

*Ciclos biogeoquímicas
e
inventários atmosféricos*

Espessura da atmosfera

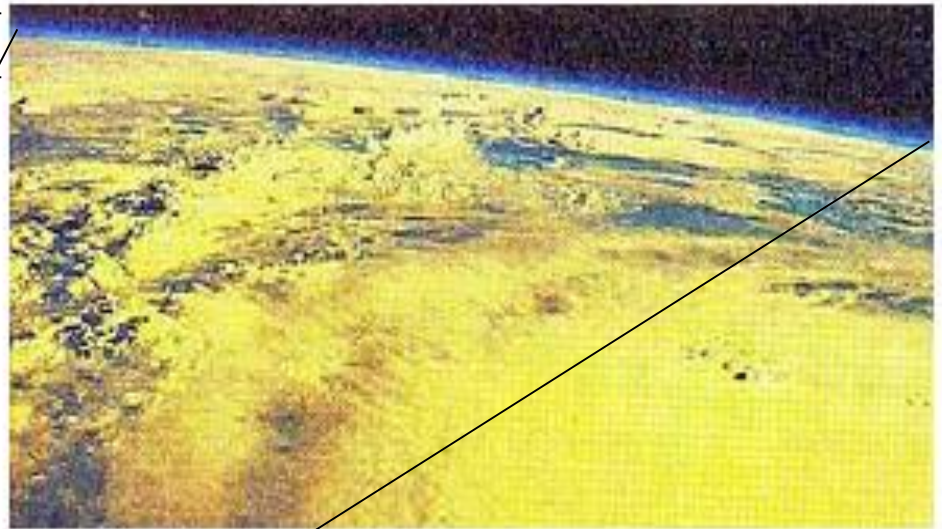


Atmosfera ~30 km

~90% do peso
da atmosfera em
~15 km



Fina camada
que mantém
toda a VIDA do
Planeta



Meteorology Today



Raio da Terra ~6400 km

Atmosfera é o menor reservatório geológico da Terra.

porém muito dinâmico, considerado um sistema aberto em termos de energia e massa (matéria)

Definições e conceitos:

Ciclo biogeoquímico - O processo pelo qual um elemento ou composto passa pela atmosfera, biosfera, e geosfera (oceanos e crosta).

Inventário global - O inventário total atmosférico de uma substância e as taxas de sua produção e destruição (consumo), ou as intensidades das fontes e sorvedouros.

Reservatório – é o domínio (local, ou espaço), como a atmosfera, ou a biosfera, etc., onde a espécie de interesse (ou o poluente) pode residir por algum tempo, ou para sempre.

Carga (compostos naturais ou poluentes) (*burden*) é a quantidade do composto no reservatório. Expresso em múltiplos (ou submúltiplos) de $1,00 \times 10^{12}\text{g}$ = um teragrama = $1,00 \times 10^6$ toneladas.

Fluxo – é a velocidade com que um composto (ou poluente) é transferido de um domínio (reservatório) para outro. Em geral, é expressada em teragramas por ano (Tg a^{-1})

As concentrações das espécies químicas na atmosfera são controladas por 4 tipos de processos:

- ✓ emissões
- ✓ transformações químicas
- ✓ transporte
- ✓ deposição

emissão

Fontes naturais

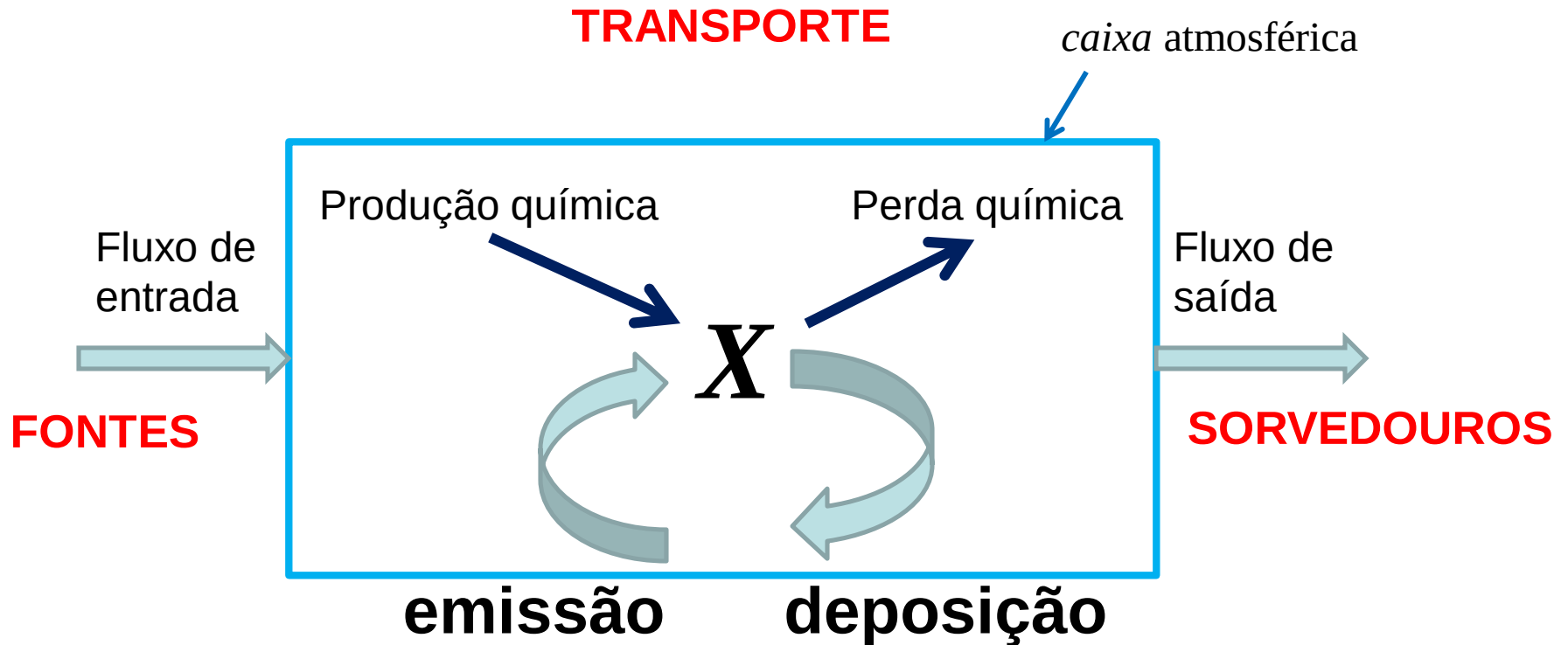
➤ biogênicas

➤ não-biogênicas

Fontes antrópicas:

Indústrias, agricultura, queima de combustíveis

Modelo caixa para uma espécie atmosférica X



$$\tau = \frac{m}{F_{out} + L + D}$$

m = massa de X no reservatório atmosfera

F_{out} = fluxo de saída

L = perda química

D = deposição

Estado estacionário ou estado de “equilíbrio dinâmico” (estabilidade) (*steady state*) - A condição em que a concentração de uma substância na atmosfera fica constante. O estado estacionário implica que fontes e sorvedouros são iguais (ou seja, fluxo de entrada = fluxo de saída).

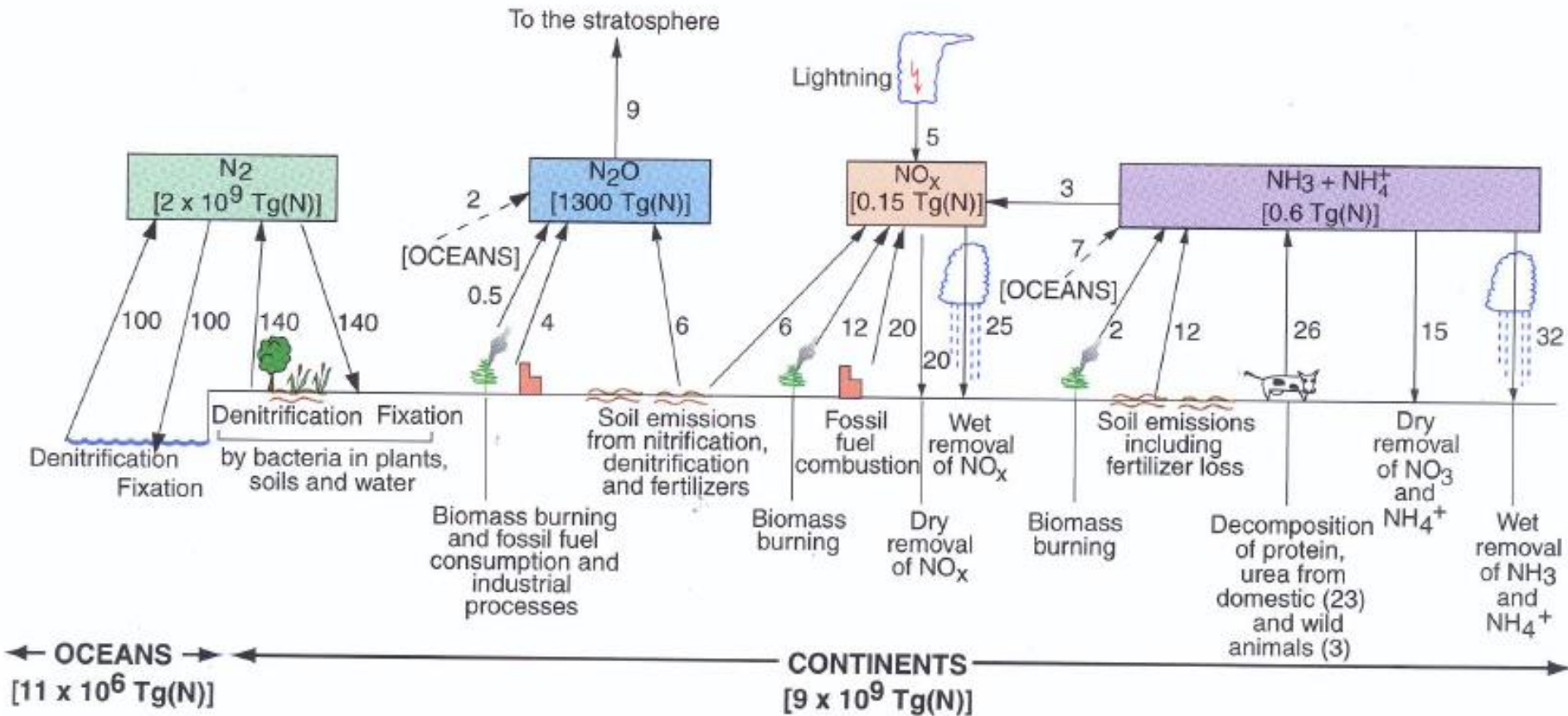
Tempo de vida - τ (ou tempo de residência):

$\tau = \text{carga/fluxo} = [\text{massa}/(\text{massa tempo}^{-1})] = \text{tempo (ano, horas, minutos, segundos)}$

(Daniel Jacob, cap. 3)

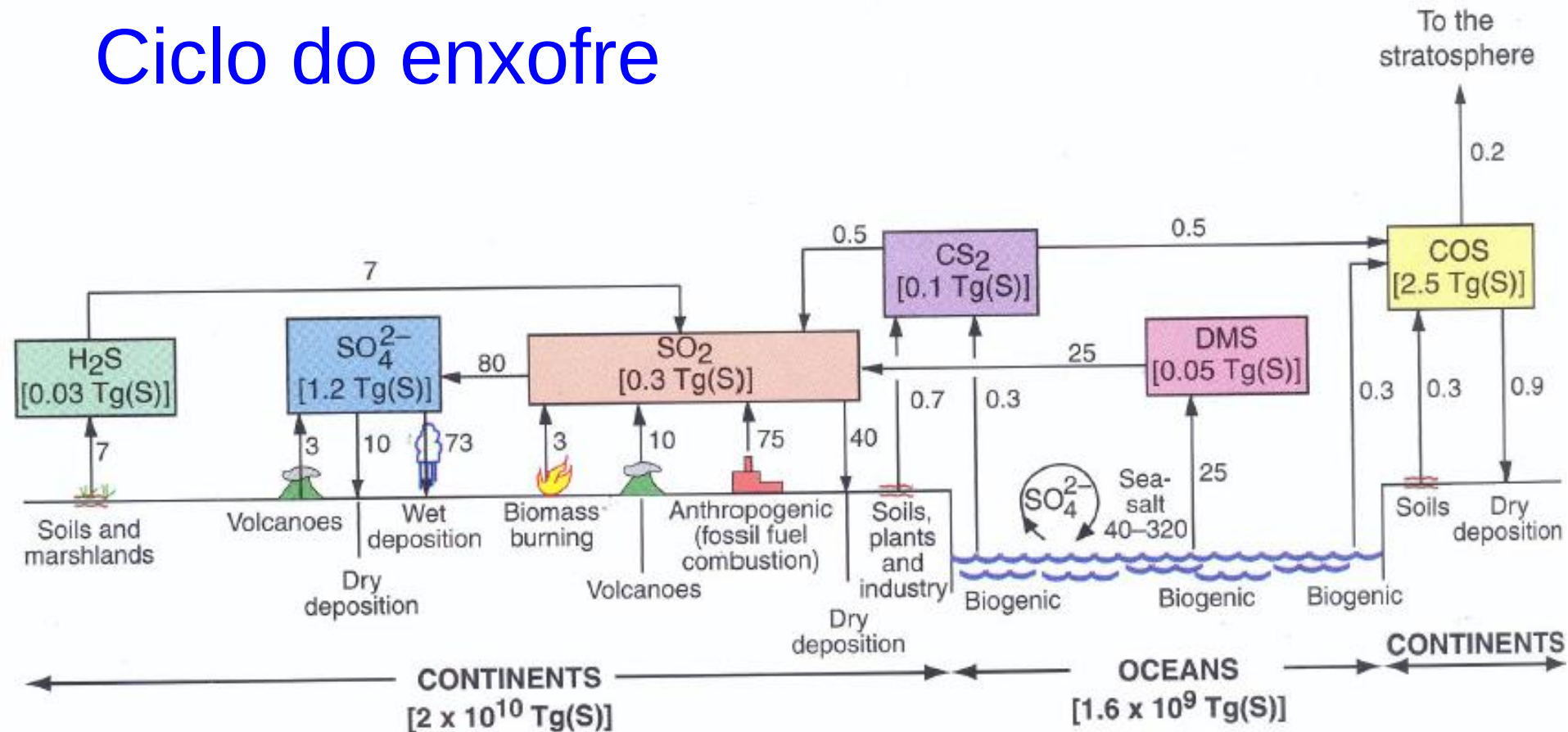
Tempo de vida – está diretamente relacionado com constante de velocidade da reação e concentração de um reagente da reação.

Ciclo do nitrogênio



Principais fontes e sumidouros de gases contendo nitrogênio na atmosfera. Números ao lado das setas são estimativas de fluxos anuais médios em Tg (N) por ano; existe vários graus de incerteza, alguns bem grandes, associados a todos os fluxos. Números entre colchetes são quantidades totais das espécies na atmosfera. [Adapted from P. V. Hobbs, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Camb. Univ. Press, 2000, p. 148. Reprinted with the permission of Cambridge University Press.]

Ciclo do enxofre



Ciclo das espécies contendo enxofre na troposfera. Fluxos estão em Tg (S) por ano. A remoção por via úmida e seca são mostradas apenas nos continentes, embora também ocorram nos oceanos. [Adapted from P. V. Hobbs, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Camb. Univ. Press, 2000, p. 150. Reprinted with the permission of Cambridge University Press.]

