

ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE HEXAFLUORETO DE ENXOFRE (SF₆) NA COSTA NORTE E NORDESTE DO BRASIL

Stéphane P. Crispim^{a,1}, Luciana V. Gatti^{a,b,2}, Luana S. Basso^{a,3}, Ricardo S. dos Santos^{a,b,4},
Viviane F. Borges^{b,5} e Raiane A. Lopes Neves^{a,6}

^aInstituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Centro de Ciência do Sistema Terrestre, Laboratório de Gases de Efeito Estufa

^bInstituto Nacional de Pesquisas Enérgicas e Nucleares

¹stephane.crispim@gmail.com, ²luciana.gatti@inpe.br, ³luanabasso@gmail.com, ⁴ricardo.inpe@gmail.com,
⁵vivianefran.borges@gmail.com, ⁶raiane.lopesneves@gmail.com,

1. Introdução

O efeito estufa é um processo natural que ocorre devido a presença de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, os GEE são decorrentes de intensas atividades geológicas que a Terra sofreu durante milhões de anos, lançando à superfície gases com capacidade de absorver calor próximos à superfície do planeta, sendo responsáveis pela manutenção da temperatura média do planeta em aproximadamente 15° C. Caso não existissem esses gases, a energia solar que incide sobre a Terra seria completamente refletida de volta ao espaço e a temperatura do planeta seria de 18°C negativos (AHRENS, 2000). No entanto há períodos na história como a Revolução Industrial e mudanças no setor agrícola que acarretaram em um desequilíbrio no balanço entre os processos físicos, químicos e biológicos no sistema terrestre aumentando as emissões de GEE produzindo um aumento no efeito estufa, elevando a temperatura terrestre e produzindo alterações no clima (BRASSEUR *et al.*, 1999, LE QUÉRÉ *et al.*, 2013).

Os GEE absorvem energia com intensidade diferente uns dos outros, isto é, uns têm a capacidade de provocar o fenômeno de aquecimento com mais intensidade que outros. Assim, foi elaborado um índice chamado Potencial de Aquecimento Global (PAG) gerando uma estimativa do efeito climático de alguns GEE, baseado na forçante radiativa (Tabela 1), em outras palavras sendo a perturbação do equilíbrio da energia incidente e da energia emergente do planeta e no tempo de vida de cada gás na atmosfera em um determinado período, em função do CO₂ (IPCC, 2013).

Tabela 1 - Valores de PAG, forçante radiativa e tempo de permanência na atmosfera dos principais GEE.

Nome comum	Fórmula	Tempo de vida (anos)	Eficiência radiativa (W m ⁻² ppb ⁻¹)	Potencial de aquecimento global (anos)	
	química			20	100
Dióxido de carbono	CO ₂	*	1,4x10 ⁻⁵	1	1
Metano	CH ₄	12	3,7x10 ⁻⁴	84	28
Óxido nitroso	N ₂ O	121	3,0x10 ⁻³	264	265
Hexafluoreto de enxofre	SF₆	3.200	0,57	17.500	23.500

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

Fonte: IPCC, 2013.

Neste trabalho, apresentaremos o estudo do hexafluoreto de enxofre (SF₆), um gás produzido artificialmente, seu principal uso é como isolante em sistemas de transmissão de eletricidade, além de sua utilização no processo de produção de magnésio. Apresenta-se como um potente GEE, quando comparado seu PAG, ele apresenta 23.500 vezes maior do que o CO₂, além de seu tempo de vida longo na atmosfera, estimado de 800 a 3200 anos (NOAA, 2019, Forster *et al.*, 2007).

Palavras chave: Atmosfera; Efeito estufa; Hexafluoreto de Enxofre, Costa Brasileira.

2. Metodologia:

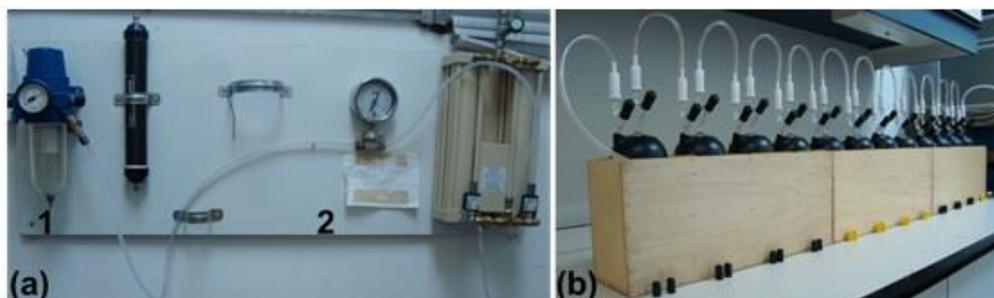
As regiões da costa norte e nordeste do Brasil foram escolhidas para a realização das medidas de SF₆, por abrangerem ambientes climáticos diversos, desta forma, mudanças climáticas que ocorram tanto no continente quanto no Oceano Atlântico, como ciclones extratropicais na porção norte e sul, Zona de Convergência Intertropical e tempestades tropicais, potencialmente podem trazer consequências importantes sobre a região costeira.

