

## Efeitos climáticos do metano na atmosfera

**Cícero Fernandes A. Vieira**  
calmeidavieira@yahoo.  
com.br

**Lutero C. De Lima**  
lutero@uece.br

**Mariane Mendes Coutinho**  
mariane\_coutinho@yahoo.  
co.uk

**Francisco Sales A.  
Cavalvante**  
fsales@uece.br

### Resumo

Uma visão dos efeitos e concentrações do gás metano na atmosfera é apresentada neste estudo, focando-se nas suas fontes e sumidouros e nos seus impactos diretos e indiretos sobre o clima. O metano é um importante gás de efeito estufa e sua concentração na atmosfera tem aumentado devido à ação de fontes antropogênicas desde a era pré-industrial. A adição de metano na atmosfera é mais efetiva para o efeito estufa do que a adição de uma mesma quantidade em massa ou número de moléculas de dióxido de carbono. O metano tem um impacto significativo sobre os níveis de outros componentes atmosféricos, como o ozônio, o vapor de água e o radical hidroxila, sendo a reação com este último o principal mecanismo de remoção do metano da atmosfera. O balanço entre as fontes e sumidouros e as interações do metano com outros gases na atmosfera são fundamentais na determinação do efeito radiativo total do metano.

*Palavras-chave:* Metano. Efeito estufa. Química da atmosfera. Mudanças globais.

### Abstract

A vision of the effects and the concentrations of methane in the atmosphere is presented in this study, focusing on its sources and sinks, and on direct and indirect impacts on climate. Methane is an important greenhouse gas and its atmospheric concentration has increased due to anthropogenic sources since the pre-industrial era. The addition of methane to the atmosphere is more effective for the greenhouse effect than the addition of the same mass or number of molecules of carbon dioxide. Methane has a significant impact on atmospheric levels of other atmospheric compounds, as ozone, water vapour and the hydroxyl radical, and the reaction with the latter is the main mechanism for methane removal. Balance between sources and sinks and interactions with other gases are crucial to determine the total radiative effect of methane.

*Keywords:* Methane. Greenhouse gases. Atmospheric chemistry. Global change

## 1 Introdução

O interesse no efeito das atividades humanas sobre o clima global tem estado bastante concentrado no CO<sub>2</sub> devido à sua importância como um gás de efeito estufa e também ao seu rápido crescimento em concentração na atmosfera. No entanto, está claro que há outros gases com efeitos significativos sobre o clima, e um deles é o metano, que ocupa o segundo lugar em importância nas condições atuais do efeito estufa produzido pelo homem, logo em seguida ao CO<sub>2</sub>.

Embora o metano tenha sido detectado na atmosfera em 1948, por Marcel V. Migeotte (University Columbus, Ohio), de acordo com Schmidt (2004) a sua importância para o clima foi somente recentemente revelada por três importantes descobertas. A primeira, por Wei-Chyung Wang e colaboradores do Goddard Institute for Space Studies (GISS) da NASA (National Aeronautics and Space Administration) em 1976, revelou que o metano é, na verdade, um gás do efeito estufa de importância significativa na atmosfera, absorvendo algumas frequências de radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre que seriam de outra forma liberadas para o espaço.

A segunda descoberta resultou da análise de núcleos de gelo da Groenlândia e Antártida, retirados através de perfuração profunda da camada de gelo. Essas amostras de vários quilômetros mostraram, com detalhes, as mudanças climáticas ao longo de séculos, milênios e centenas de milênios. Na maior parte das vezes, o limite anual da deposição das camadas de gelo pôde ser identificado, o que possibilitou a construção de uma escala de tempo precisa para as modificações no clima encontradas nessas amostras de gelo. Os pesquisadores (tais como Jerome Chapellaz de Grenoble, França) também conseguiram isolar gases capturados em minúsculas bolhas de gelo. Os gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dentro destas bolhas mostraram

que a concentração de metano e dióxido de carbono tem crescido rapidamente desde o início do período industrial, sendo que a concentração de metano mais do que dobrou nos últimos 150 anos, com uma contribuição para aumentar o efeito estufa correspondendo a quase metade da associada ao aumento do dióxido de carbono no mesmo período.

A terceira descoberta resultou de uma investigação feita por Jeff Severinghaus do Instituto Scripps de Oceanografia e Ed Brook da Universidade do Estado de Washington, que usando novas técnicas em geoquímica baseadas nos isótopos de nitrogênio que reagem a mudanças rápidas de temperatura, mostraram que o metano aumenta rapidamente com o aquecimento climático, com um pequeno atraso em relação à temperatura. Assim, o metano não somente afeta o clima através do efeito estufa, mas também é afetado por ele (Schmidt, 2004).

O Metano (CH<sub>4</sub>) é o gás traço orgânico mais abundante na atmosfera. Em relação aos gases do efeito estufa na troposfera, ele ocupa o terceiro lugar em abundância, seguindo o vapor de água e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Na verdade, a adição de metano à atmosfera contribui de maneira muito mais efetiva para o efeito estufa do que a adição de uma mesma quantidade em massa ou número de moléculas de dióxido de carbono (Wuebbles e Hayhoe, 2002).

O aumento das concentrações de metano na atmosfera não influencia apenas diretamente o clima, mas também indiretamente através de reações químicas. O principal mecanismo de remoção do metano da atmosfera é a reação com o radical hidroxila (OH), que ajuda a controlar a quantidade de OH na atmosfera. O metano também afeta as concentrações de vapor d'água e ozônio na estratosfera, bem como desempenha uma função fundamental na transformação do cloro reativo no menos reativo HCl na estratosfera.

Neste trabalho, mostra-se uma visão dos efeitos e concentrações do metano na química da atmosfera, e os seus impactos diretos e indiretos na atmosfera e no clima. Na seção 2 são descritas as principais características químicas e físicas do metano. Na seção 3, as fontes e sumidouros do metano são discutidos de forma sucinta. A atuação do metano como forçante radiativo é examinada na seção 4, e na seção 5 as reações químicas do metano na atmosfera são descritas. O potencial do metano para o aquecimento global é discutido na seção 6 e a seção 7 apresenta os comentários finais.

