Geophysics, 116(2-3):452-464, Feb. 1978.

Fishman, J.; Solomon, S.; Crutzen, P.J. Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone. Tellus, 31(5):432-446, Oct. 1979.

Fishman, J.; Watson, C.E.; Larsen, J.C.; Logan, J.A. Distribution of tropospheric ozone determined from satelite data. Journal of Geophysical Research, 95(D4):3599-3617, Apr. 1990

Fraser, P.A.; Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Crawford, A. J. Trends of atmosphere methane in the Southern Hemisphere. Geophysical Research Letters, 8(10):1063-1066, Oct. 1981.

Fraser, P.J.; Hyson, P.; Rasmussen, R.A.; Crawford, A.J.; Khalil, M.A.K. Methane, carbon monoxide and methylcloroform in the Southern Hemisphere. Journal of Atmospheric Chemistry, 4(1):3-42, Mar. 1986.

Fung, I.; John, J.; Lerner, J.; Matthews, E.; Prather, M.; Steele, L.P.; Fraser, P.J. Tree-dimensional model synthesis of the global methane cycle. Journal of Geophysical Research, 96(D7):13033-13065, July 1991.

Godoi Filho, J.D. Aspectos Geológicos do Pantanal Mato-grossense e de sua área de influência. In: Simpósio Sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal, 1., Corumbá, MS, 1984. Anais. EMBRAPA, Universidade do Mato Grosso do Sul, 1986, p. 63-76.

Greenberg, J.P.; Zimmerman, P.R.; Pollock, W.F.; Lueb, R.A.; Heidt, L.E. Diurnal variability of atmospheric methane, nonmethane hydrocarbons, and carbon monoxide at Mauna Loa. Journal of Geophysical Research, 97(D10):10395-10413, June 1992.

Gupta, M.; Verma, S.D.; Parasar, D.C.; Gupta, P.K. Temporal variation of methane emission from rice paddy fields of Gujarat. Indian Journal of Radio & Space Physics, 23(4)265-268, Aug. 1994.

Hao, W.M.; Ward, D. Methane production from global biomass burning. Journal of Geophysical Research, 98(D11):20657-20661, Nov. 1993.

Harris, J.M. Mapa das trajetórias das massas de ar em Cuiabá. São José dos Campos, março, 1994. Comunicação pessoal

Harriss, R.C.; Sebacher, D.I. Methane flux in forested freshwater swamps of the southeastern United States. Geophysical Research Letters, 8(9):1002-1004, Sept. 1981.

Hough, A.M. Development of a two-dimensional global tropospheric model: model chemistry. Journal of Geophysical Research, 96(D4):7325-7362, Apr. 1991.

Iribarne, J.V.; Cho, H.R. Atmospheric physics. Dordrecht, Holland, Reidel, 1980. 212 p.

Isaksen, I.S.A.; Stordal, F. Ozone perturbations by enhanced levels of CFCs, N_2O, CH_4: a two-dimensional diabatic circulation study including uncertainty estimates. Journal of Geophysical Research, 91(D4):5249-5263, Apr. 1986.

Keller, M.; Mitre, M.E.; Stallard, R.F. Consumption of atmospheric methane in soils of central Panama: effects of agricultural development. Global Biogeochemical Cycles, 4(1):21-27, Mar. 1990.

Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A. Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane. Journal of Geophysical Research, 88(C9):5131-5144, June 1983.

Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A. Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hidroxil radicals and the rise of emissions. Atmospheric Environment, 19(3):397-407, Mar. 1985.

_____ Atmospheric methane trends over the last 10,000 years. Atmospheric Environment, 21(11):2445-2452, Nov. 1987.

_____ Atmospheric methane: recent global trends. Environmental Science & Technology, 24(4):549-553, Apr. 1990a.

_____ Constraints on the global sources of methane and an analysis of recent budgets. Tellus, 3(42B):229-236, July 1990b.

_____ Decreasing trend of methane: impredicability of future concentration. Chemosphere, 26(1-4):803-814, Jan.-Feb. 1993.