Alguns exemplos de tempos de vida:

N_2 – milhões de anos

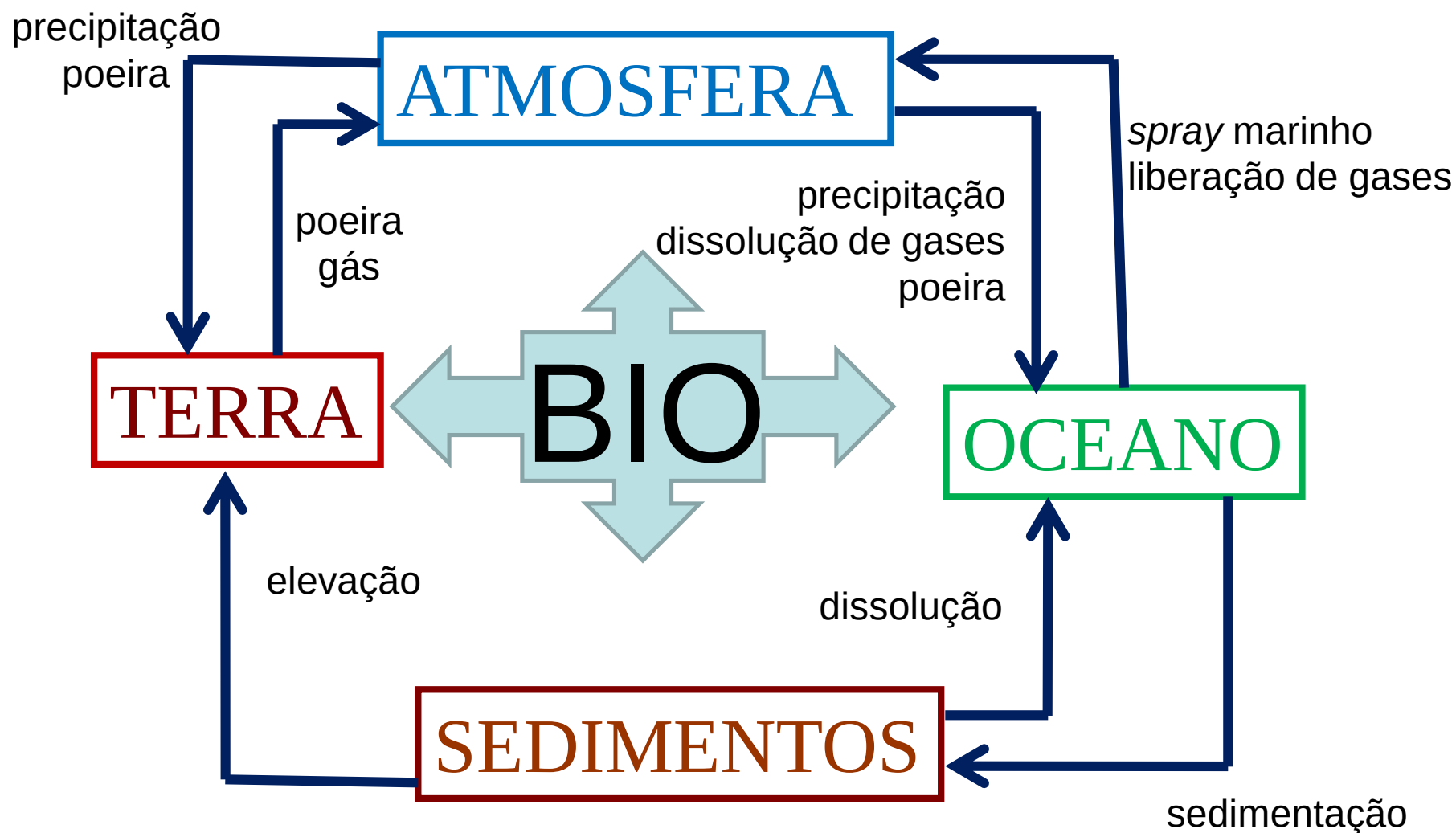
O_2 – 5000 anos

CO_2 – 4 anos

CH_4 – 5 anos

H_2O – 10 dias

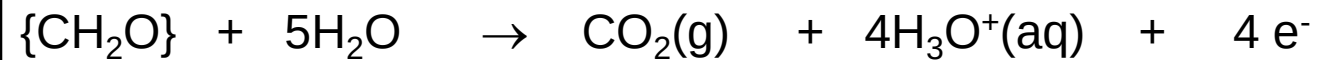
Ciclo (bio)geoquímico



Reciclagem é fundamental:

- Prevenção de acumulação de “lixos” que podem causar problemas.
- Garante que o ecossistema tenha de volta elementos essenciais.

Ex.: decomposição



Biociclos:

- ❖ fotossíntese
- ❖ respiração
- ❖ denitrificação
- ❖ fixação de nitrogênio

Ciclos biogeoquímicos globais de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio – reservatórios em massa

(Atmospheric Chemistry and Global Change – G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S., Tyndall, Oxford University Press, 1999).

a- carbono inorgânico dissolvido. b- NO_3^- c- PO_4^{3-} d- SO_4^{2-} e- O_2 dissolvido

Reservatório	Elemento (10^{15} g do elemento)				
	C	N	P	S	O
Atmosfera	760	3.950.000	0,00003	0,003	1.216.000
Oceano	38.400 ^a	570 ^b	80 ^c	1.248.000 ^d	4100 ^e
Biota terrestre	600	10	3	2,5	800
Biota marinha	3	0,5	0,07	0,1	4.2
Solo – matéria orgânica	1600	190	5	95	850
Rochas sedimentares	78.000.000	999.600	4.030.000	12.160.000	1.250.000.000

Ciclos biogeoquímicos globais de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio – **fluxos**

(Atmospheric Chemistry and Global Change –

G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S., Tyndall, Oxford University Press, 1999).

a- fluxo inorgânico para oceano

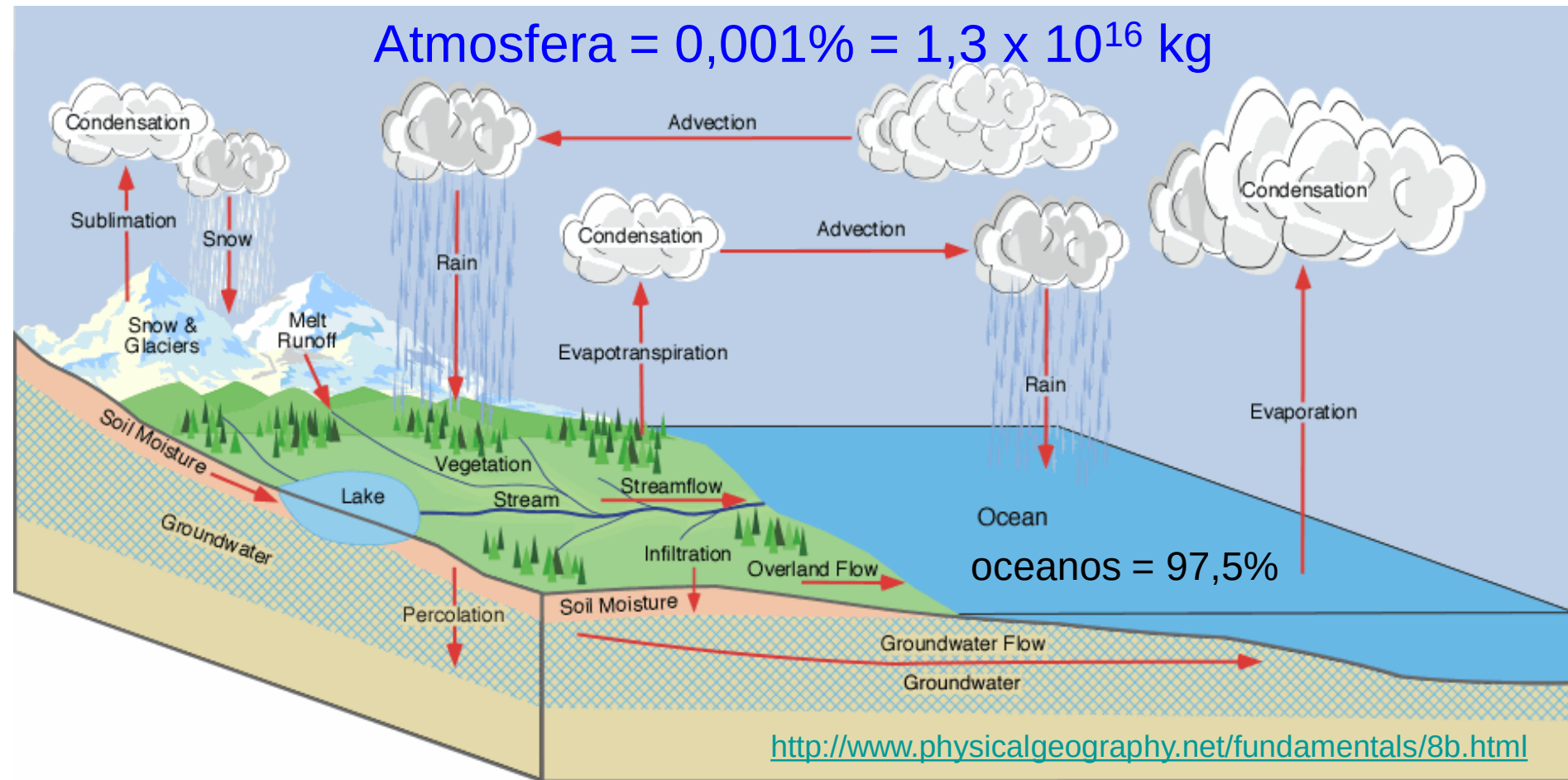
b- desflorestamento e queima de biomassa

c- *steady-state*

Fluxo	Elemento (10^{12} g ano ⁻¹ do elemento)				
	C	N	P	S	O
Rios (dissolvido) ^a	400	40	3	115	
<u>Produção primária</u>					
Terra	63.000	580	320	265	168.000
Oceano	45.000	7925	1097	1925	120.000
<u>Respiração e decaimento</u>					
Terra	61.400	560	310	260	163.700
Oceano	45.200	7960	1100	1930	120.500
<u>Fixação de nitrogênio</u>					
Terra		270			
Natural		130			
Antropogênico		140			
Oceano		40			
<u>Denitrificação</u>					
Terra		115			
Oceano		70			
<u>Combustão de óleos fósseis</u>	6000	30		80	
<u>Atividades de uso da terra^b</u>	1600	15-46		1-4	
<u>Burial e uplift^c</u>	400	15	3	40	
<u>Metamorfismo e vulcanismo</u>	120			10	
<u>Intemperismo</u>	220				380

Ciclo hidrológico

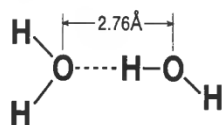
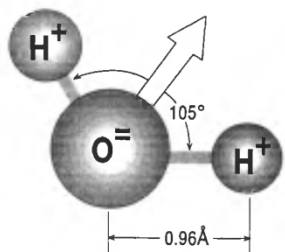
Atmosfera = 0,001% = $1,3 \times 10^{16}$ kg



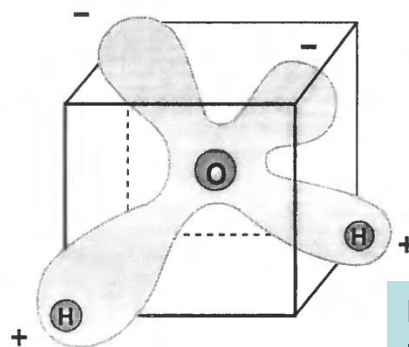
Água doce = 2,5% do total da hidrosfera

Geleiras = 1,8%
Águas subterrâneas = 0,63%
Lagos e rios = 0,01%
Atmosfera = 0,001%

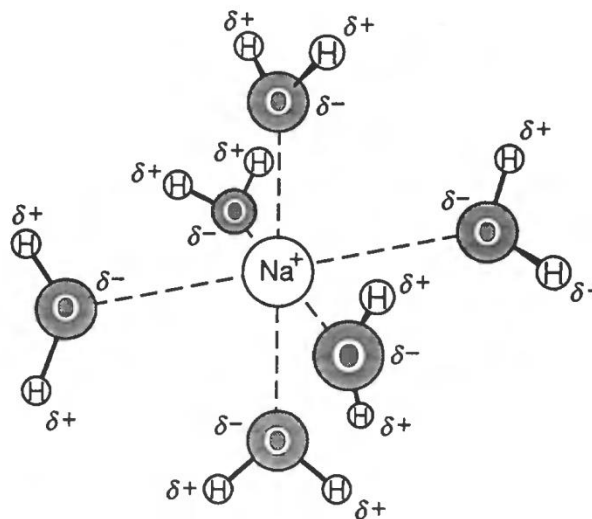
Estrutura e natureza física da água



Estrutura angular da molécula de água e a ponte de hidrogênio (Home, 1969)



Representação da nuvem eletrônica de uma molécula de água (Home, 1969)

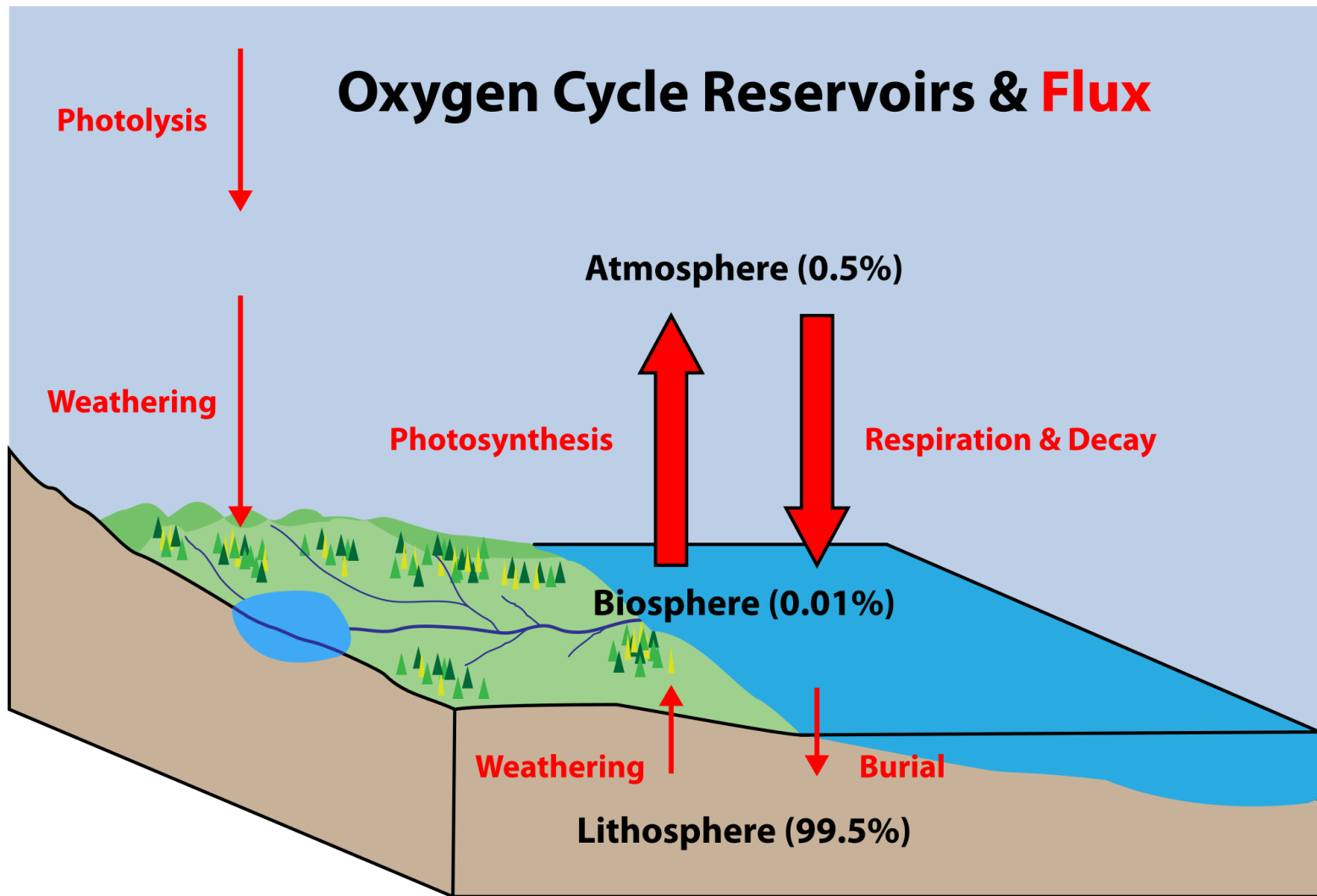


Íon sódio hidratado, Na^+ , em solução aquosa. Moléculas de H_2O formam ligações íon-dipolo com íon central. As águas estão em coordenação octaédrica com o íon sódio (Gray, 1973)

ÁGUA

70% superfície da Terra é coberta por água

- Solvente natural
 - líquido mais abundante
 - constante dielétrica → solvente para substâncias iônicas
 - dissolução de minerais, nutrientes para plantas
 - transparente para luz visível e UV longo → permitindo fotossíntese para plantas aquáticas.
 - Habilidade para conservar calor e a energia necessária para evaporação → mantém estrutura e temperatura dos corpos de água.
 - alta capacidade calorífica ($4,19 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
 - Alto calor de vaporização (2260 kJ kg^{-1}) → limita sua vaporização, protegendo os organismos que vivem nela.
- Relação densidade-temperatura → densidade máxima $\sim 4^{\circ}\text{C}$ → gelo flutua prevenindo o congelamento total dos corpos de água.
 - Densidade da água 0°C : $\sim 1000 \text{ kg m}^{-3}$
 - Densidade de gelo: $\sim 917 \text{ kg m}^{-3}$
 - Ponto chave: gelo flutua!!!!
- Tensão superficial → a mais alta de todos os líquidos ($\sim 73 \text{ mN m}^{-1}$) → controla o formato das gotas (águas de chuva, *spray* marinho, etc.)