## 2 Identificação

O metano, primeiro membro da série dos alcanos, é uma substância apolar e apresenta-se como um gás incolor e inodoro com uma densidade em torno de 0,7 kg/m<sup>3</sup>, que se liquefaz a -164,5°C. Quando liquefeito apresenta densidade 464,5 kg/m<sup>3</sup>, e, por sua vez, solidifica-se a -183°C. Seu ponto triplo é na temperatura de -182,5°C. O gás metano sofre auto-ignição a uma temperatura de 600°C.

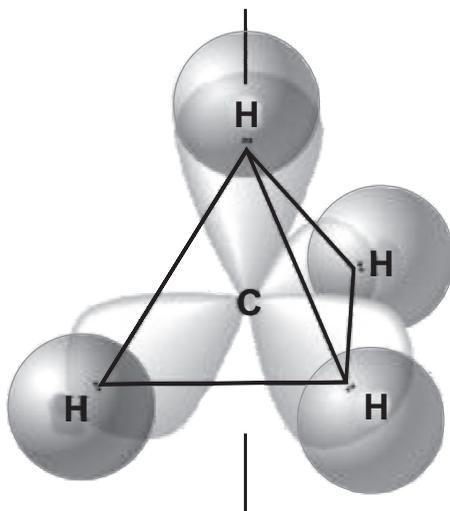
Uma de suas fontes pode ser um pântano, como produto final da fermentação anaeróbica que sofre a celulose sob a ação de microorganismos, cuja reação química é representada por:



O metano foi descoberto por Alessandro Volta, que lhe deu o nome de *gás dos pântanos*. Este gás também se forma em depósitos de lixo e materiais de esgoto.

Existe também em minas de carvão mineral, onde juntamente com o oxigênio pode formar uma mistura altamente explosiva chamada de "grisu". Para minimizar o risco de acidentes, é importante que a concentração de metano na atmosfera esteja abaixo de 5% (entre 5% e 15% há risco de explosão). Um dispositivo de segurança costumeiramente utilizado contra esta mistura é a chamada lâmpada dos mineiros, ou lâmpada de Davy (Hamphry Davy, cientista inglês), que consiste em uma chama envolvida por uma tela metálica. Assim que a chama da lâmpada é envolvida por uma atmosfera de grisu, ocorre uma pequena explosão que apaga a chama, alertando os mineiros para a presença do perigo.

O formato da molécula do metano é representado por um tetraedro regular, onde existe a sobreposição de cada uma dos orbitais sp<sup>3</sup> do carbono com o orbital s do hidrogênio como mostrado na Fig. 1.



**Figura 1:** Estrutura tetraédrica da molécula do metano com massa molar de 16,04 g/mol.

Experimentalmente verificou-se que o metano tem estrutura tetraédrica altamente simétrica. Cada uma das quatro ligações carbono-hidrogênio tem exatamente o mesmo comprimento, 110 pm. O ângulo formado por qualquer par de ligações é o ângulo tetraédrico de  $109,5^\circ$ . Para se destruir cada uma das ligações do metano são necessários 435 kJ/mol de energia.

De acordo com Morrison e Boyd (1996), já que o metano no estado líquido é ainda um composto molecular, suas débeis forças intermoleculares, do tipo interações dipolo-dipolo e força de Van der Waals, são muito mais fáceis de vencer que as forças inter-iônicas, nos compostos iônicos, daí resultando ser a ebulição do metano ( $-161,5^\circ\text{C}$ ) bem mais baixa que a ebulição do cloreto de sódio ( $1413^\circ\text{C}$ ), por exemplo. Para se ter idéia, os pontos de ebulição dos compostos orgânicos escalonam-se crescentemente, a partir do diminuto e apolar metano, e raramente se encontram pontos de ebulição muito acima de  $350^\circ\text{C}$ . Por ser uma substância apolar, o metano quando liquefeito é pouco solúvel em água, mas muito solúvel em líquidos orgânicos como a gasolina, o éter ou o álcool, sendo essas propriedades típicas dos compostos da família dos alcanos.

Quando se pretende obter o metano em alto grau de pureza, procede-se sua separação de outros constituintes do gás natural (na sua maioria, outros alcanos) por destilação fracionada, todavia, a maior parte do metano é utilizada como combustível sem qualquer purificação prévia.

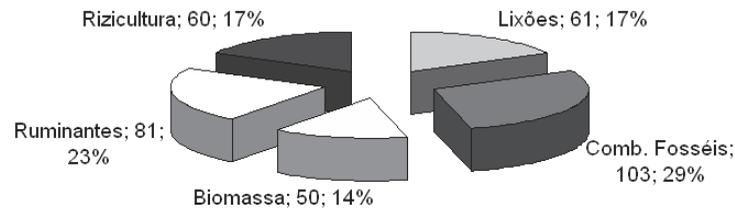
### 3 Fontes e sumidouros

A tendência da concentração do metano na atmosfera é determinada por fontes e sumidouros que determinam sua razão de crescimento. A discussão sobre as fontes e sumidouros do metano, nas subseções 3.1 e 3.2 a seguir, baseia-se principalmente no material apresentado em Wuebbles e Hayhoe (2002) e nos relatórios do do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, do inglês “Intergovernmental Panel on Climate Change”).