_____ Global emission of methane during the last several centuries. Chemosphere, 29(5):833-842, Sept. 1994.

Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Shearer, M.J. Trends of atmospheric methane during the 1960s and 1970s. Journal of Geophysical Research, 94(D15):18279-18288, Dec. 1989.

Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; French. J.R.J.; Holt, J.A. The influence of termites on atmospheric trace gases: CH_4, CO_2, $CHCl_3$, N_2O, CO, H_2, and light hydrocarbons. Journal of Geophysical Research, 95(D4):3619-3634, Mar. 1990.

Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Moraes, F. Atmospheric methane at Capes Meares: analysis of a high resolution data base and its implications. Journal of Geophysical Research, 98(D8):14753-14770, Aug. 1993.

Kirchgessner, D.A.; Piccot, S.D.; Wincler, J.D. Estimate of global methane emission from coal mines. Chemosphere, 26(1-4):453-472, Jan.-Feb. 1993.

Kirchhoff, V.W.J.H. Geoquímica da média e baixa atmosfera: impactos ambientais por deterioração da camada de ozônio. Geoquímica Brasiliensis, 2(1): 41-52, julho 1988.

Kirchhoff, V.W.J.H. Queimadas na Amazônia e efeito estufa. São Paulo, Contexto, 1992. 118 p.

Kirchhoff, V.W.J.H.; Marinho, E.V.A. A survey of continental concentration of CO in the Southern Hemisphere. Atmospheric Environment, 23(2)461-466, Feb. 1989.

Kirchhoff, W.J.H.; Setzer, A.W.; Pereira, M.C. Biomass burning in amazônia: seazonal effects on atmospheric O_3 an CO. Geophysical Research Letters, 16(5): 469-472, May 1989.

Kirchhoff, W.J.H.; Rasmussen, R.A. The variations of CO and O_3 concentration in a region subject to biomass burning. Journal of Geophysical Research, 95(D6):7521-7532, May 1990.

Kirchhoff V.W.J.H.; Nobre, C.A.; Pereira, E.B.; Marinho, E. V.A.; Souza, A.; Pavão, H.G.; Freire, E.D.; Silva, I.M. O.; Marques, J.; Casseti, V.; Santos, M.H.; Guimarães, S.; Coutinho, L. M. TRACE-A Brazil: proceedings of the 2^{nd} workshop. Revista Brasileira de Geofísica, 10(1):65-80, julho 1992.

Kirchhoff, V.W.J.H.; Marinho, E.V.A. Layer enhancements of tropospheric ozone in regions of biomass burning. Atmospheric Environment, 28(1):69-74, Jan. 1994.

Kirchhoff, V.W.J.H.; Alvalá, P.C. Biomass burning effects on the distribution of atmospheric methane in Brazil. Aceito para publicação no Journal of Geophysical Research, Oct. 1995.

Koyama, T. Gaseous metabolism in lake sediments and paddy soils and the production of atmospheric methane and hidrogen. Journal of Geophysical Research, 68(13):3971-3972, July 1963.

Kvenvolden, K.A.; Lorenson, T.D. Methane in permafrost - preliminary results from coring at Fairbanks, Alaska. Chemosphere, 26(1-4):609-616, Jan.-Feb. 1993.

Lacis, A.; Hansen, J.; Lec, P.; Mitchell, T.; Lebedeff, S. Greenhouse effect of trace gases, 1970-1980. Geophysical Research Letters, 8(10):1035-1038, Oct. 1981.

Lacroix, A.V. Unaccounted-for sources of fossil and isotopically-enriched methane and their contribution to the emissions inventory: a review and syntesis. Chemosphere, 26(1-4):507-557, Jan.-Feb. 1993.

Lambert, G.; Schmidt, S. Reavaluation of the oceanic flux of methane: uncertainties and long term variations. Chemosphere, 26(1-4):579-789, Jan.-Feb. 1993.

Lashof, D.A.; Ahuja, D.R. Relative contribution of greenhouse gas emissions to global warming. Nature, 344(6266):529-531, Apr. 1990.

Lelieveld, J.; Crutzen, P.J.; Bruhl, C. Climate effects of atmospheric methane. Chemosphere, 26(1-4):739-768, Jan.-Feb. 1993.