As estações de coleta na costa foram iniciadas no ano de 2006, na estação do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), na cidade de Arembépe (Bahia), onde as coletas foram até janeiro de 2010 (ABP 12,75°S, 38,15°O). A partir de 2010 foram iniciados dois locais de estudo: em Salinópolis (Pará), onde as coletas foram realizadas até 2017 (SAL 0,36°S; 47,22°O) e Maxaranguape, (NAT 5,29°S; 35,25°O) em uma região remota, a 50 km ao norte de Natal (Rio Grande do Norte), onde as coletas ocorreram até dezembro de 2015. A partir desta data, o local de estudo foi alterado para o farol da Marinha do Brasil, na região costeira da Cidade de Natal (NAT 5,78°S; 35,18°O).

Para a amostragem foram utilizados frascos de vidro Pirex com capacidade volumétrica de 2,5L., preparados previamente. A preparação consistiu em duas etapas: a primeira sendo uma etapa de limpeza, passando ar comprimido seco, com umidade relativa

menor que 1% durante 2 horas como apresentada na Figura 1, e a segunda etapa consiste em passar com uma mistura de 350 ppm de CO₂ em balanço de nitrogênio, este procedimento garante que o gás dentro do frasco, antes da amostragem, tenha concentrações menores que a concentração dos GEE e demais gases traço que serão medidos no ar.

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



Fonte: Arquivos LaGEE.

As amostragens foram realizadas em alturas variadas de acordo com cada local de coleta, conforme observado na Tabela 2. As amostras de ar foram realizadas semanalmente, sendo efetuadas entre as 12:00 e 13:00 horas (horário local) em todos os locais de estudo. As coletas eram realizadas em duplicata, sendo dois frascos coletados simultaneamente, como mecanismo de averiguar se ocorreu vazamento durante a coleta.

Tabela 2 - Informações sobre os locais de estudo na costa norte e nordeste do Brasil.

Local	Sigla	Latitude	Longitude	Altitude	Início	Término
Arembepe	ABP	12,75"S	38,15"O	15 m	10/2006	01/2010
Salinópolis	SAL	00,36"S	47,22"O	10 m	01/2010	02/2017
Maxaranguape	NAT	05,29"S	35,25"O	15 m	05/2010	07/2015
Natal	NAT	05,78"S	35,18"O	87 m	11/2015	-

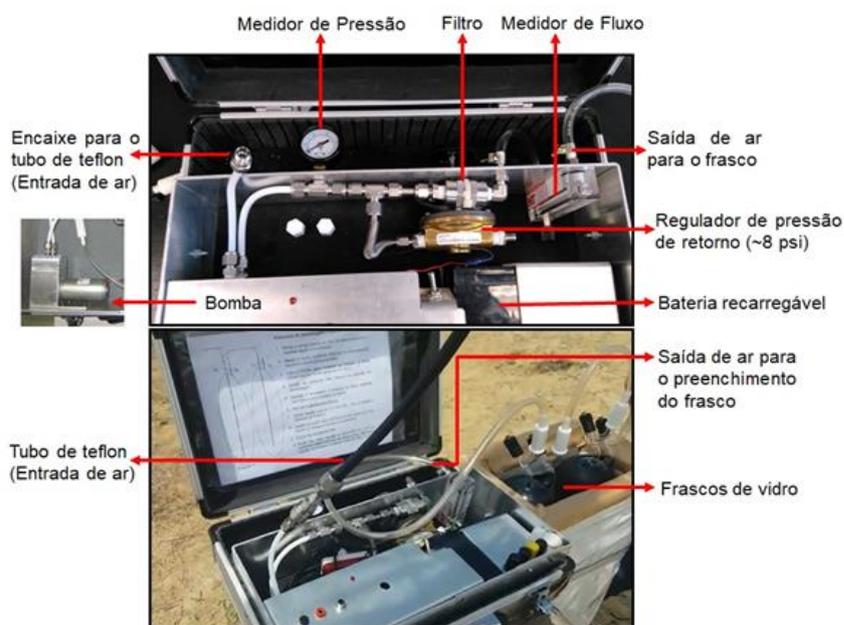
- Local em atividade até o presente momento. Altitude: considerar metros acima do nível do mar.