#### 3.1 Fontes

O metano, diferentemente do dióxido de carbono, tem uma grande variedade de fontes, sejam elas naturais ou antropogênicas. As emissões antropogênicas são provenientes da agricultura e de depósitos de lixo, incluindo cultivo de arroz irrigado, fermentação entérica, resíduos de origem animal e humana, queima de biomassa, aterros de lixo e extração de combustíveis fósseis do tipo petróleo, gás natural ou carvão. Com relação às fontes naturais, pode-se citar terras alagadas, colônias de cupins, animais ruminantes, oceanos e hidratos de metano. Estimativas indicam que as emissões provenientes de atividade humana têm uma grande contribuição no total de metano emitido para a atmosfera, incluindo fontes biogênicas com uma produção da ordem de 275 Tg /ano (onde Tg equivale a  $10^{12}$  g) e emissões relacionadas a combustíveis fósseis com cerca de 103 Tg/ano, enquanto que o total das fontes naturais é de aproximadamente 160 Tg/ano, perfazendo um total geral de aproximadamente 535 Tg/ano (IPCC, 1996, segundo Wuebbles e Hayhoe, 2002). A Figura

2 mostra a contribuição das fontes individuais na emissão antropogênica total de metano, apontando para 365 Tg/ano, que é aproximadamente 7% menor do que o estimado pelo IPCC (1996). Essa diferença pode possivelmente ser devido à incertezas estatísticas de estimação.



**Figura 2:** Contribuição de fontes individuais para emissões antropogênicas de metano com valores em Tg e em porcentagem. Adaptada de Wuebbles e Hayhoe (2002).

Devido à variedade de fontes de metano, as emissões são afetadas por vários fatores, incluindo uso de energia, distribuição populacional, práticas agrícolas e clima. Em relação às fontes biogênicas, onde é fundamental o papel da decomposição anaeróbica e redução do material orgânico por bactérias, foi observado que a faixa de temperatura ideal para as transformações químicas de produção de metano é em torno de 37°C a 45°C. Esta dependência de temperatura é um fator importante para mudanças futuras nas emissões provenientes de solos alagados, como pântanos, mangues, etc., representando uma realimentação nas mudanças climáticas à medida que o aquecimento atmosférico intensifica as emissões de CH<sub>4</sub> destas fontes, e o aumento da concentração de CH<sub>4</sub> na atmosfera, por sua vez, intensifica o aquecimento.

A principal fonte de emissões de metano relacionadas a combustíveis fósseis são os vazamentos ocorridos durante o processamento, transmissão e distribuição de gás natural, uma vez que 90% deste gás é composto de metano. O tamanho desta fonte depende diretamente da razão de perda, que foi estimado em torno de 1% a 2% do gás natural produzido nos países desenvolvidos. Incertezas substanciais existem, haja vista que os valores estimados são baseados em países desenvolvidos onde o transporte é provavelmente melhor controlado do que em países menos desenvolvidos. O metano é também emitido das minas de carvão, onde o gás que foi capturado entre placas de carvão durante sua formação é liberado durante a extração do carvão. Emissões globais ou até regionais de metano, provenientes do carvão e minas, dependem de muitos fatores tais como o tipo de carvão, a profundidade da mina e prática de mineração, a quantidade de metano contido nos filões, e se o metano é queimado ou liberado.

### 3.2 Sumidouros

Em contraste com as numerosas fontes de metano, existem poucos sumidouros para o metano troposférico, sendo que a maior parte dele é removida pela reação com o radical hidroxila OH, que é produzido fotoquimicamente na atmosfera. De acordo com Wuebbles e Hayhoe (2002), o radical hidroxila é responsável pela remoção de cerca de 500 Tg/ano de metano, que corresponde a aproximadamente 90 % da remoção total de metano. Outros sumidouros menores são a oxidação de solo seco (30 Tg/ano, aproximadamente 5%), e o transporte para a estratosfera, que foi estimado em 40 Tg/ano ou 7 % pelo IPCC (1996), mas recalculado posteriormente para 27 Tg/ano com base em dados do Satélite de Pesquisas da Alta Atmosfera (Upper Atmosphere Research Satellite).

A principal fonte de OH na troposfera é a fotodissociação do ozônio e do vapor de água, embora a fotodissociação de outros gases traço como peróxidos, acetona e formaldeídos possa ser a principal fonte em regiões poluídas e na alta troposfera. O radical OH é o principal oxidante para a maioria dos poluentes troposféricos, incluindo CO, NO<sub>x</sub> e compostos orgânicos. O metano é o mais abundante composto orgânico na atmosfera, de modo que influencia bastante a capacidade de oxidação na troposfera, sendo responsável por grande parte da perda de OH na troposfera. Isso faz com haja um decréscimo em OH quando há um aumento na quantidade de metano, o que leva, por sua vez, a um aumento ainda maior na quantidade de metano (IPCC, 2001).

É claro, assim, que a quantidade de metano removido pela reação com OH, que como foi dito acima chega a quase 90% da sua destruição total na troposfera, depende dos níveis de OH, e estes variam bastante com a estação do ano, hora do dia e localização geográfica. A maior parte das estimativas de concentração de OH vem sendo obtidas através de medidas da concentração de moléculas de um gás traço como o metilclorofórmio ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ), que pode ser usado para estimar a concentração de OH com um modelo de transporte químico.

A Figura 3 mostra um diagrama esquemático simplificado das fontes e sumidouros do metano.

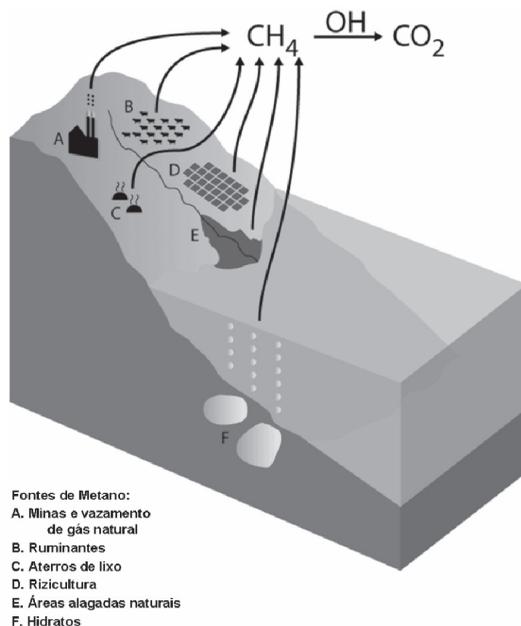


Figura 3: Diagrama esquemático das fontes e sumidouros do metano. Adaptado de Schmidt (2004).