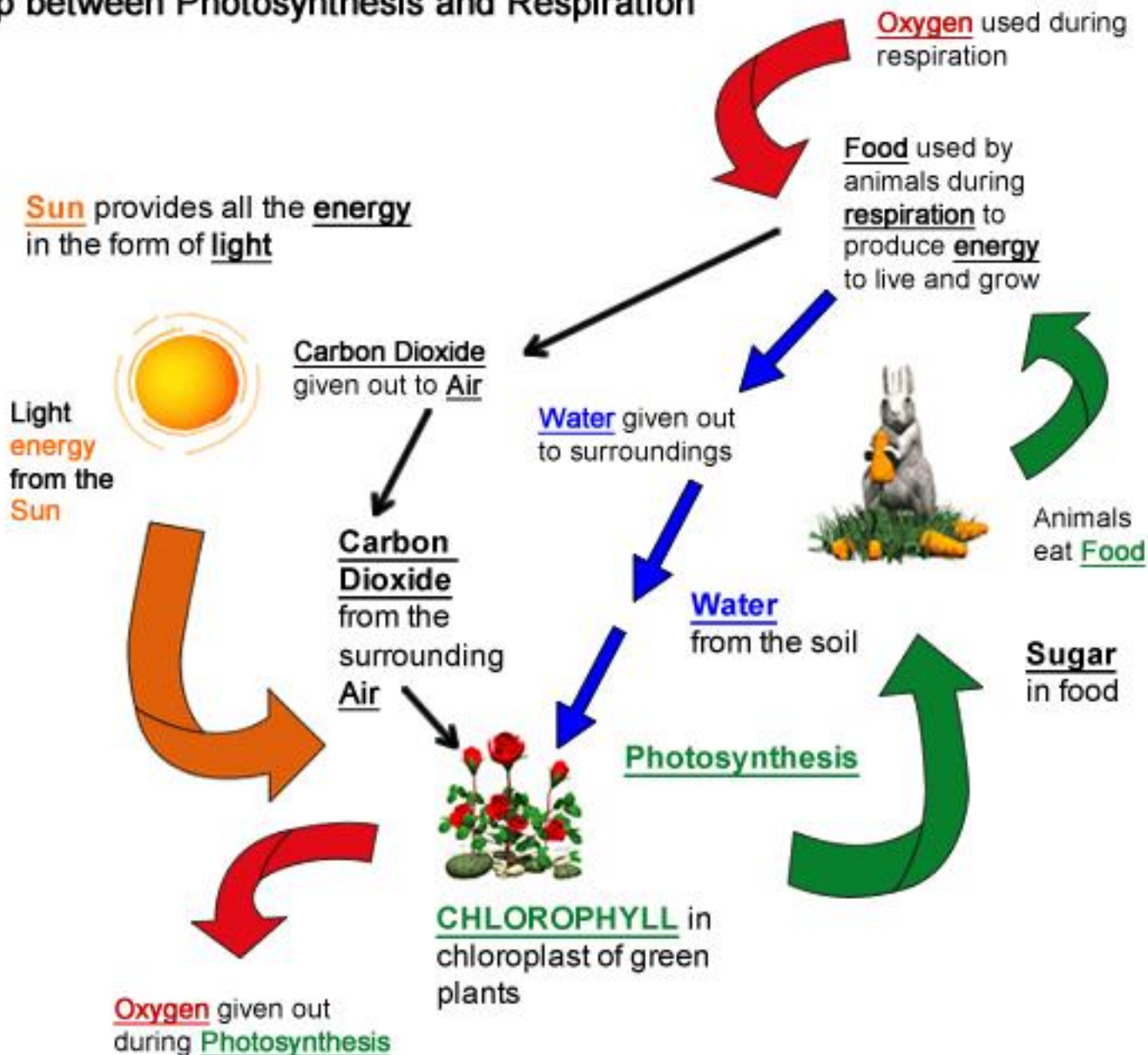
The Global Oxygen Cycle, S. T. Petsch (University of Massachusetts, Amherst, MA, USA)

Treatise on Geochemistry ISBN (set): 0-08-043751-6 Volume 8; (ISBN: 0-08-044343-5); pp. 515–555, 2003

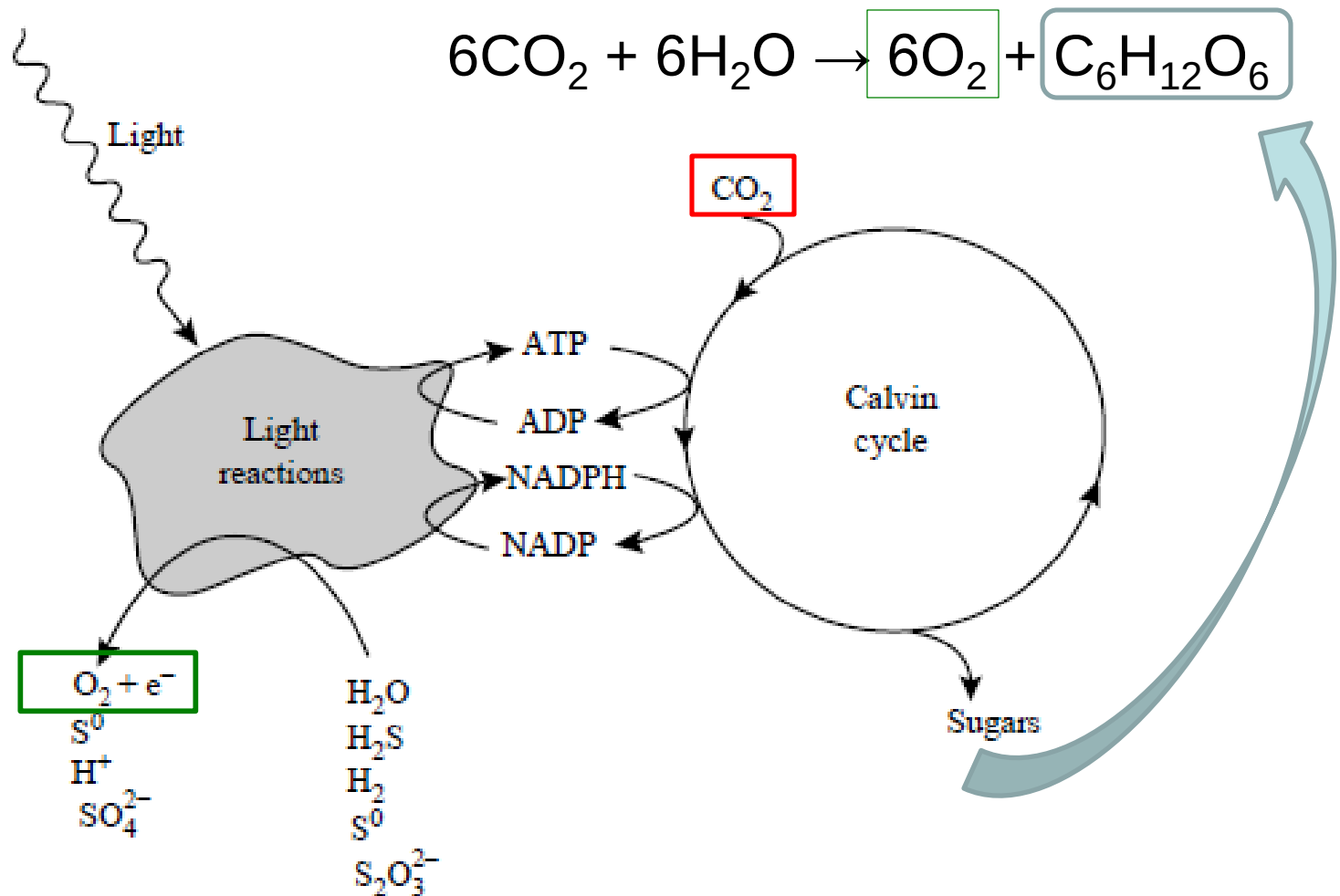
http://www.ic.ucsc.edu/~mdmccar/ocea213/readings/08_oxygen/petsch_TOG_8.11_The_Global_O_Cycle.pdf

Relationship between Photosynthesis and Respiration

PHOTOSYNTHESIS

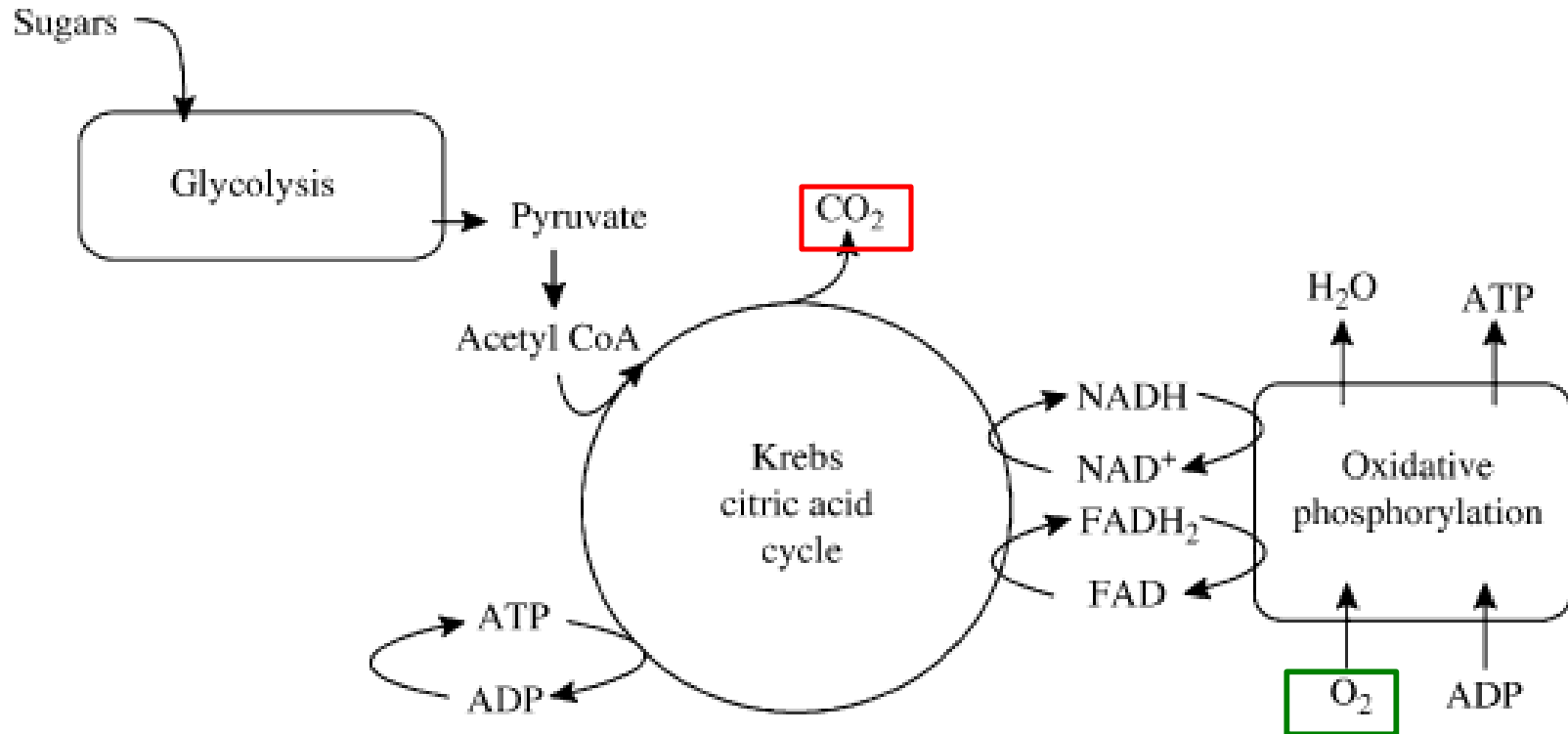


Fotossíntese



As duas etapas da fotossíntese: reação com luz e o ciclo de Calvin. Durante a fotossíntese aeróbica, H₂O é utilizada como fonte de elétrons. Organismos capazes de realizar fotossíntese anoxigênica podem utilizar uma variedade de outras fontes de elétrons (H₂S, H₂, S⁰, S₂O₃²⁻) durante as reações com luz, e não liberar O₂ livre. As energias na forma de ATP e de NADPH são produzidas pelas reações com luz, e subsequentemente utilizada no Ciclo de Calvin para transferir elétrons para CO₂ para produzir açúcares.