Fonte: Autores.

O procedimento de amostragem foi realizado com o auxílio de um amostrador portátil, idealizado por nosso colaborador Doug Guenther da NOAA e desenvolvido o design e construído no LQA/IPEN, apresentado na Figura 2. No procedimento de coleta foram passados em torno de 50 L de ar dentro dos frascos (6 L.min⁻¹) como um procedimento de condicionamento dos frascos nas condições locais, finalizando a amostragem com uma pressão de 8 psi acima da pressão atmosférica. As análises foram realizadas no Laboratório de Gases de Efeito Estufa (LaGEE), a diferença de resultado entre um frasco e outro conferem a confiabilidade da coleta, assim, a diferença máxima aceita para o SF₆ foi de 0,1 ppt. Quando a

diferença era maior do que estes valores, poderia significar algum vazamento durante o processo de amostragem, e com isso, o resultado do par amostrado foi desprezado.

Figura 2 - Detalhamento do amostrador portátil construído no laboratório e utilizado na amostragem de ar atmosférico.



Fonte: Arquivos LaGEE.

O LaGEE, localizado no Brasil iniciou suas atividades em 2004 no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), a partir da instalação da réplica do sistema para análise dos gases de efeito estufa, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hexafluoreto de enxofre (SF_6), além do monóxido de carbono (CO), denominado SAGEE (Sistema de Análise de Gases de Efeito Estufa), desenvolvido pelo ESRL/NOAA, pelo Dr. Ed Dlugokencky e executado por Andrew Croswell e Dra. Luciana Vanni Gatti. Em 2015 este laboratório (Figura 3) foi realocado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) onde se encontra atualmente e denominado LaGEE (Laboratório de Gases de Efeito Estufa).

A quantificação do gás SF_6 é realizada juntamente com o N_2O e foram realizados em um cromatógrafo gasoso da marca HewlettPackard® – modelo HP 6890 series Plus+, com Detector de Captura Eletrônica (Electron Capture Detector - ECD), esquematizado na Figura 3, sendo sua precisão na análise de 0,2 ppb para N_2O e 0,02 ppt para SF_6 . E para garantir uma melhor precisão dos resultados, durante a análise a detecção das amostras são intercaladas com a detecção de padrões referência, com este procedimento as respostas do detector, que poderiam ser alteradas com as variações de temperatura e pressão do ambiente, são normalizadas. Maiores detalhes sobre as coletas e quantificação do SF_6 podem ser obtidos em Borges (2018) e Santos (2019).

Figura 3 - LaGEE/ INPE. Onde: 1) Monitor LI-COR (CO₂); 2) Monitor de CO/H₂ Peak Laboratories (CO/H₂); 3) Cromatógrafo gasoso HP (N₂O/SF₆/ CH₄); 4) Controlador de fluxo dos gases; 5) Válvula “Sample select e System select”; 6) sample/CO reference; 7) Medidor de vácuo e Receptor de amostras; 8) Interface do cromatógrafo; 9) Banho resfriador; 10) Tela operacional; 11) Central única de processamento (CPU); 12) Interface do monitor de CO₂; 13) Interfaces das válvulas e do monitor CO/H₂.



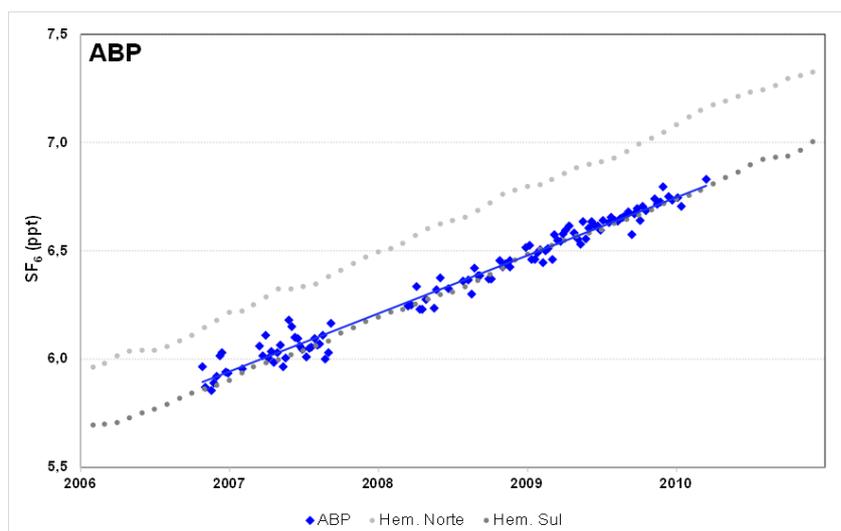
Fonte: Arquivos LaGEE.