#### 4 Forçante radiativo

O termo forçante radiativo foi empregado nas avaliações do IPCC para denotar uma perturbação externa imposta ao balanço de energia radiativa do clima da Terra. Esta perturbação pode ser causada por mudanças seculares nas concentrações de espécies radiativamente ativas, (por exemplo,  $\text{CO}_2$  ou aerossóis), mudanças na radiação solar incidente no planeta, ou outras mudanças que afetam a energia radiativa absorvida pela superfície, (por exemplo, mudanças nas propriedades de reflexão da superfície). Este desequilíbrio no balanço de radiação tem o potencial de levar a mudanças nos parâmetros do clima e, assim, a um novo estado de equilíbrio para o sistema climático. Os relatórios do IPCC definiram forçante radiativo do sistema climático como a mudança causada pela introdução de uma perturbação ou um agente na irradiação líquida (em  $\text{Wm}^{-2}$ ) na tropopausa depois que as temperaturas estratosféricas tenham reajustado o equilíbrio radiativo, com todo o resto mantido constante. Sendo definido desse modo, o forçante radiativo de mudanças climáticas é um conceito que fornece uma forma simples, mas importante, de estimar os impactos relativos a diferentes causas naturais ou antropogênicas no sistema superfície-troposfera.

O primeiro relatório do IPCC em 1990 reconheceu a existência de agentes que podem causar mudanças climáticas, incluindo gases de efeito estufa, mudanças no uso da terra, aerossóis atmosféricos e radiação solar, e realizou estimativas quantitativas dos forçantes dos gases de efeito estufa desde a era pré-industrial. O número de agentes reconhecidos como tendo o potencial de atuar em mudanças climáticas aumentou desde esse relatório, bem como o conhecimento de suas características espaço-temporais de atuação e magnitude. Para os gases de efeito estufa bem misturados na troposfera -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e halocarbonetos - o tempo de vida longo e a distribuição espacial aproximadamente uniforme implicam que algumas observações juntamente com o conhecimento de suas propriedades radiativas são suficientes para produzir uma estimativa do forçante radiativo com alto grau de confiança (IPCC, 2001).

De acordo com o IPCC (2001), o forçante radiativo do metano cresce aproximadamente com a raiz quadrada de sua concentração, conforme a expressão:

$$\Delta F = \alpha (\sqrt{M} - \sqrt{M_0}) - (f(M, N_0) - f(M_0, N_0)), \quad (2)$$

onde  $\alpha=0.036$ ,  $M$  é a concentração de  $\text{CH}_4$  em ppb (partes por bilhão),  $N$  é a concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  em ppb e o índice 0 sub-escrito denota uma concentração não perturbada. A expressão  $f(M, N_0)$  é dada por

$$f(M, N_0) = 0.47 \ln \left[ 1 + 2.01 \times 10^{-5} (MN)^{0.75} + 5.31 \times 10^{-15} M (MN)^{1.52} \right]$$

A abundância e os valores dos forçantes radiativos para os gases de efeito estufa com maiores contribuições são mostrados na Tabela 1. Na Tabela 2 são mostradas as variações na concentração e forçante radiativo desses mesmos gases entre 1998 e 2005. Sabe-se que os níveis atmosféricos atuais do metano não ocorreram na atmosfera pelo menos nos últimos 650 mil anos e, considerando-se somente os últimos 25 anos, sua abundância cresceu em 30 % (IPCC, 2007). No entanto, sua razão de crescimento decresceu nesse mesmo período, ao mesmo tempo em que apresentou grande variabilidade interanual. Esse decréscimo na razão de crescimento e suas conseqüências para mudanças futuras ainda não são compreendidos, mas estão claramente relacionados a mudanças no balanço entre as fontes e sumidouros do metano (vide seção 3). No caso dos gases clorofluorcarbonos (por exemplo, CFC-11 e CFC-12), é importante notar que eles eram muito usados como agentes refrigeradores e em outros processos industriais até que se descobriu que causavam a destruição do ozônio na estratosfera. Assim, suas concentrações apresentam agora uma tendência a diminuir devido a acordos internacionais que buscam proteger a camada de ozônio.

**Tabela 1:** Abundância dos gases de efeito estufa bem misturados na atmosfera em 1998 e seus respectivos valores na era pré-industrial (1750). Na última coluna são mostrados os valores do forçante radiativo devido à mudança na abundância. A razão de mistura em volume para o  $\text{CO}_2$  está em ppm, para o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{N}_2\text{O}$  em ppb, e para os demais em ppt. Adaptada de IPCC (2001).

Gás	Abundância (1750)	Abundância (1998)	Forçante Radiativo ( $\text{Wm}^{-2}$ )
$\text{CO}_2$	278	365	1,46
$\text{CH}_4$	700	1745	0,48
$\text{N}_2\text{O}$	270	314	0,15
CFC-11	0	268	0,07
CFC-12	0	533	0,17

**Tabela 2:** Diferença entre os valores de concentração e forçante radiativo para os gases da Tabela 1 entre 2005 e 1998. Adaptada de IPCC (2007).

Gás	Variação na concentração desde 1998	Variação no Forçante Radiativo desde 1998 (%)
$\text{CO}_2$	+13 ppm	+13
$\text{CH}_4$	+11 ppb	-
$\text{N}_2\text{O}$	+5 ppb	+11
CFC-11	-13 ppt	-5
CFC-12	+4 ppt	+1

#### 4.1 Efeitos diretos do metano

Como os demais gases de efeito estufa, o metano absorve radiações no infravermelho provenientes da superfície terrestre e emite radiações para o espaço nas mais baixas temperaturas atmosféricas, levando a um aprisionamento de radiação infravermelha na atmosfera, o que é chamado de efeito estufa. A diferença entre a radiação solar absorvida e a radiação infravermelha emitida determina o forçante radiativo líquido no clima. O efeito combinado do metano e outros gases de efeito estufa tem aproximadamente dobrado o aumento total do forçante radiativo no clima em relação àquele do  $\text{CO}_2$ .