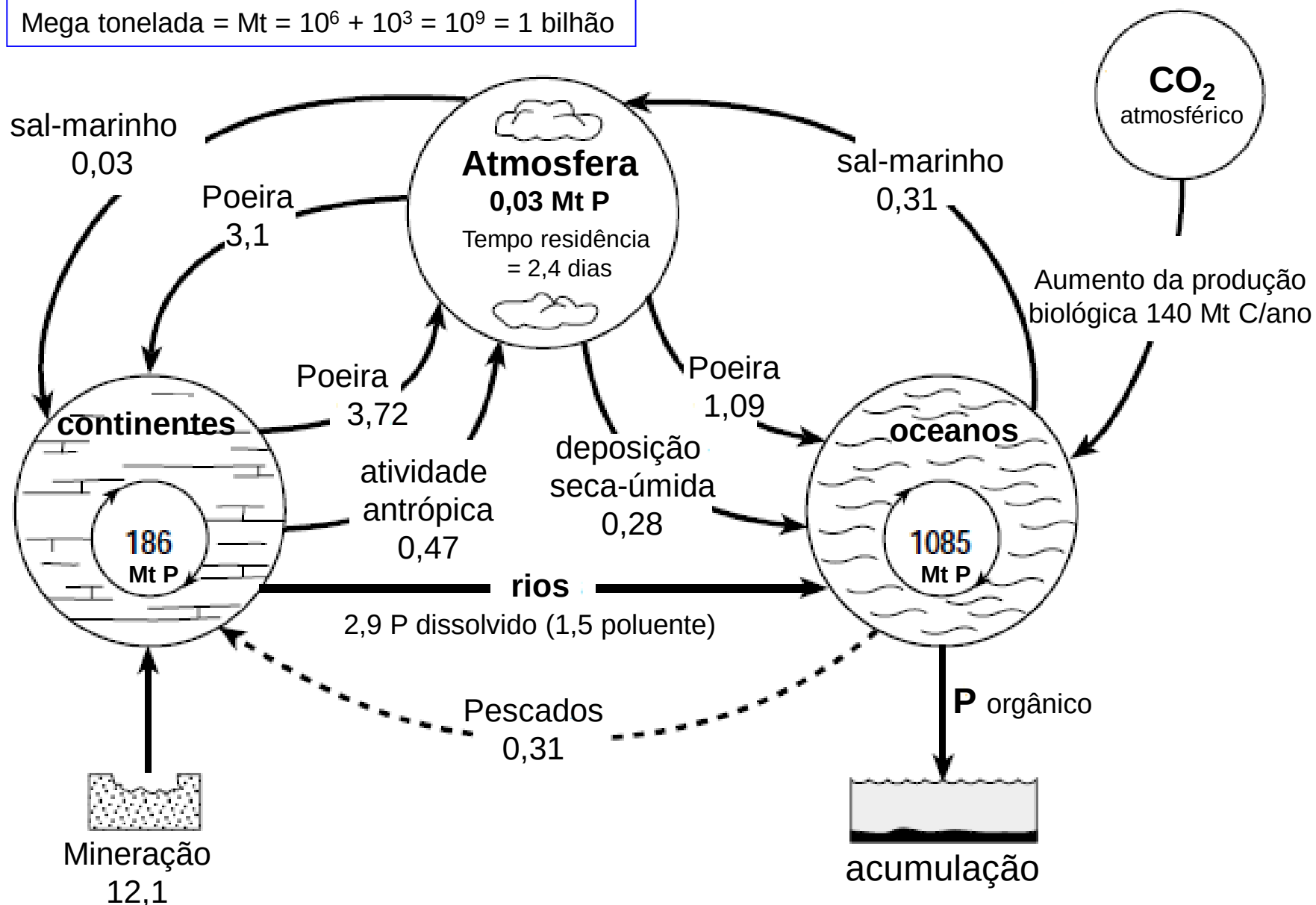
Respiração



Os três componentes da respiração aeróbica: glicólise, ciclo de Krebs e fosforilação oxidativa. Os açúcares são utilizados para gerar energia na forma de ATP durante a glicólise. O produto da glicólise, piruvato, é convertido em acetil-CoA, e entra no ciclo de Krebs. **CO_2 , a energia armazenada como ATP**, e armazenado na forma reduzida como NADH e FADH_2 são gerados no ciclo de Krebs. O_2 é diretamente consumido apenas durante a fosforilação oxidativa para gerar ATP, como o componente final da respiração aeróbia.

Ciclo do fósforo (phosphorus, P), fluxos em Mt P/ano

Mega tonelada = Mt = $10^6 + 10^3 = 10^9 = 1$ bilhão



Ciclo do fósforo (phosphorus, P)

Componente de DNA, RNA, ATP, proteínas e enzimas

- Processos de ciclo, principalmente, sedimentar
- Um bom exemplo de como um elemento mineral torna-se parte um organismo.
- A fonte de fósforo (P) são as rochas fosfáticas.
- O fósforo é liberado para o ciclo através da erosão ou mineração.
- O fósforo é solúvel em H_2O como o fosfato (PO_4^{3-})
- Fósforo é absorvido pelas raízes das plantas, em seguida, para outros seres vivos através de cadeias alimentares.
- Retorna para o sedimento através de decomposição

Estimativas da emissão global das principais modas de material particulado

Source	Estimated Flux, Tg yr ⁻¹	Reference
Natural		
Primary		
Mineral dust		Zender et al. (2003)
0.1–1.0 μm	48	
1.0–2.5 μm	260	
2.5–5.0 μm	609	
5.0–10.0 μm	573	
0.1–10.0 μm	1490	
Seasalt	10,100	Gong et al. (2002)
Volcanic dust	30	Kiehl and Rodhe (1995)
Biological debris	50	Kiehl and Rodhe (1995)
Secondary		
Sulfates from DMS	12.4	Liao et al. (2003)
Sulfates from volcanic SO ₂	20	Kiehl and Rodhe (1995)
Organic aerosol from biogenic VOC	11.2	Chung and Seinfeld (2002)
Anthropogenic		
Primary		
Industrial dust (except black carbon)	100	Kiehl and Rodhe (1995)
Black carbon	12 ^a	Liousse et al. (1996)
Organic aerosol	81 ^a	Liousse et al. (1996)
Secondary		
Sulfates from SO ₂	48.6 ^b	Liao et al. (2003)
Nitrates from NO _x	21.3 ^c	Liao et al. (2004)

a- Tg C

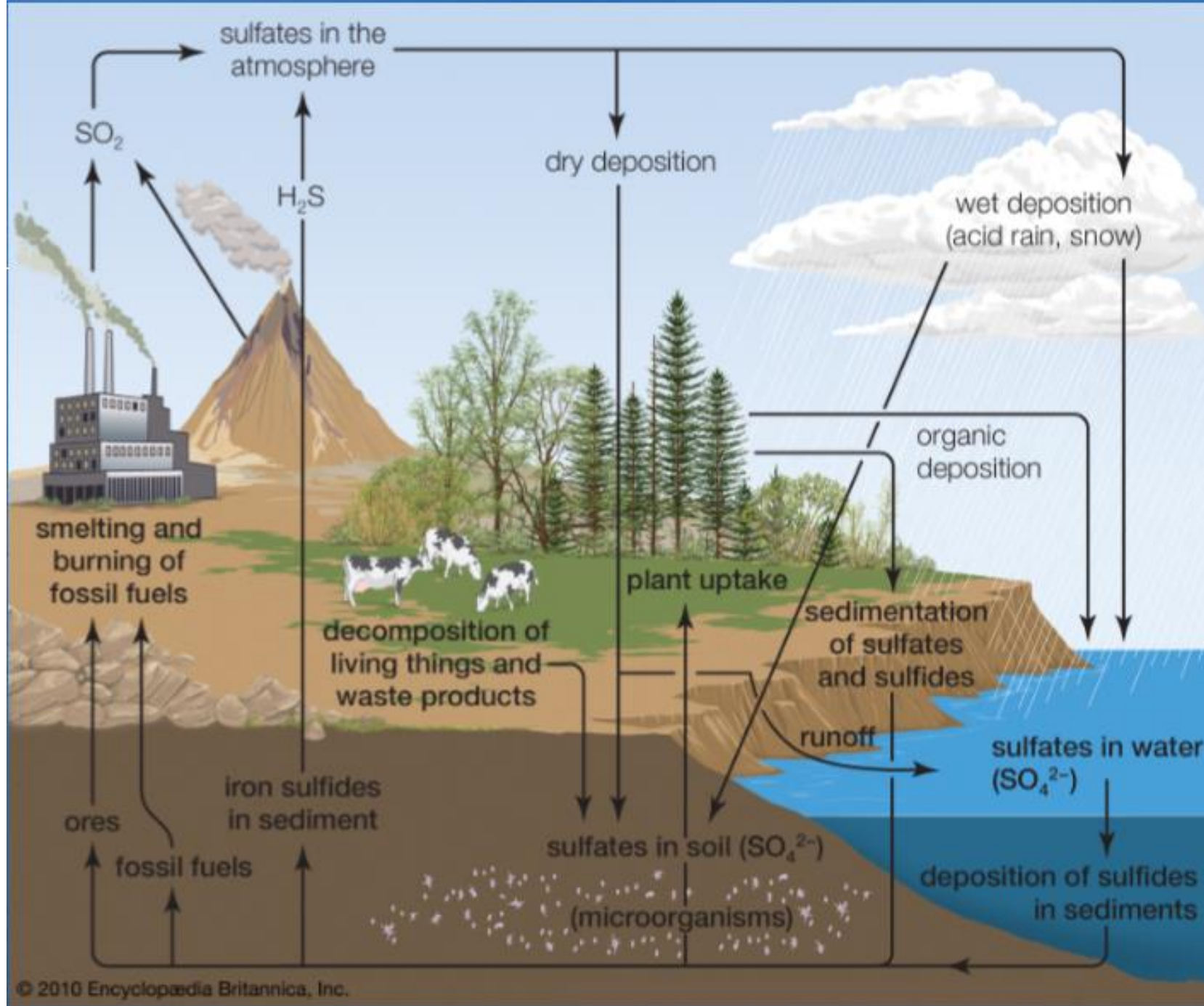
b) Tg S

c) Tg NO₃⁻

Seinfeld & Pandis, 1998

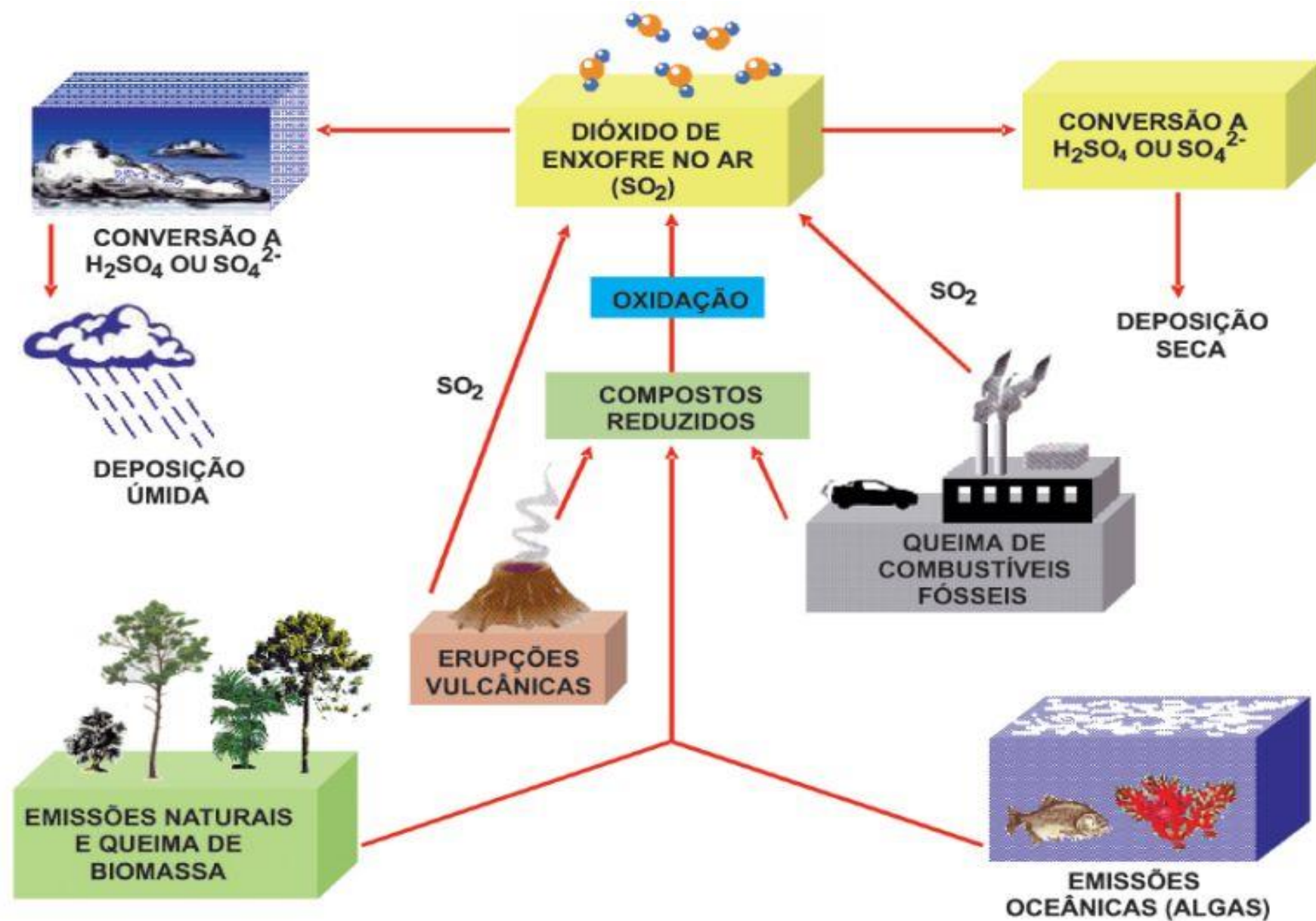
Ciclo do enxofre

Ciclo do enxofre



Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância na Química da Atmosfera

C. R. Martins, P. A. P. Pereira, W. A. Lopes, J. B. de Andrade, [Química Nova, 5\(3\), 2003](#)



Ciclo do enxofre

Componente de proteínas

Ciclos tanto na atmosfera (gás, material particulado e chuvas) quanto no sedimento.

A fonte de enxofre é a litosfera (crosta terrestre)

Como enxofre (S) entra na atmosfera?

Principalmente, na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S) dióxido de enxofre (SO_2) durante queima de combustíveis fósseis, erupções vulcânicas, por troca gasosa na superfície dos oceanos e decomposição.

SO_2 em fase aquosa na atmosfera (nuvens, neblina, neve e chuvas) é oxidado, produzindo H_2SO_4 (ácido sulfúrico), que é então, transportado para a Terra por chuvas, etc.

Enxofre na forma solúvel é absorvido pelas raízes das plantas e incorporado em aminoácidos como a cisteína, incorporado na cadeia alimentar e, finalmente lançado de volta ao sedimento através da decomposição.