3.Resultados e Discussão:

Neste estudo são apresentadas as séries temporais das localidades com coletas na costa Norte e Nordeste do País até o ano de 2018, os resultados foram individualizados para uma melhor análise.

O primeiro local na costa estudado pelo LaGEE foi ABP, com coletas de amostras desde outubro do ano 2006 até janeiro de 2010, na Figura 4 podemos observar os resultados das análises dessas amostras. Observamos neste período um aumento das concentrações de SF₆, a uma taxa média de aproximadamente 0,268 ppt/ano para o período estudado. Deve-se destacar que em decorrência de sua posição geográfica este local recebe influência das massas de ar provenientes apenas do Hemisfério Sul (HS). Portanto, as concentrações observadas neste local são muito próximas a concentração média observada para o HS.

Figura 4 - Série temporal das médias de concentrações de SF₆ nas coletas realizadas em ABP.



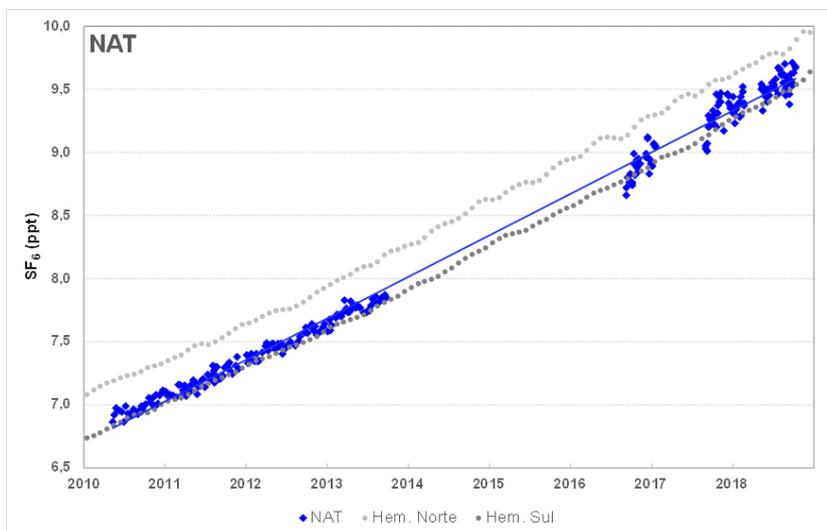
Fonte: Autores.

O segundo local de coleta iniciado em maio do ano de 2010 foi NAT e permanece até a atualidade. No período inicial das coletas, o local de NAT ficava em uma praia deserta a 50km ao norte da cidade de Natal, no município de Maxaranguape. Este local era remoto e sem influência antrópica. A partir de dezembro de 2015, o local foi transferido para um farol, na área urbana da cidade de Natal. O Farol de Mãe Luiza da Marinha do Brasil fica localizado em um morro, próximo a praia, totalizando uma altura de 85m acima do nível do mar. No entanto, manutenção em portos de geradores instalados em navios poderiam contaminar as amostras vindas do Oceano Atlântico, além de manutenção em transformadores na linha de distribuição de energia elétrica em geral. Pode-se observar que a linha de tendência quando analisamos até antes da mudança sofre uma alteração muito considerável, a taxa de crescimento médio encontrado foi de aproximadamente 0,328 ppt/ano para todo o período. Nesta taxa de crescimento ocorre um aumento visível após a mudança do local de coleta (Figura 5), que pode ser tanto pelas contaminações da área urbana e suas prováveis fontes pontuais, como também pelo aumento do crescimento global. Assim como em ABP, as concentrações observadas em NAT são muito próximas a concentração média observada para o HS, pois devido a sua localização, este local de amostragem também recebe maior influência das massas de ar do HS.