Embora a quantidade de metano na atmosfera seja menor que 0,5% da de  $\text{CO}_2$ , o metano é um importante gás de efeito estufa. Em base molar, a adição de um mol de  $\text{CH}_4$  na atmosfera é aproximadamente 24 vezes mais efetiva na absorção de

radiação infravermelha do que um mol de CO<sub>2</sub>, de acordo com World Meteorological Organization (WMO, 1999). Por sua vez, em base de massa, a adição na atmosfera de 1 kg de metano tem um efeito estufa sobre o clima 66 vezes mais potente que um quilograma de CO<sub>2</sub>. Embora o tempo de vida do CO<sub>2</sub> na atmosfera seja da ordem de 50 a 200 anos, sendo bem maior que o tempo de vida do metano que é cerca de 12 anos (IPCC, 1996), é importante reconhecer que a dissociação do metano também produz CO<sub>2</sub> resultando em um forçante radiativo adicional ao do metano proveniente das fontes fósseis (Wuebbles e Hayhoe, 2002).

As faixas espectrais mais ativas de absorção da radiação infravermelha pelo metano estão nos comprimentos mais curtos da “janela” de ondas longas (aproximadamente entre 7µm e 13µm, onde há pouca absorção por H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>), sendo a banda de absorção em 7,66 µm a mais importante.

Alguns estudos utilizando modelos climáticos (GCM – Global Climate Models) consideram os efeitos do metano na atmosfera de forma explícita (por exemplo, Hansen et al, 1988, Wang et al. 1991), enquanto muitos outros levam em consideração somente o seu forçante radiativo, incluído através do correspondente aumento no CO<sub>2</sub>.

O IPCC (1996), segundo Wuebbles e Hayhoe (2002), calculou que o efeito radiativo direto do aumento do metano desde meados de 1700 produziu um aumento no forçante radiativo de 0,47 Wm<sup>-2</sup>, o que representa aproximadamente 19% da variação total no forçante radiativo devido ao CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa neste período de tempo. A análise mais recente do forçante radiativo para o metano feita por Jain et al. (2000) contabilizou variações sazonais e latitudinais nas concentrações de metano, obtendo uma maior contribuição para o forçante radiativo do metano que estudos anteriores. A média global anual do forçante radiativo obtida foi de  $4,67 \times 10^{-4}$  Wm<sup>-2</sup> para variações de 1 ppb no metano, enquanto que o valor no IPCC (1996) foi de  $3,7 \times 10^{-4}$  Wm<sup>-2</sup>. A variação estimada no forçante radiativo desde a era pré-industrial até 1992 foi de 0,55 Wm<sup>-2</sup>, (valor também encontrado por Minschawaner et al., 1998, com base na distribuição observada do metano pelo Satélite de Pesquisa para Alta Atmosfera), enquanto que no IPCC (1996) o valor foi de 0.47 Wm<sup>-2</sup>.

Vários estudos avaliaram os potenciais efeitos da duplicação das concentrações de metano no forçante radiativo e temperatura da superfície usando modelos radiativo-convectivos, (por exemplo, Owens et al., 1985; Ramanathan et al., 1987), calculando acréscimos de temperatura da superfície na faixa de 0,2°C a 0,3°C para um aumento de 1,6 para 3,2 ppmv<sup>-1</sup> (parte por milhão por volume) na concentração de metano. Owens et al. (1985) obtiveram, para a duplicação de 1.7 ppmv<sup>-1</sup> para 3.4 ppmv<sup>-1</sup>, um aumento direto de 0,34°C na temperatura da superfície, e um adicional de 0,26°C devido aos efeitos indiretos induzidos pelo metano no dióxido de carbono e ozônio (Wuebbles e Hayhoe, 2002).

Na Tabela 3, as variações no forçante radiativo devido ao aumento do metano são comparadas às variações totais no forçante devido a todos os gases de efeito estufa para três cenários de emissão do IPCC (alta, média e baixa). Nota-se que os dois subintervalos com início mais recente (1990 – 2025 e 1990 – 2050), de apenas algumas décadas de duração, apresentam valores de mudança no forçante radiativo bastante grandes relativamente aos valores para os correspondentes intervalos maiores de início anterior (1765 – 2025 e 1765 – 2050), que têm durações superiores a duzentos anos. Nota-se, também, a significativa participação do metano no aumento do forçante radiativo devido a todos os gases de efeito estufa. Ressalta-se que os valores dessa tabela foram obtidos sem levar em consideração os efeitos indiretos das reações químicas do metano discutidos na próxima seção.

**Tabela 3:** Variações no forçante radiativo (W/m<sup>2</sup>) devido ao aumento do metano e variações totais devido a todos os gases de efeito estufa em três diferentes cenários do IPCC (1996): IS92e (cenário de emissão alta) IS92c (cenário de emissão baixa) e IS92a (cenário de emissão média). Adaptada de Wuebbles e Hayhoe (2002).

Período	IS92a			IS92c			IS92e		
	CH <sub>4</sub>	Todos	%	CH <sub>4</sub>	Todos	%	CH <sub>4</sub>	Todos	%
1765 – 2025	0,66	4,01	16,4	0,59	3,63	16,2	0,69	4,31	16,0
1765 – 2050	0,83	5,37	15,4	0,65	4,37	14,9	0,89	6,12	14,5
1990 – 2025	0,19	1,61	11,8	0,12	1,23	9,7	0,22	1,91	11,5
1990 – 2050	0,36	2,97	12,1	0,18	1,97	9,1	0,42	3,72	11,3

#### 4.2 Efeitos indiretos do metano

Somando-se aos seus efeitos diretos de forçante radiativo do clima, o metano também pode influenciar o clima indiretamente através de interações químicas com outros importantes gases de efeito radiativo. Os processos químicos

troposféricos que determinam os efeitos indiretos no efeito estufa são muito complexos e ainda não são compreendidos inteiramente.