Ciclo do Enxofre

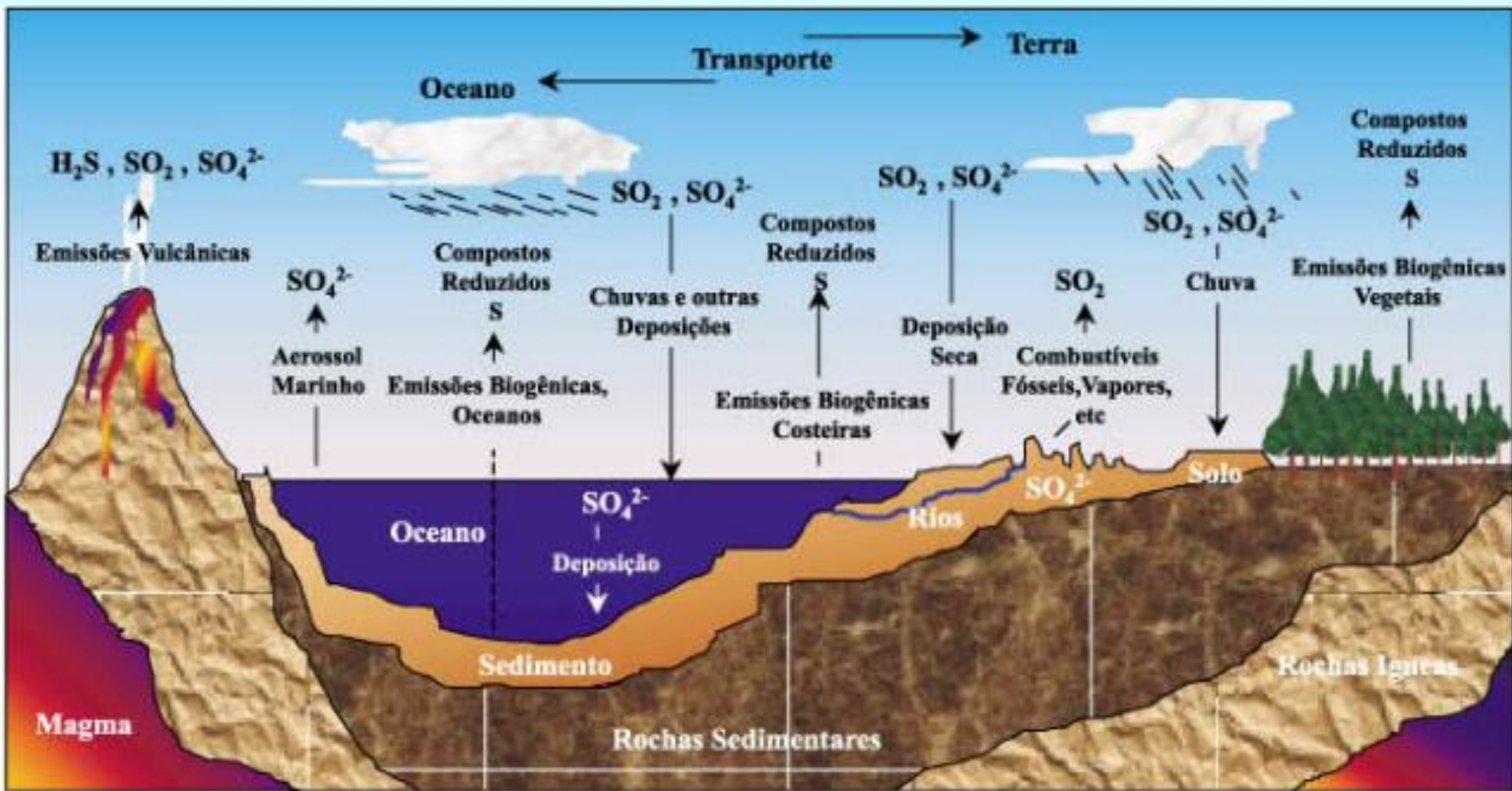


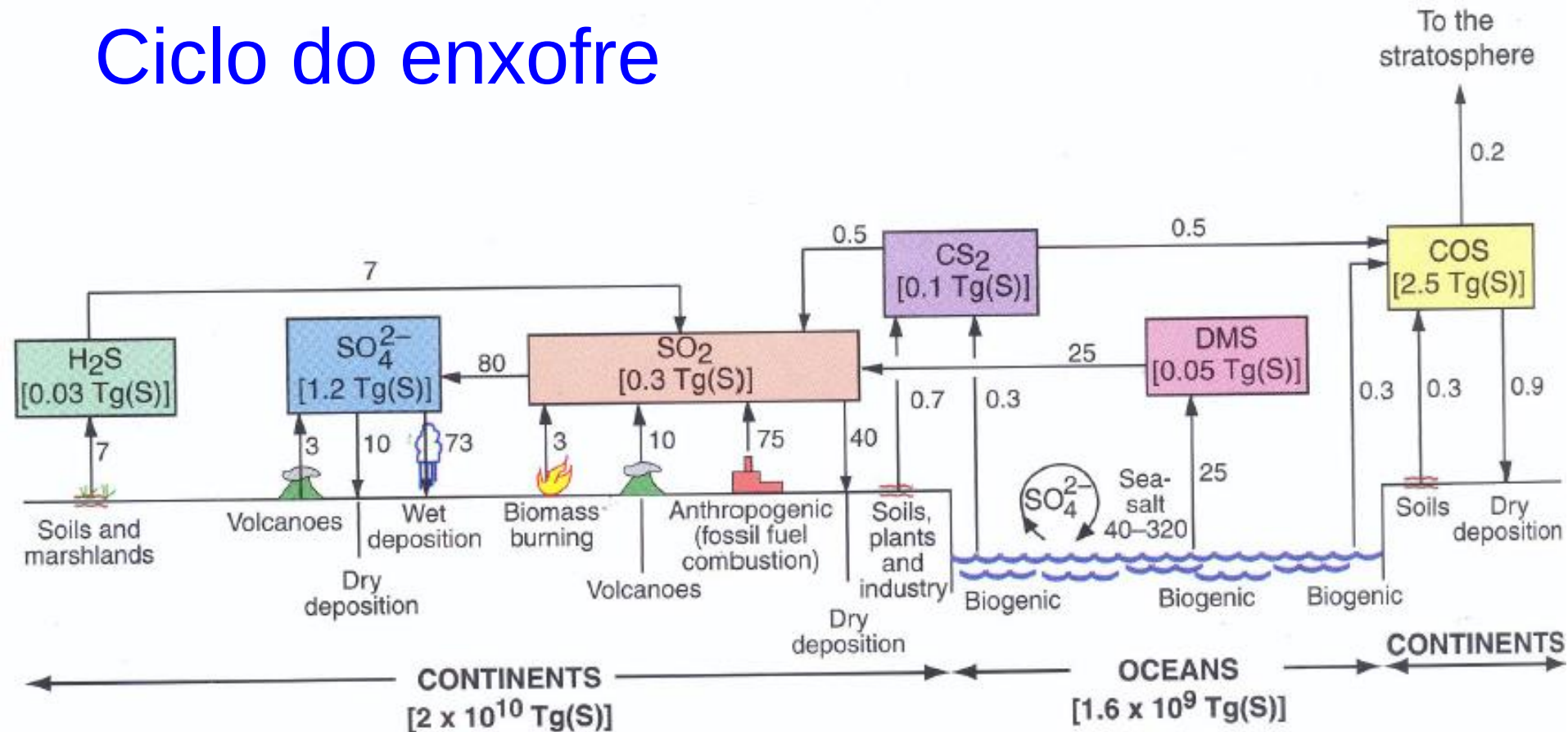
Figura 2. Ciclo do Enxofre (adaptado da Ref. 30)

Fonte: <http://www.scielo.br/img/fbpe/qn/v25n2/10454f2.jpg>

Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância na Química da Atmosfera

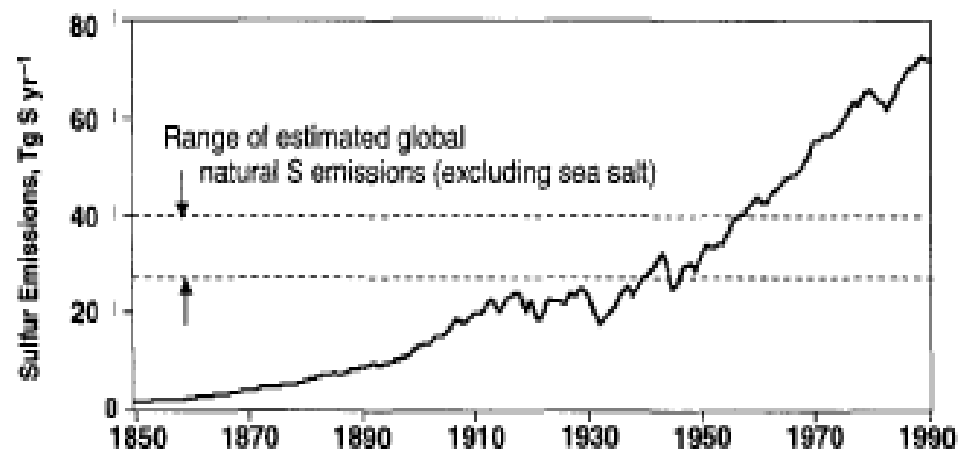
C. R. Martins, P. A. P. Pereira, W. A. Lopes, J. B. de Andrade, [Química Nova](#), 5(3), 2003

Ciclo do enxofre



Ciclo das espécies contendo enxofre na troposfera. Fluxos estão em Tg(S) por ano . A remoção por via úmida e seca são mostradas apenas nos continentes, embora também ocorram nos oceanos. [Adapted from P. V. Hobbs, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Camb. Univ. Press, 2000, p. 150. Reprinted with the permission of Cambridge University Press.]

Estimativas globais da emissão de enxofre. As linhas tracejadas indicam a variação global do enxofre natural (excluindo “sea salt”). (Seinfeld & Pandis, 1998).



Tempos de vida médios e valores de razão de mistura na troposfera para alguns compostos de enxofre (Seinfeld & Pandis, 1998).

Species	Average Lifetime	Mixing Ratio, ppt			
		Marine air	Clean Continental	Polluted Continental	Free Troposphere
H ₂ S	2 days	0–110	15–340	0–800	1–13
OCS	7 years	530	510	520	510
CS ₂	1 week	30–45	15–45	80–300	≤ 5
CH ₃ SCH ₃	0.5 day	5–400	7–100	2–400	≤ 2
SO ₂	2 days	10–200	70–200	100–10,000	30–260
SO ₄ ²⁻	5 days	5–300 ^a	10–120	100–10,000	5–70

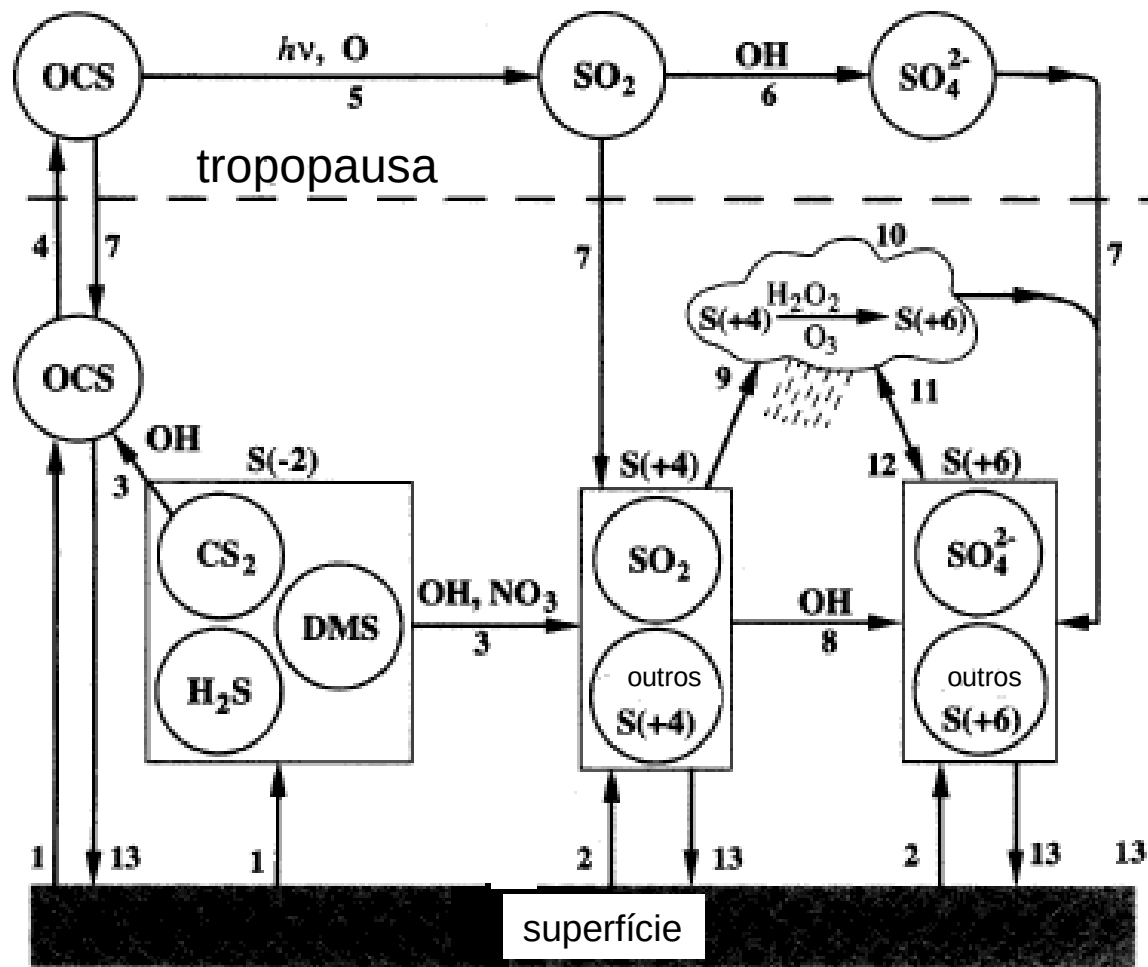
^aNonseasalt sulfate.

Source: Lelieveld et al. (1997).

Ciclo de enxofre na atmosfera

(Seinfeld & Pandis, 1998)

- 1) emissões de DMS, H_2S , CS_2 e OCS;
- 2) emissões de S(IV) e S(VI);
- 3) oxidação de DMS, H_2S e CS_2 por $\text{OH}^\bullet$ e DMS por NO_3 na troposfera;
- 4) Transporte de OCS para a estratosfera;
- 5) fotólise de OCS ou reação com átomos de oxigênio formando SO_2 na estratosfera;
- 6) oxidação do SO_2 ;
- 7) Transporte de OCS, SO_2 e sulfatos de volta para a troposfera;



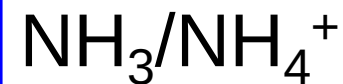
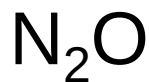
- 8) oxidação de SO_2 ;
- 9) dissolução de S(IV);
- 10) oxidação de S(IV) na fase líquida;
- 11) absorção/crescimento de aerossol contendo S(VI);
- 12) evaporação de águas de nuvens liberando partículas de S(VI);
- 13) deposição de OCS, S(IV) e S(VI).

Ciclo do nitrogênio

Ciclo do nitrogênio

Reservatório atmosfera

Principais espécies:



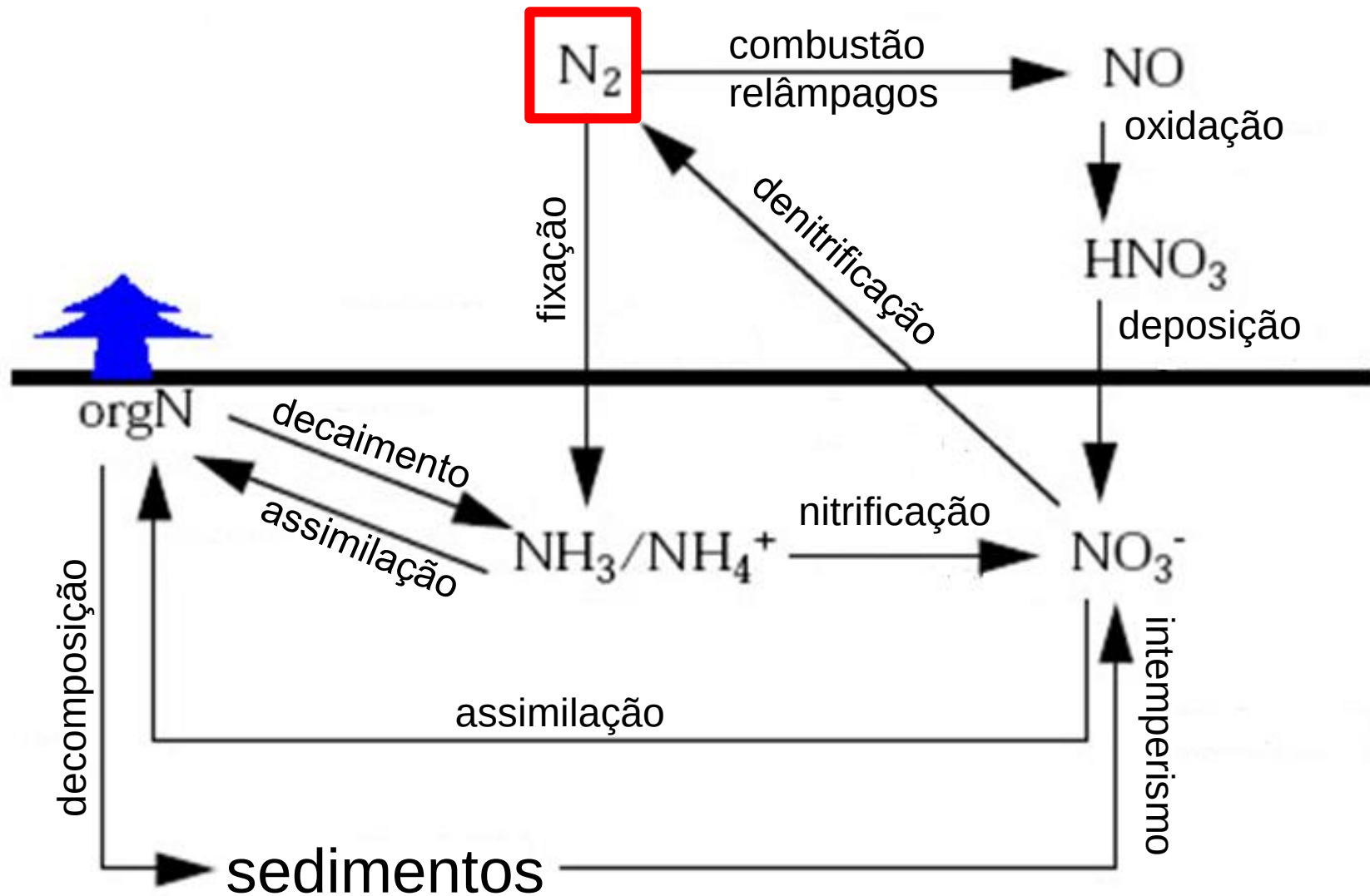
Fontes/entrada

?
?
?
?
?
?