Levander, T. The relative contributions to the greenhouse effect from the use of different fuels. Atmospheric Environment, 24A(11):2707-2714, June 1990.

Martius, C.; Wassmann, R.; Thein, U.; Bandeira, A.; Rennenberg, H.; Junk, W.; Seiler, W. Methane emission from Wood-feeding termites in Amazonia. Chemosphere, 26(1-4):623-632, Jan.-Feb. 1993.

Mitchell, J.F.B. The "greenhouse" effect and climate change. Reviews of Geophysics, 27(1): 115-119, Feb. 1989.

Mitchell, C. Methane emission from coal and natual gas industries in the UK. Chemosphere, 26(1-4):441-446, Jan.-Feb. 1993.

Oliveira, M.A.S.; Kirchhoff, V.W.J.H.; Alvalá, P.C. Performance of a monitor for atmospheric methane measurements. Revista Brasileira de Geofísica, 11(1):57-64, julho 1993.

Parashar, D.C.; Gupta, J.R.; Sharma, R.C.; Singh, N. Effect of soil temperature on methane emission from paddy fields. Chemosphere, 26(1-4):247-250, Jan.-Feb. 1993.

Pearman, G.T.; Fraser, P.J. Sources of increased methane. Nature, 332(6164):489-490, Apr. 1988.

Peer, R.L.; Thorneole, S.A.; Epperson, D.L.A. Comparison of methods for estimating global methane emission form landfills. Chemosphere, 26(1-4):387-400, Jan.-Feb. 1993.

Prinn, R.; Cunnold, D.; Simmond, P.; Alyea, F.; Boldi, R.; Crawford, A.; Fraser, P.; Gutzler, D.; Hartly, D.; Rosen, R.; Rasmussen, R. Global average concentration and trend for hydroxil radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data of 1978-1990. Journal of Geophysical Research, 97(D2):2445-2461, Feb. 1992.

Ramanathan, V.; Cicerone, R.J.; Singh, H.B.; Kiehl, J.T. Trace gas trends and their potential role in climate change. Journal of Geophysical Research, 90(D3):5547-5566, June 1985.

Ramanathan, V.; Callis, L.; Cess, R.; Hansen, J.; Isaksen, I.; Kuhn, W.; Lacis, A.; Lutter, F.; Mahlmem, J.; Peck, K.; Schlesinger, M. Climate-chemical interaction and effects of changing atmospheric trace gases. Reviews of Geophysics, 25(7):1441-1482, Aug. 1987.

Rasmussen, R.A.; Khalil, M.A.K. Atmospheric methane (CH_4): trends and seasonal cycles. Journal of Geophysical Research, 86(C10):9826-9832, Oct. 1981.

Rasmussen, R.A.; Khalil, M.A.K. Global production of methane by termites. Nature, 301(5902):700-702, Feb. 1983.

_____ Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends, and interhemispheric gradient. Journal of Geophysical Research, 89(D7):11599-11605, Dec. 1984.

_____ Atmospheric trace gases: trends and distributions over the last decade. Science, 232(4758):1623-1624, June 1986.

Richey, J.R.; Devol, A.H.; Wofsy, S.C.; Victorio, R.; Ribeiro, M.N.G. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain water. Limnology and Oceanography, 33(4-1):551-561, July 1988.

Rodhe, H. A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect. Science, 248(4960): 1217-1219, June 1990.

Rowland, C.; Brauman, A.; Lobat, M.; Lepage, M. Nutritional factors affecting methane emission from termites. Chemosphere, 26(1-4):617-622, Jan.-Feb. 1993.

Sass, R.L.; Fisher, F.M.; Harcombe, P.A. Methane production and emission in a Texas rice field. Global Biogeochemical Cycles, 4(1):47-68, Mar. 1990.

Schutz, H.; Holzapfel-Pschorn, A.; Conrad, R.; Rennenberg, Seiler, W. A 3-year continuous record on the influence of daytime, season, and fertilizer treatment on methane emission rates from an italian rice paddy. Journal of Geophysical Research, 94(D13):16405-16416, Nov. 1989.