Como foi discutido na seção 3.2, o metano é o mais importante contribuinte para a concentração de hidroxila, agente primário de oxidação na troposfera que, por sua vez, determina a razão de remoção do metano na atmosfera. A oxidação do metano é também uma fonte significativa de ozônio troposférico e estratosférico, vapor de água estratosférico, e seu produto final, o dióxido de carbono (vide seção 5).

A realimentação do aumento do  $\text{CH}_4$  pela reação com OH, discutida na seção 3.2, é responsável por um aumento de 25 % a 35 % no forçante direto devido ao  $\text{CH}_4$  (IPCC, 2001). Conforme Wuebbles e Hayhoe (2002), a determinação da variação de OH causada por emissões de  $\text{CH}_4$  é difícil devido a incertezas associadas à modelagem das relações não lineares no ciclo  $\text{CH}_4 - \text{CO} - \text{OH}$ . Um aumento no tempo de resposta do metano para uma perturbação pode resultar em um tempo de vida aparente muito maior para o metano perturbado que todo o tempo de vida atmosférico do metano. Devem ocorrer mudanças futuras nas concentrações troposféricas de hidroxila devido ao aumento do metano e outros gases traço tais como  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  e vapor de água. Conforme o cenário examinado, as emissões de gases traço podem aumentar ou diminuir o tempo de vida do metano, resultando assim num efeito indireto positivo ou negativo (Bruhl, 1993; Lelieveld et al., 1998).

Variações no ozônio troposférico devido ao aumento do metano representam um efeito indireto muito importante, contribuindo com 30 % a 40 % adicionais no forçante radiativo devido diretamente a emissões de metano (IPCC, 2001). A grande incerteza nesse valor está associada às incertezas no entendimento dos processos que afetam o ozônio na troposfera.

A oxidação do metano na estratosfera é uma fonte importante de vapor de água e, embora a concentração de vapor de água na estratosfera seja bem menor que na troposfera, nas baixas temperaturas encontradas na baixa estratosfera pequenas variações no nível de vapor de água podem resultar em um impacto significativo no forçante radiativo. Assim, um aumento nas concentrações de vapor de água na estratosfera devido ao crescimento das concentrações de metano irá intensificar o efeito estufa como um efeito indireto positivo, sobrepondo-se ao forçante radiativo direto do metano adicionado. O efeito desse aumento do vapor de água representa um aumento do forçante radiativo direto do metano na faixa de 4% a 5% (Bruhl, 1993; Hauglustaine et al., 1994). O aumento na concentração do vapor de água poderia também levar a um aumento da quantidade de nuvens estratosféricas polares que intensificam o efeito estufa de forma bastante eficiente (Ramanathan, 1988).

Finalmente a oxidação do metano acaba produzindo  $\text{CO}_2$ , um dos mais importantes gases de efeito estufa. No entanto, cerca de 500Tg/ano de metano são destruídos pela reação com a hidroxila e convertidos em cerca de somente 380 Tg/ano de  $\text{CO}_2$ , enquanto que as emissões antropogênicas de  $\text{CO}_2$  provenientes da queima de combustível e da manufatura de cimento são muito maiores, da ordem de 6000 Tg/ano (Wuebbles e Hayhoe, 2002).

## 5 Reações do metano

Na combustão do metano, forma-se um radical metila ( $\text{CH}_3$ ), que reage com o formaldeído ( $\text{HCHO}$  ou  $\text{H}_2\text{CO}$ ). O formaldeído reage para formar o radical HCO, que então forma o monóxido de carbono (CO). O processo é chamado pirólise e é representado por:



Seguindo a pirólise oxidativa, rapidamente, geralmente em menos de um milissegundo, o  $\text{H}_2$  oxida formando  $\text{H}_2\text{O}$ , reabastecendo a espécie ativa e liberando calor.



Finalmente, o CO oxida-se, formando  $\text{CO}_2$  e liberando mais calor. Este processo é geralmente mais lento precisando de alguns poucos milissegundos para acontecer (Rendelucci, 2007).



A partir desse ciclo de oxidação do metano ocorre a produção fotoquímica do ozônio. A importância do metano nas complexas reações fotoquímicas de produção de ozônio também se dá devido à sua interação com outros gases como o  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_x$  (descrita no final desta seção), que são importantes na produção de ozônio.

Além de ser radiativamente ativo, o metano representa uma ligação importante entre os constituintes químicos na estratosfera e o vapor de água, ambos tendo a troposfera como reservatório (Salby, 1996). O metano tem um tempo de vida de vários anos abaixo de 30 km, e é insolúvel na água, de modo a ser bem misturado na troposfera e um traçador útil na estratosfera. Sua razão de mistura decresce na estratosfera devido à destruição química na oxidação pelo radical hidroxila:



O metano também é destruído pelos átomos de oxigênio e cloro nas reações:



A última equação representa um sumidouro importante de  $\text{Cl}_x$  reativo. O radical livre  $\text{CH}_3$  produzido nas reações acima combina-se imediatamente com o oxigênio molecular para formar  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . A seguir, ocorrem duas reações envolvendo  $\text{NO}_x$ :



que constituem um ciclo fechado simplificado em:



Assim, a oxidação do metano leva a produção de  $\text{O}_x$ , e já que o particionamento de  $\text{O}_x$  fixa a abundância de  $\text{O}_3$ , isso representa uma importante fonte potencial de ozônio na baixa estratosfera. O radical livre OH que inicia o processo em (6) é produzido por dissociação de vapor de água:



## 6 Potencial de aquecimento global

O impacto de emissões dos gases de efeito estufa na atmosfera é relacionado não somente às propriedades radiativas, mas também à escala de tempo característica da remoção da substância da atmosfera. As propriedades radiativas controlam a absorção da radiação por quilograma do gás presente a cada instante, mas o tempo de vida do gás controla quanto tempo um quilograma emitido é retido na atmosfera e pode influenciar o balanço térmico. O sistema climático responde a mudanças no balanço térmico em escalas de tempo que variam da ordem de meses a milênios, dependendo dos processos na atmosfera, oceano, etc. (IPCC, 2001).