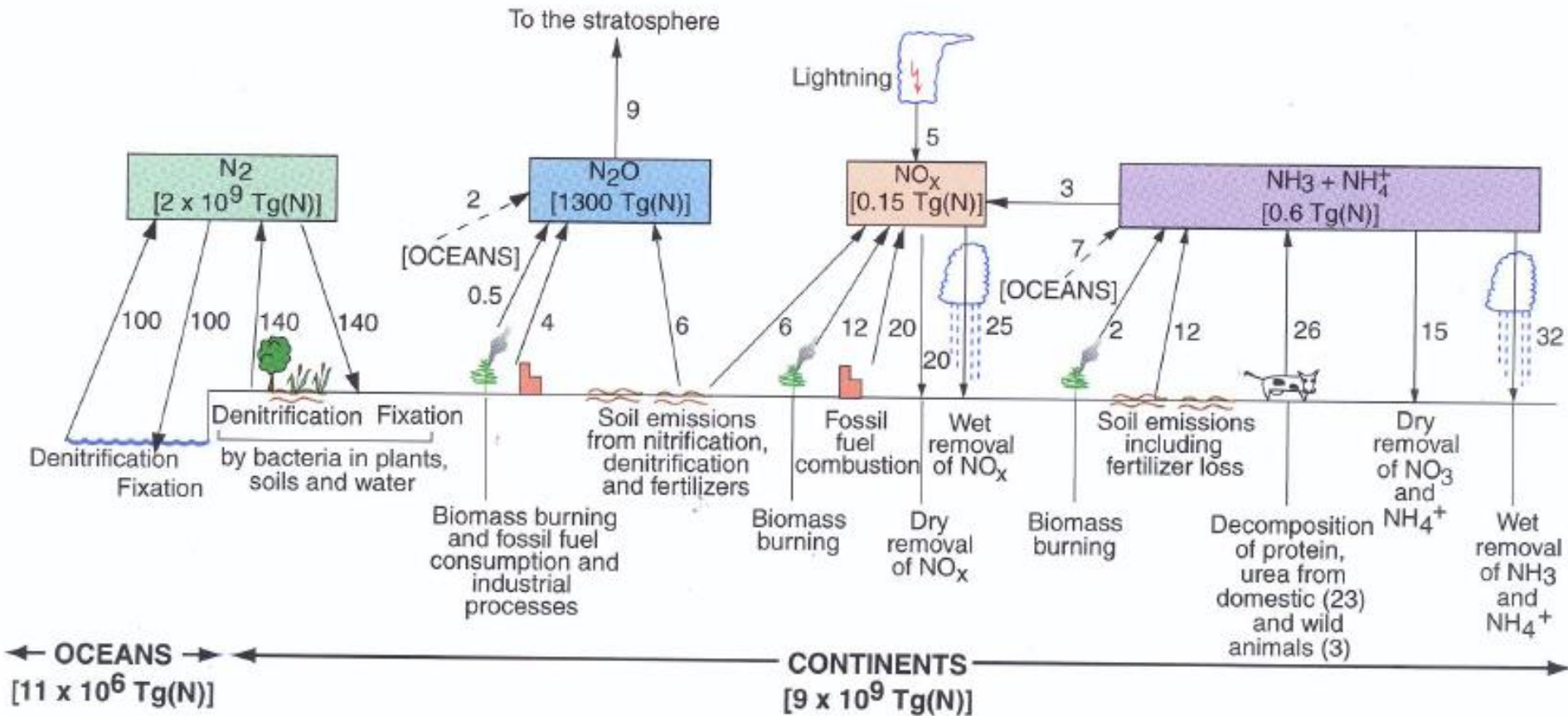
Sorvedouros/saída

?
?
?
?
?
?

Ciclo do nitrogênio

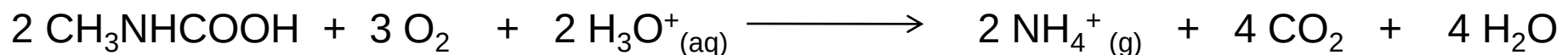
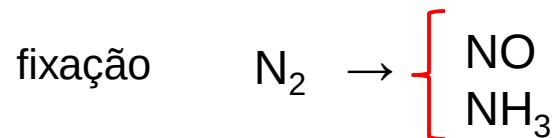
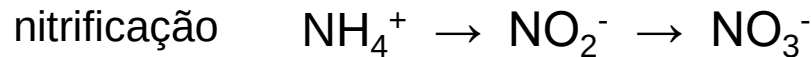
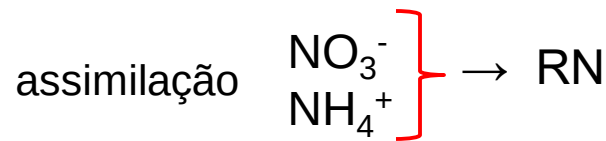
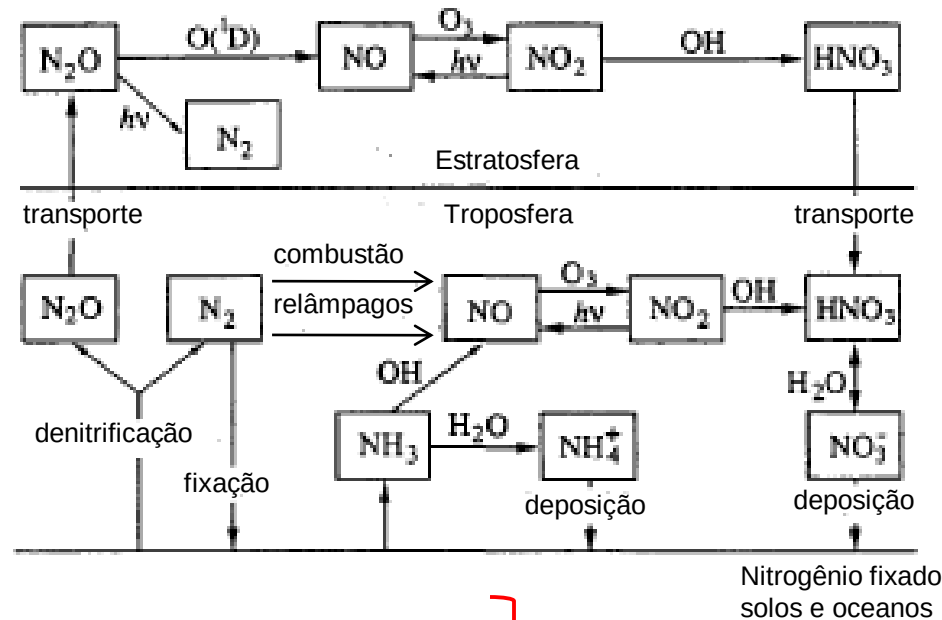


Ciclo do nitrogênio



Principais fontes e sumidouros de gases contendo nitrogênio na atmosfera. Números ao lado das setas são estimativas de fluxos anuais médios em Tg (N) por ano; existe vários graus de incerteza, alguns bem grandes, associados a todos os fluxos. Números entre colchetes são quantidades totais das espécies na atmosfera. [Adapted from P. V. Hobbs, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Camb. Univ. Press, 2000, p. 148. Reprinted with the permission of Cambridge University Press.]

Processos do ciclo atmosférico de compostos de nitrogênio (Seinfeld & Pandis, 1998)



Ciclo global do nitrogênio incluindo $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, N_2O , NO_x e NO_3^- (Tg N a^{-1})

emissões

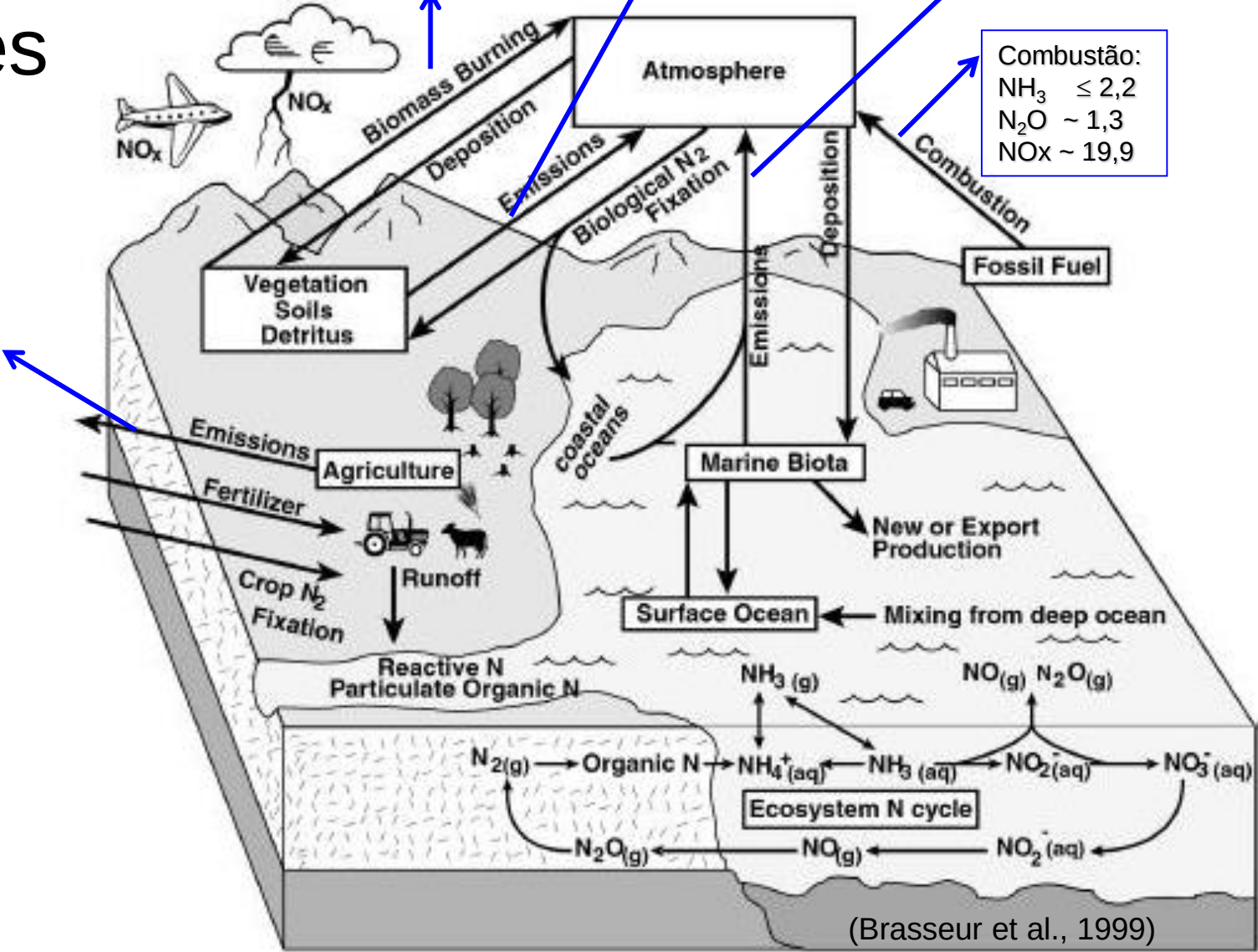
agricultura:
 $\text{NH}_3 \sim 45$
 $\text{N}_2\text{O} \sim 3,9$
 $\text{NO}_x \sim 7,2$

Q. biomassa:
 $\text{NH}_3 \sim 5$
 $\text{N}_2\text{O} \sim 0,5$
 $\text{NO}_x \sim 12$

solo:
 $\text{NH}_3 \sim 10$
 $\text{N}_2\text{O} \sim 6$
 $\text{NO}_x \sim 13$

Bioma marinho:
 $\text{NH}_3 \sim 13$
 $\text{N}_2\text{O} \sim 3$
 $\text{NO}_x < 1$

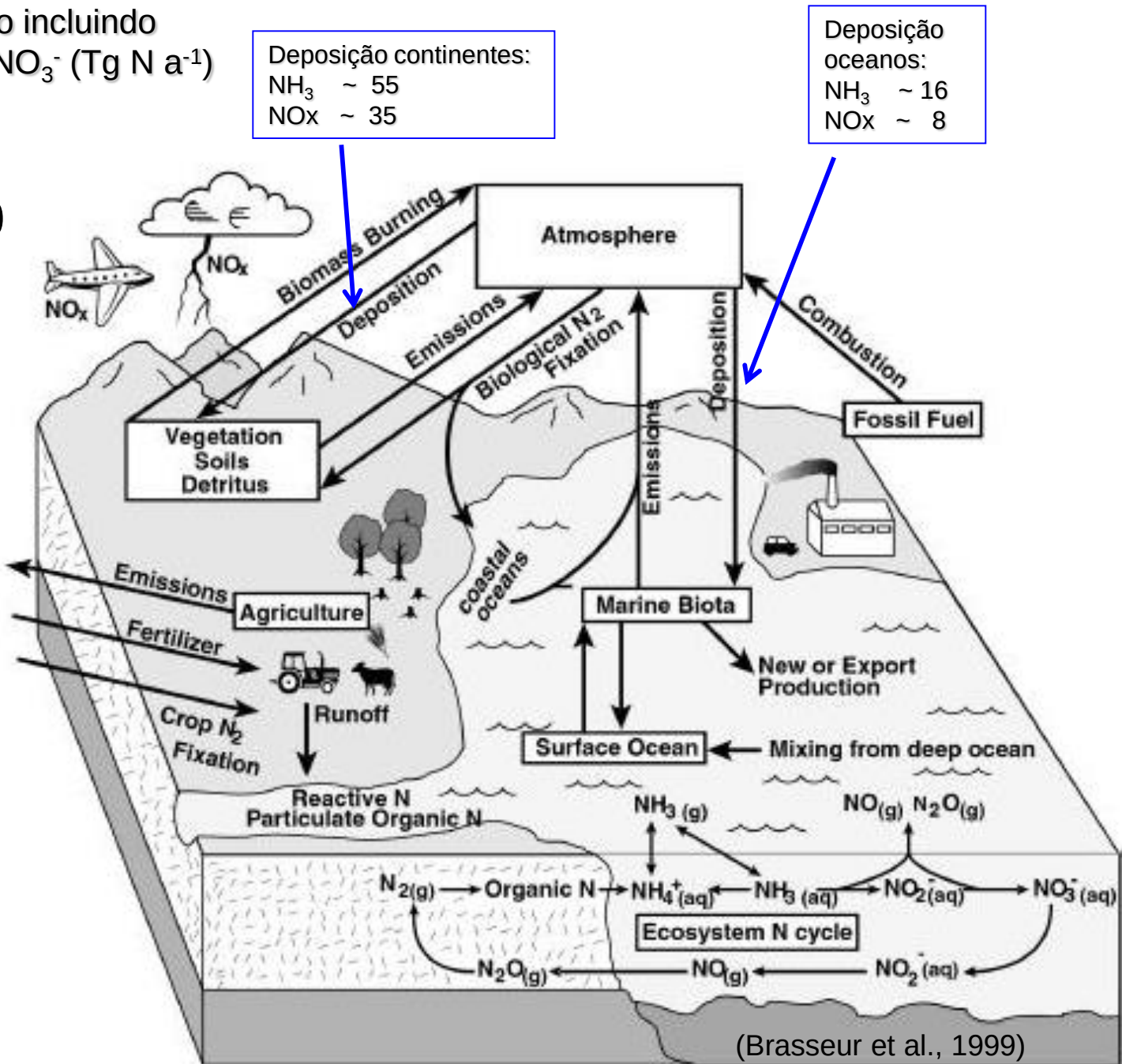
Combustão:
 $\text{NH}_3 \leq 2,2$
 $\text{N}_2\text{O} \sim 1,3$
 $\text{NO}_x \sim 19,9$