E por fim SAL outro importante local de estudo, com coletas de amostras realizadas desde janeiro de ano 2010 até março de 2017, Figura 6, onde podemos observar os resultados das análises dessas amostras, e o aumento das concentrações de SF₆ no período. Observa-se uma taxa de crescimento de aproximadamente 0,317 ppt/ano, similar a taxa encontrada em NAT. No entanto, sua posição geográfica faz com que receba massas de ar provenientes do

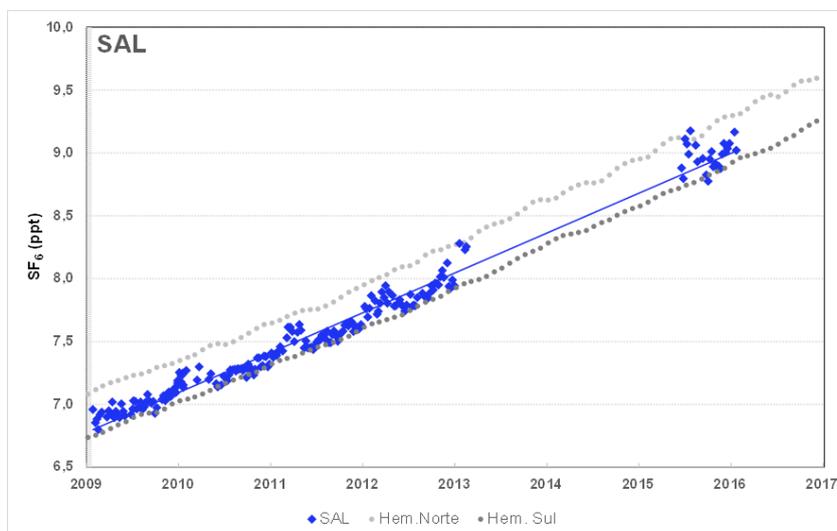
HS durante 7 meses do ano e do HN em 5 meses do ano. Apesar de sua sazonalidade, isto é, da variação nas origens das massas de ar, ainda assim, a taxa de crescimento encontrada é semelhante com as da HS e HN, pois quase 75% dessas massas são oriundas do HS.

Figura 5 - Série temporal das médias de concentrações de SF₆ nas coletas realizadas em NAT.



Fonte: Autores.

Figura 6 - Série temporal das médias de concentrações de SF₆ nas coletas realizadas em SAL.



Fonte: Autores.

4. Conclusões:

Desde o início dos estudos em 2006 até o ano de 2018, foi observado que o gás de estudo na costa norte e nordeste brasileira, SF₆, apresentou aumento nas concentrações ano após ano, acompanhando o mesmo padrão de aumento observado nas concentrações do hemisfério norte e sul, sugerindo que nestas regiões não há emissão significativa de SF₆.

Agradecimentos:

Agradecemos à FAPESP (processo FAPESP 2016/02018-2 e 2018/14006-4), ao CNPq (processo CNPq 480713/2013-8), à ERC (*European Research Council* no programa Horizon 2020), ERC (projeto GeoCarbon) pelo apoio financeiro na execução do projeto.

5.Referências:

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

BORGES, V.F. **Caracterização da Distribuição dos Gases de Efeito Estufa na Costa Norte/Nordeste do Brasil**. 2018. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S., *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Ed. Oxford University Press, 1ª edição, New York, 1999.

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

LE QUÉRÉ, C.; ANDRES, R.J.; BODEN, T.; CONWAY, T.; HOUGHTON, R.A.; HOUSE, J.I.; MARLAND, G.; PETERS, G.P.; van der WERF, G.R.; AHLSTRÖM, A.; ANDREW, R.M.; BOPP, L.; CANADELL, J.G.; CIAIS, P.; DONEY, S.C.; ENRIGHT, C.; FRIEDLINGSTEIN, P.; HUNTINGFORD, C.; JAIN, A.K.; JOURDAIN, C.; KATO, E.; KEELING, R.F.; KLEIN GOLDEWIJK, K.; LEVIS, S.; LEVY, P.; LOMAS, M.; POULTER, B.; RAUPACH, M.R.; SCHWINGER, J.; SITCH, S.; STOCKER, B.D.; VIOVY, N.; ZAEHLE, S.; ZENG, N., The global carbon budget 1959–2011, *Earth System Sci.*, **5**, 165–185, 2013.*IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp, doi:10.1017/CBO9781107415324.

MORRIS, R. A., MILLER, T. M., VIGGIANO, A. A., PAULSON, J. F., SOLOMON, S., AND REID, G.: *Effects of electron and ion reactions on atmospheric lifetimes of fully fluorinated compounds*, J. Geophys. Res., 100, 1287–1294, 1995.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. *Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division, Sulfur hexafluoride (SF₆)* – Combined Data Set. Disponível em: <[http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/combined/SF₆.html](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/combined/SF6.html)>. Acesso em: abril 2019.

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

SANTOS, R. S. **Estudo do crescimento da concentração de hexafluoreto de enxofre (SF₆) na costa norte e nordeste do Brasil**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.