O potencial de aquecimento global ou GWP (do inglês “global warming potential”) consiste numa métrica simples para avaliar o impacto no clima das emissões de diferentes substâncias, de modo a possibilitar uma comparação entre as mesmas que possa ser usada na definição de estratégias para limitar as mudanças climáticas antropogênicas. Foi desenvolvido pelo IPCC (1990) e baseia-se na razão entre as médias globais integradas no tempo dos forçantes radiativos relativos às emissões de um quilograma de uma dada substância e de um quilograma do gás de referência, para o qual costuma-se utilizar o  $\text{CO}_2$ . O GWP de um componente  $i$  é definido por:

$$GWP_i = \frac{\int_0^{TH} RF_i(t) dt}{\int_0^{TH} RF_r(t) dt} = \frac{\int_0^{TH} a_i \cdot [C_i(t)] dt}{\int_0^{TH} a_r \cdot [C_r(t)] dt}$$

onde  $TH$  é o horizonte de tempo sobre o qual o cálculo é considerado,  $RF_i$  é a média global do forçante radiativo do componente  $i$ ,  $a_i$  é o forçante radiativo por acréscimo unitário de massa do componente  $i$ ,  $[C_i(t)]$  é a abundância em função do tempo do componente  $i$ , e no denominador estão as correspondentes grandezas para o gás de referência ( $r$ ). O numerador e o denominador são chamados de potencial absoluto de aquecimento global (AGWP) de  $i$  e  $r$ , respectivamente (IPCC, 2007).

Os GWPs de vários gases de efeito estufa podem ser facilmente comparados para determinar qual causará o maior forçante radiativo integrado, dentro do horizonte de tempo em questão. A Tabela 4 mostra GWPs para o metano e o óxido nítrico em relação ao dióxido de carbono.

Os forçantes radiativos diretos por volume dos gases considerados para o cálculo do GWP são obtidos através de modelos de transferência radiativa no infravermelho baseados em medidas de laboratório das propriedades moleculares de cada substância, e considerando os pesos moleculares. Enquanto os GWPs diretos são usualmente conhecidos com razoável certeza, ( $\pm 35\%$ , segundo o IPCC, 2001), os GWPs indiretos possuem grande incerteza. Isso ocorre porque, conforme discutido na seção 4.2 para o caso do metano, vários processos diferentes contribuem para os efeitos indiretos para diferentes moléculas.

Quatro tipos de efeito radiativo indireto devido às emissões de metano foram identificados (vide seção 4.2). Estes se devem à interação com o radical OH e às mudanças no ozônio troposférico, no vapor de água estratosférico e no dióxido de carbono. Os valores de GWP para o metano mostrados na Tabela 4 incluem os primeiros três desses efeitos. O maior efeito é potencialmente a produção de  $O_3$ , calculado como 25% do efeito direto assim como no relatório anterior do IPCC (2001), mas sendo difícil de quantificar porque a magnitude da produção de  $O_3$  depende fortemente da abundância e distribuição de  $NO_x$ . Entre os relatórios do IPCC de 2001 e 2007, houve um aumento no valor estimado para o forçante radiativo devido ao acréscimo de vapor de água estratosférico. Isso também foi levado em consideração no GWP para o metano, aumentando o correspondente impacto sobre o efeito direto de 5% (IPCC, 2001) para 15% (IPCC, 2007), resultando num aumento dos valores finais de GWP em relação ao IPCC (2001).

**Tabela 4:** GWPs em relação ao  $CO_2$ . Adaptada de IPCC (2007).

Gás	Eficiência Radiativa ( $W m^{-2} ppb^{-1}$ )	GWP		
		Horizonte de tempo		
		20 anos	100 anos	500 anos
$CO_2$	$1,4 \times 10^{-5}$	1	1	1
$CH_4$	$3,7 \times 10^{-4}$	72	25	7,6
$N_2O$	$3,03 \times 10^{-3}$	289	298	153

## 7 Conclusões

A concentração de metano na atmosfera aumentou fortemente desde a era pré-industrial. Existem várias fontes em comparação aos poucos sumidouros, sendo que a reação com o radical hidroxila é de longe o mais importante mecanismo de remoção do metano da atmosfera. As fontes de produção existentes na atmosfera dividem-se em naturais e antropogênicas, sendo que estas últimas têm uma participação muito grande nas emissões e no aumento das emissões de metano.

O balanço entre as fontes e sumidouros determina a variação na concentração do metano na atmosfera, sendo que o entendimento da grande variabilidade dessa concentração e do recente decréscimo na razão de crescimento representa um grande desafio. O entendimento de todos os processos envolvidos na produção e destruição do metano é fundamental para estabelecer as possíveis mudanças futuras, sendo que a principal dificuldade está na complexidade das interações com outros gases atmosféricos, que incluem processos de realimentação.

As reações e interações com outros gases também desempenham um papel importante na determinação dos efeitos radiativos do metano, que consistem na principal preocupação relativa ao aumento da concentração desse gás na atmosfera.

Assim como para outros gases, políticas de controle de emissões antropogênicas podem ser incentivadas pelo conhecimento da extensão dos efeitos radiativos do metano.