(Brasseur et al., 1999)

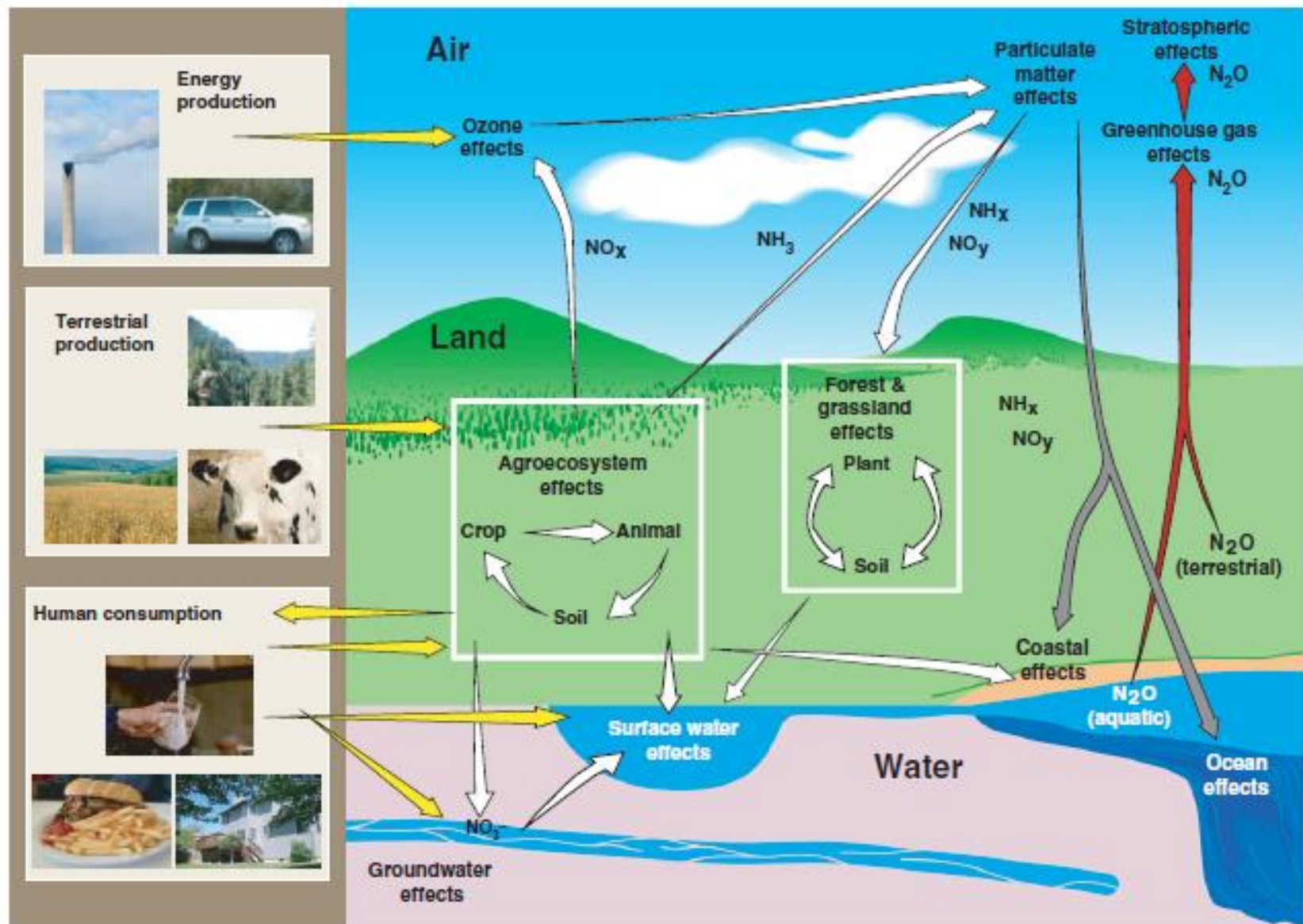
Ciclo global do nitrogênio incluindo $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, N_2O , NO_x e NO_3^- (Tg N a^{-1})

deposição



Deposição continentes:
 $\text{NH}_3 \sim 55$
 $\text{NO}_x \sim 35$

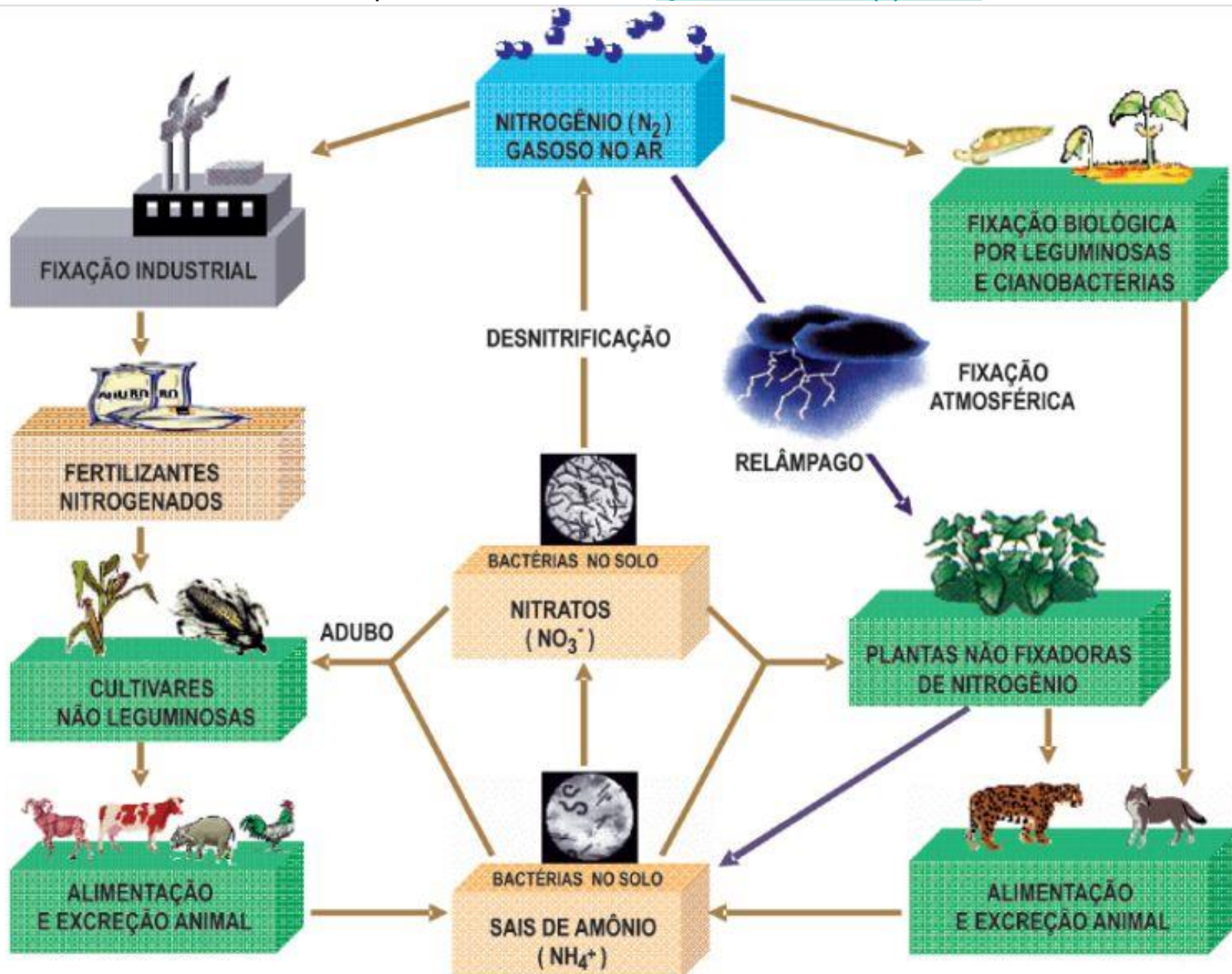
Deposição oceanos:
 $\text{NH}_3 \sim 16$
 $\text{NO}_x \sim 8$



The nitrogen cascade. Modified from J. Galloway, pers. comm.; Photo credits J. Compton or <http://intranet.epa.gov/media/phototopics.htm>.

Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância na Química da Atmosfera

C. R. Martins, P. A. P. Pereira, W. A. Lopes, J. B. de Andrade, [Química Nova, 5\(3\), 2003](#)



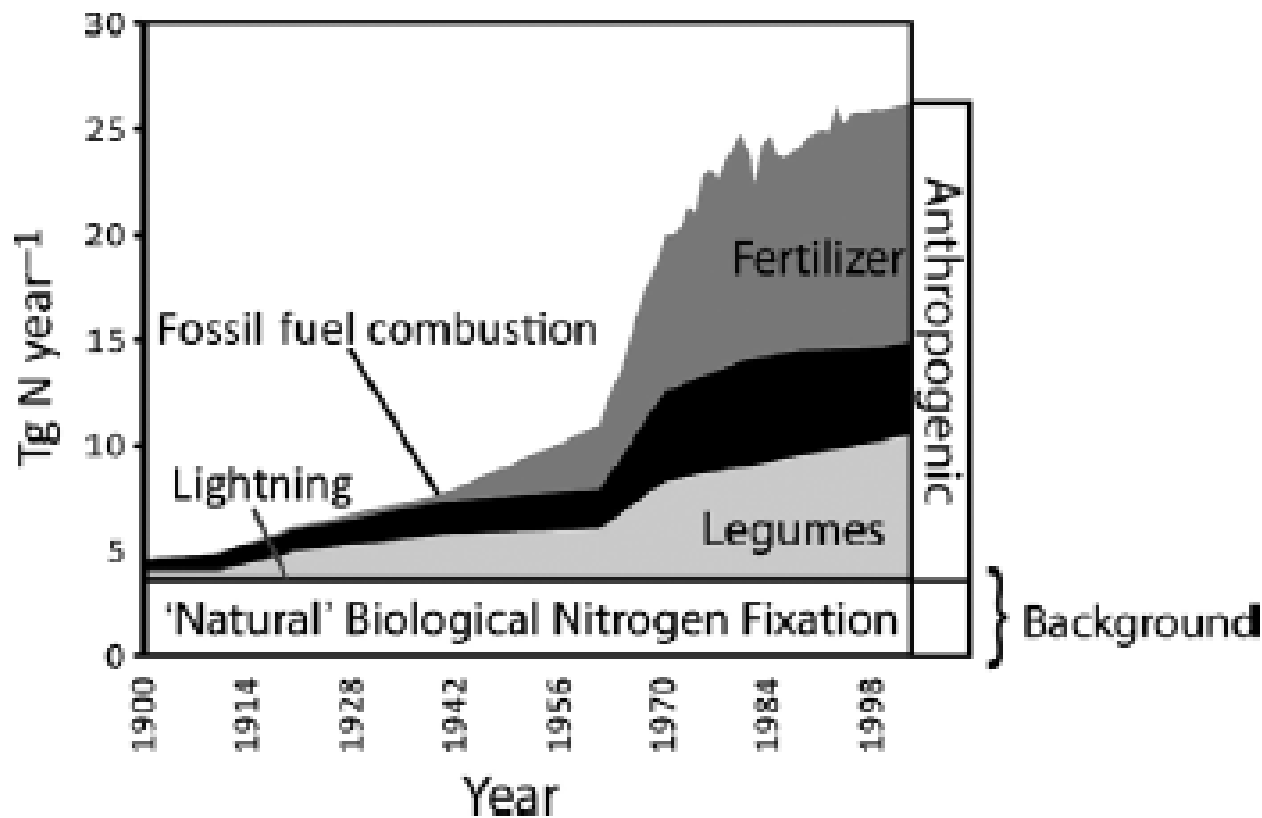
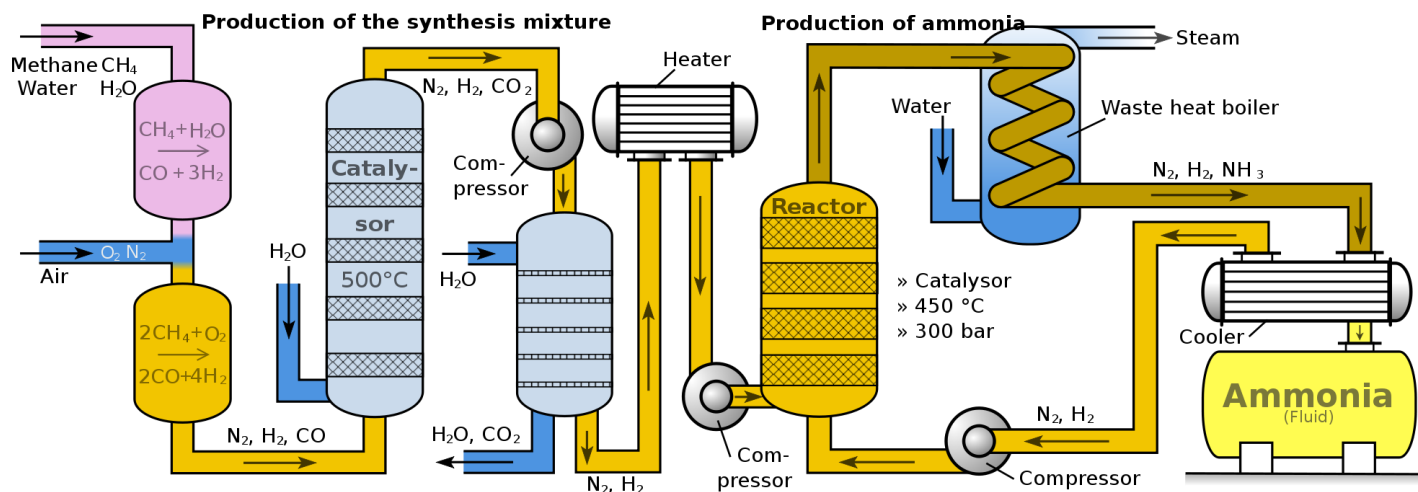
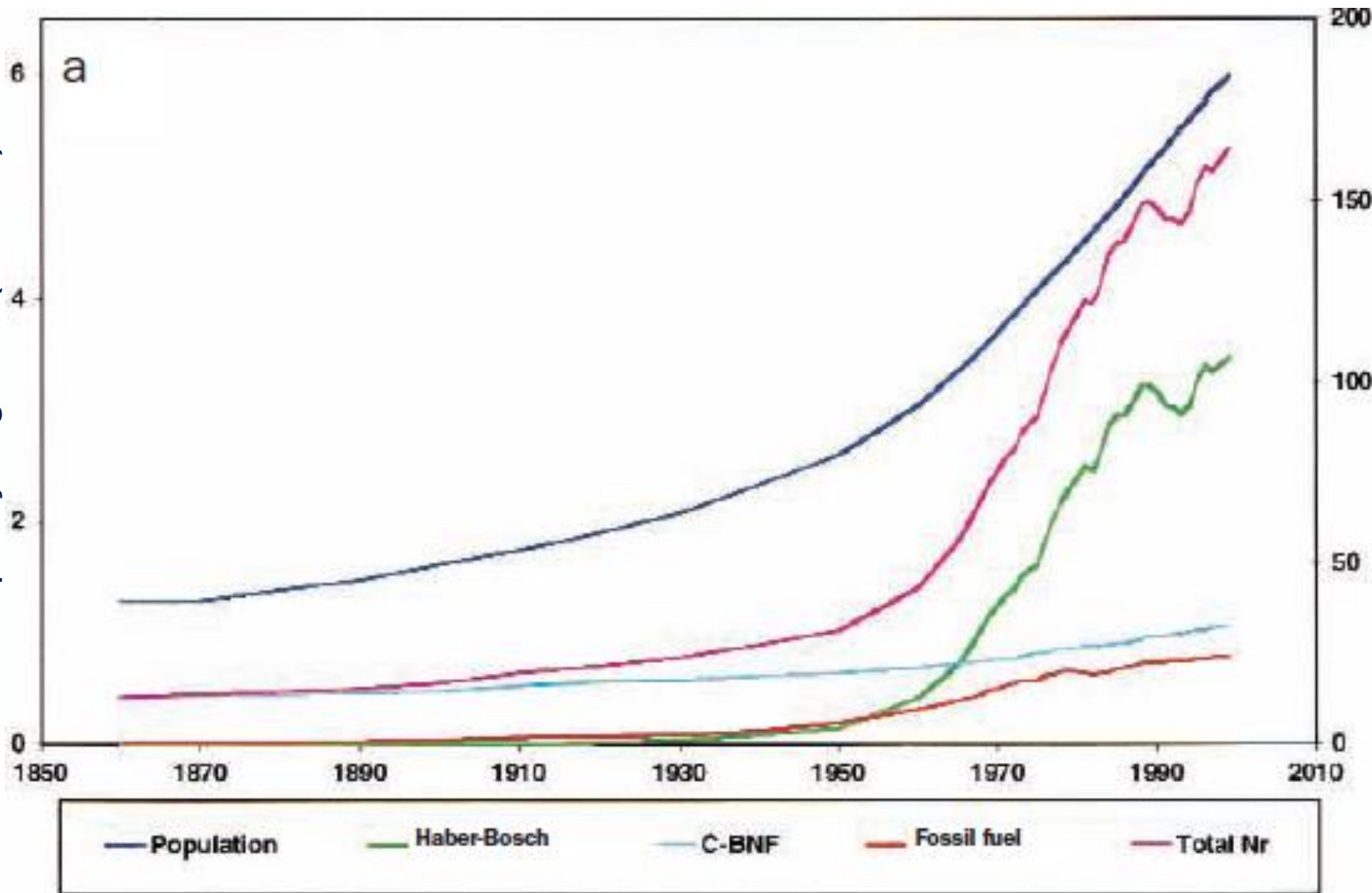