Sebacher, D.I.; Harriss, R.C.; Bartlett, K.B. Methane flux across the air-water interface: air velocity effects. Tellus Serie B, 35(2):103-109, Feb. 1983.

Seiler, W.; Conrad, R. Contribution of tropical ecosystem to the global budget of trace gases, especially CH_4, H_2, CO, and N_2O. In: Dickinson, R. E., ed. The geophysiology of Amazonia: vegetation and climate interactions. New York, Willey, 1987. p. 133-160.

Shine, K.P.; Derwent, R.G.; Wuebbles, D.J.; Morcrette, J-J. Radiactive forcing of climate. In: Houghton, J. T.; Jenkins, G. J.; Ephraums, J. J.; eds. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge, MA, Cambridge University, 1990. 364 p.

Steele, L.P.; Fraser, P.J.; Rasmussen, R.A.; Khalil, M. A.K.; Conway, T.J.; Crawford, A.J; Gammon, R.H.; Masarie, K.A.; Thaninh, K.W. The global distribution of methane in the troposphere. Journal of Atmosphere Chemistry, 5(2):125-171, June 1987.

Steele, L.P.; Dlugokenchy, E.J.; Lang, P.M.; Tans, P.P.; Martin, R.C.; Masarie, K.A. Slowing dow of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980's. Nature, 358(6384):313-316, July 1992.

Tathy, J.P.; Cros, B.; Delmas R.A.; Servant, J.; Labat, M. Methane emission from flooded forest in central Africa. Journal of Geophysical Research, 97(D6):6159-5168, Apr. 1992.

Thompson, A.T.; Cicerone, R.J. Possible perturbations to atmospheric CO, CH_4, and OH. Journal of Geophysical Research, 91(D10):10853-10864, Sept. 1986.

Vianello, R.L.; Alves, A.R. Meteorologia básica e aplicações. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, Imprensa Universitária, 1991. 449 p.

Wang, W.C.; Yung, Y.L.; Lacis, A.A.; Mo, T.; Hansen, J. E. Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases. Science, 194(4266):685-690, Nov. 1976.

Warneck, P. Chemistry of the natural atmosphere. New York, Academic, 1988. 760 p.

Wassmann, R.; Papen, H.; Rennenberg, H. Methane emissions from rice paddies and possible mitigation strategies. Chemosphere, 26(1-4):201-217, Jan.-Feb. 1993.

Watson, R.T.; Rodhe, H.; Oeschger, H.; Siegenthaler, V. Greenhouse gases and aerosols. In: Houghton, J.T.; Jenkins, G.J.; Ephraums, J.J.; eds. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge, MA, Cambridge University, 1990. 364 p.

Wayne, R.P. Chemistry of atmosphere. An introduction to the chemistry of the atmosphere of Earth, the planets, and their satellites. Oxford, Clarendon, 1985. 361 p.

World Meteorological Organization (WMO). Atmospheric ozone 1985: assessment of our understanding of the process controlling its present distribution and change, global ozone research and monitoring project. Report nº 16. Geneve, 1985, vol. 1. 478 p.

Zimmerman, P.R.; Greenberg, J.P.; Wandiga, S.O.; Crutzen, P.J. Termites: a potentially large source of atmospheric methane, carbon dioxide and molecular hydrogen. Science, 218(4572):563-565, Nov. 1982.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

RELATÓRIOS DE PESQUISA

- Reportam resultados de pesquisa tanto de natureza técnica quanto científica.

NOTAS TÉCNICO-CIENTÍFICAS

- Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, software, sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados e atlas, e documentação de projetos de engenharia.

MANUAIS TÉCNICOS

- Descrevem normas, procedimentos, instruções e orientações.

PUBLICAÇÕES DIDÁTICAS

- Apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

TESES E DISSERTAÇÕES

- Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

PUBLICAÇÕES SERIADAS

- Periódicos Técnico-científicos: Boletim de Sensoriamento Remoto, Climanálise: Boletim de Monitoramento e Análise Climática.

- Anais de Eventos