No entanto, a necessidade de mais pesquisas para um completo entendimento dos aspectos radiativos indiretos e das variações na razão de crescimento do metano não deve eliminar a preocupação em minimizar o lançamento de metano na atmosfera. Isso poderia ser feito tanto através do controle das emissões como através do aproveitamento das emissões desse gás como fonte de energia, contribuindo, assim, com o meio ambiente e possibilitando uma correspondente redução no uso de outras fontes de energia com emissões antropogênicas. Uma forma de diminuir a produção antropogênica de metano (que nem passa por alterações de hábitos de consumo) é a redução das emissões provenientes de minas de carvão e de gás natural, feita, respectivamente, através de mudanças nas práticas de mineração e do controle de vazamento do gás natural. Ainda no caso dessas fontes, o aproveitamento das emissões de metano ocorreria se o gás emitido pudesse ser capturado, de modo a ser utilizado como fonte de energia. É claro que, neste caso, a forma deste aproveitamento precisaria ser cuidadosamente analisada.

## Referências

- BRUHL, C. The impact of the future scenarios for methane and other chemically active gases on the GWP of methane. *Chemosphere*, London, v. 26, n. 6, p. 731-738, 1993.
- HANSEN, J. et al. Global climate changes as forecast by Goddard Institute for Space studies three-dimensional model. *Journal of Geophysical Research*, Boston, v. 93, n. 8, p. 9341-9364, 1988.
- HAUGLUSTAINE, D. et al. The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system. *Journal of Geophysical Research*, Boston, v. 99, n. 5, p.1173-1186, 1994.
- IPCC. *Climate change 1990*. The intergovernmental panel on climate change scientific assessment. Cambridge: Cambridge University Press, United Kingdom, 1990. 416 p.
- IPCC. *Climate change 1995: the science of climate change. contribution of working group i to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996. 572 p.
- IPCC. *Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge: Cambridge University Press, United Kingdom, 2001. 881 p.
- IPCC. *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: Cambridge University Press, United Kingdom, 2007. 996 p.
- JAIN, A. K. et al. Radiative forcings and global warming potentials of 39 greenhouse gases. *Journal of Geophysical Research*, Boston, v. 105, n. 12, p. 20773-20790, 2000.
- LELIEVELD, J.; CRUTZEN, P. J.; DENTENER, F. J. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus B*, Stockholm, v. 50, n. 1, p. 128-150, 1998.
- MINSCHWANER, K. et al. Infrared radiative forcing and atmospheric lifetimes of trace species based on observations from UARS. *Journal of Geophysical Research*, Boston, v. 103, n. 11, p. 23243-23254, 1998.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. *Química orgânica*, 13. ed., Lisboa: Gráfica Coimbra, 1996. 315 p.
- OWENS, A. J. et al. A coupled one-dimensional radiative-convective, chemistry-transport model of the atmosphere: 1. model structure and steady state perturbation calculations. *Journal of Geophysical Research*, Boston, v. 90, n. 1, p. 2283-2311, 1985.
- RAMANATHAN, V. The radiative and climatic consequences of the changing atmospheric composition of trace gases. In: ROWLAND, F. S., ISAKSEN, I. S. A. (Ed.). *The Changing Atmosphere*. New York: Wiley, 1988. p. 159-186.
- RAMANATHAN, V. et al. Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research*, Boston, v. 25, n. 1, p. 1441-1482, 1987.
- RENDELUCCI, F. Fontes de metano, combustão e aquecimento global. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/quimica/ult1707u63.jhtm>>. Acesso em: 12 mar. 2007.
- SALBY, M. L. *Fundamentals of atmospheric physics*. London: Elsevier Science, 1996. 627 p.
- SCHMIDT, G. A. *Methane: a scientific journey from obscurity to climate super-stardom* NAA GISS research features. Disponível em: <<http://www.giss.nasa.gov/research/features/methane/>>. Acesso em: 14 mar. 2007.

WANG, W. C. et al. Inadequacy of effective CO<sub>2</sub> as a proxy in simulating the greenhouse effect of other radiatively active gases. *Nature*, Boston, v. 350, n. 3, p. 573-577, 1991.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. *Scientific assessment of ozone depletion*: 1998. Report 44. Geneva: Global Ozone and Research And Monitoring Project. Report 44, 1999

WUEBBLES, D. J.; HAYHOE, K. Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews*, Boston, v. 57, n. 1, p. 177-210, 2002.

## **SOBRE OS AUTORES**

### **Cícero Fernandes Almeida Vieira**

Bacharel em Física pela Universidade Estadual do Ceará (UECE) em 2006. Atualmente é aluno do Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas do Curso de Física da Universidade Estadual do Ceará, sendo bolsista do convênio entre a Brasil Energias Solar e Eólica Ltda (BRASELCO) e a UECE no Laboratório de Pesquisas Avançadas em Energia Eólica (EOLUS). Atua em atividade de pesquisas na área de energias alternativas.

### **Lutero Carmo de Lima**

Graduou-se em Física no ano de 1974 pela Universidade de Santo Amaro, mestrado e doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina (1979) e Universidade de São Paulo (1986), respectivamente e pós-doutorado na Universidade de Miami, no Clean Energy Research Institute (1991). Atualmente ocupa o cargo de professor junto ao Curso de Física da Universidade Estadual do Ceará, onde atua em nível de graduação e pós-graduação, trabalhando também com problemas fundamentais das ciências térmicas, instrumentação e energias alternativas. Publicou dezenas de artigos em revistas e congressos nestes assuntos.

### **Mariane Mendes Coutinho**

Possui graduação em Ciência da Computação pela Universidade de São Paulo (1989), graduação em Meteorologia pela Universidade de São Paulo (1993), mestrado em Meteorologia pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (1999), doutorado em Meteorologia pela University of Reading (2003) e pós-doutorado pela University of Reading (2006). Atualmente é Pesquisadora no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e professora colaboradora do Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas da Universidade Estadual do Ceará.

### **Francisco Sales Ávila Cavalcante**

Possui graduação (1993), mestrado (1996) e doutorado (2000) em Física pela Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Engenharia Biomédica, com ênfase em Bioengenharia. Atualmente é professor do Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas do Curso de Física da Universidade Estadual do Ceará e coordenador do EOLUS.