Figure 1 Natural and anthropogenic sources of 'new' N to the landscape for the continental USA. Data sources: Lightning: (Galloway *et al.* 2004; assumed constant), 'Natural' or background biological N fixation: (Bouwman *et al.* 2009), Fertilizer: (NASS for 1940, FAOSTAT for 1961–1999), Fossil fuel combustion: (US EPA 1985, 2000; R. Dennis, pers. comm.), agricultural N fixation from legumes: (calculated from FAOSTAT for 1961–1999 and NASS for 1909, and 1919). Years without data were estimated using linear interpolation.

1913 - O processo Haber-Bosch foi desenvolvido por Fritz Haber e Carl Bosch. Este processo foi o primeiro processo químico industrial para utilização de alta pressão para uma reação química. O processo Haber-Bosch é o mais econômico para a fixação de nitrogênio e com modificações continua em uso como um dos processos básicos da indústria química no mundo.



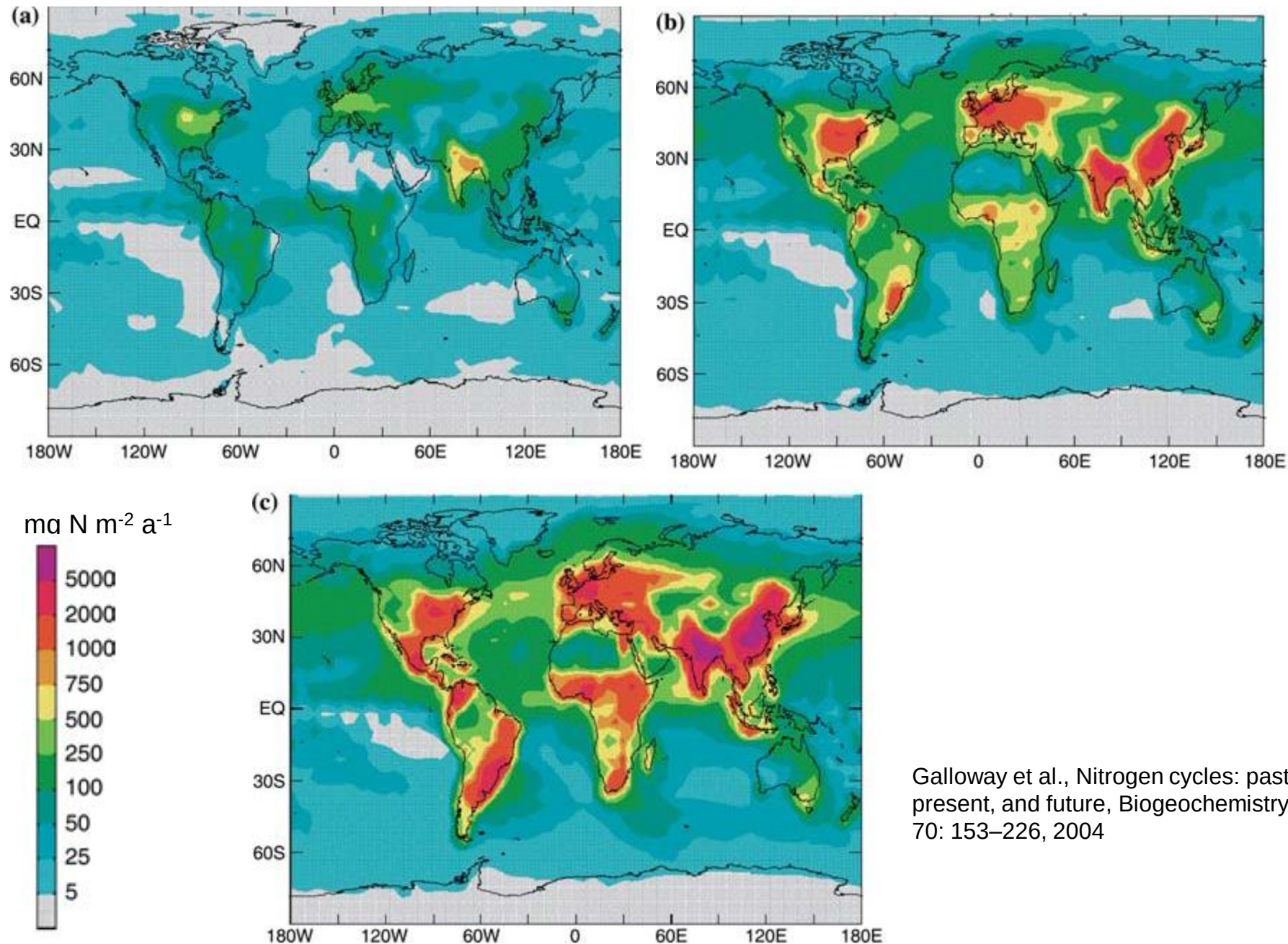


População global (1860 – 2000) e produção de nitrogênio reativo (Nr) . “Haber-Bosch” , incluindo produção de amônia para outros propositos além de fertilizantes.

Observações para a figura anterior:

Figure 1. (a) Global population trends from 1860 to 2000 (billions, left axis) and reactive nitrogen (Nr) creation (teragrams nitrogen [Tg N] per year, right axis). “Haber-Bosch” represents Nr creation through the Haber-Bosch process, including production of ammonia for nonfertilizer purposes. For 1920, 1930, and 1940, we assumed that global total Nr production through the Haber-Bosch process was equivalent to global anthropogenic fertilizer production (Smil 2001). For 1950 onward, data on Nr creation through the Haber-Bosch process were obtained from USGS Minerals (Kramer 1999). “C-BNF” (cultivation-induced biological nitrogen fixation) represents Nr creation from cultivation of legumes, rice, and sugarcane. The C-BNF rate for 1900 is estimated to be approximately 15 Tg N per year (Vaclav Smil, University of Manitoba, Winnipeg, Canada, personal communication, January 2002). The C-BNF rates for 1860, 1870, 1880, and 1890 were estimated from population, using the 1900 data on population and Nr creation. For 1961–1999, Nr creation rates were calculated from crop-specific data on harvested areas (FAOSTAT 2000) and fixation rates (Smil 1999). Decadal data from 1910 to 1950 were interpolated between 1900 and 1961. “Fossil fuel” represents Nr created from fossil fuel combustion. The data from 1860 to 1990 are from a compilation from Elisabeth Holland, based on Müller (1992), Keeling (1993), and Holland and Lamarque (1997). These data agree well with those recently published by van Aardenne and colleagues (2001) for decadal time steps from 1890 to 1990. The data for 1991 to 2000 were estimated by scaling emissions of nitrogen oxides to increases in fossil fuel combustion over the same period. “Total Nr” represents the sum created by these three processes. (b) US population trends from 1961 to 1997 (billions, left axis; FAO 2000) and Nr creation (Tg N per year, right axis; Howarth et al. 2002a).

Distribuição espacial da deposição total de nitrogênio inorgânico: a) 1860, b) ~1990s, c) 2050



Galloway et al., Nitrogen cycles: past, present, and future, Biogeochemistry 70: 153–226, 2004

Table 2. Global atmospheric emissions of NH_3 and NO_x , Tg N yr^{-1}

	1860		1993		2050		Note
	NO_x	NH_3	NO_x	NH_3	NO_x	NH_3	
Food							A1
Sav	0.9	0.2	2.9	1.8	3.8	2.2	
Agl	0.0	–	2.6	–	5.1	–	
Agr	0.9	0.6	2.4	1.4	5.0	3.1	
Def	0.2	0.2	1.1	1.4	0.9	1.1	
Fer	–	0.0	–	9.7	–	15.7	
Anm	–	5.3	–	22.9	–	69.4	
Lan	–	0.1	–	3.1	–	7.2	
Cro	–	0.2	–	4.0	–	7.7	
Subtotal	2.0	6.6	9.0	44.3	14.8	106	
Energy							A2
E1*	0.3	0.0	20.4	0.1	39.0	0.2	
Nrt and ots*	0.0	–	3.6	–	11.2	–	
Aircraft*	0.0	–	0.5	–	2.0	–	
His	0.0	0.0	1.5	0.2	3.6	0.2	
Bf3	0.4	0.7	1.3	2.6	1.3	1.7	
Subtotal	0.6	0.7	27.2	2.9	57.0	2.1	
Natural							A3
Aglnat	2.9	–	2.9	–	2.9	–	
Lightning*	5.4	–	5.4	–	5.4	–	
Firenat	1.6	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	
Strat	0.6	–	0.6	–	0.6	–	
Soil and veg	–	6.0	–	4.6	–	3.6	
Ocean	–	5.7	–	5.6	–	5.6	
Subtotal	10.5	13.3	9.7	11.0	9.7	10.0	
Emission, total	13.1	20.6	45.9	58.2	81.5	118	
Deposition, total	12.8	18.8	45.8	56.7	78.5	116	B1

Galloway et al., Nitrogen cycles: past, present, and future, *Biogeochemistry* 70: 153–226, 2004

Observações para a tabela anterior:

Notes

A. Emissions (van Aardenne et al. 2001).

1. Food – ‘sav’ represents NO_x and NH_3 emissions from savannah burning, some fraction of which could be considered natural; ‘agl’ is NO_x emissions from agricultural soils; ‘agr’ is NO_x and NH_3 emissions from agricultural waste burning; ‘def’ is NO_x and NH_3 emissions from combustion, as part of deforestation; ‘anm’ is NH_3 emissions from agricultural animal waste; ‘ian’ is NH_3 emissions from humans, pets and waste water; ‘cro’ is NH_3 emissions from agricultural crops.

2. Energy – ‘el’ is NO_x and NH_3 emissions from fossil fuel burning; ‘his’ is NO_x and NH_3 emissions from industrial processes; ‘nrt and ots’ is NO_x emissions from non-road transport and one specific industrial sector; ‘aircraft’ is NO_x emissions from stratospheric aircraft; ‘bf3’ is non-road transport and one specific industrial sector from biofuel combustion. An asterisk means that the combustion process lead to the creation of new Nr.

3. Natural – ‘aglnat’ is NO_x emissions from natural soils; ‘lightning’ is NO_x formation due to lightning; ‘firenat’ is NO_x and NH_3 emissions from natural burning at high latitudes; ‘strat’ is NO_x injection from stratosphere; ‘soil and veg’ is NH_3 emissions from natural soils, vegetation and wild animals, calculated using a compensation point (see text); ‘oceans’ is NH_3 emission from oceans calculated using a compensation point (see text).

B. Deposition (Lelieveld and Dentener 2000).

1. Data are for wet and dry deposition of NO_y and NH_x (Table 1).

Table 3. Global atmospheric emissions of N₂O, Tg N yr⁻¹

	1860	Early 1990s	2050	Notes
Soils				
Natural	6.6	6.6	6.6	1
Anthropogenic	1.4	3.2	3.2 ± ?	2
Rivers				
Natural	0.05	0.05	0.05	3
Anthropogenic	–	1.05	3.22	4
Estuaries				
Natural	0.02	0.02	0.02	3
Anthropogenic	–	0.2	0.9	4
Shelves				
Natural	0.4	0.4	0.4	5
Anthropogenic	–	0.2	0.32	6
Ocean (natural)	3.5	3.5	3.5	7
Total	12	15.2	18.2 ± ?	8

Notes

1. We have assumed that the Bouwman et al. (1995) estimate of N₂O emissions from natural soils for 1990s was applicable to 1860 and 2050 conditions.

2. 1860, Kroeze et al. (1999); early 1990s, Bouwman et al. (1995).

3. Seitzinger and Kroeze 1998; Kroeze and Seitzinger 1998; Seitzinger et al. 2000.

4. Seitzinger and Kroeze 1998; Kroeze and Seitzinger 1998; Seitzinger et al. 2000.

5. Seitzinger et al. (2000).

6. Early-1990s, Seitzinger et al. (2000); 2050, Kroeze and Seitzinger (1998).

7. Our value of 3.5 was obtained by subtracting shelf N₂O emissions from estimate of Nevison et al. (1995) for 1990. Further we assumed that Nevison et al. estimate for 1990 was applicable to 1860 and 2050 conditions.

8. The '± ?' reflects the uncertainty in anthropogenic emissions in 2050.

Galloway et al., Nitrogen cycles: past, present, and future, Biogeochemistry 70: 153–226, 2004

Ciclo do nitrogênio

O nitrogênio (N) é um constituinte essencial das proteínas, DNA, RNA, e clorofila.

O nitrogênio (N₂) é o gás mais abundante da atmosfera, que é o maior compartimento do elemento nitrogênio da Terra.

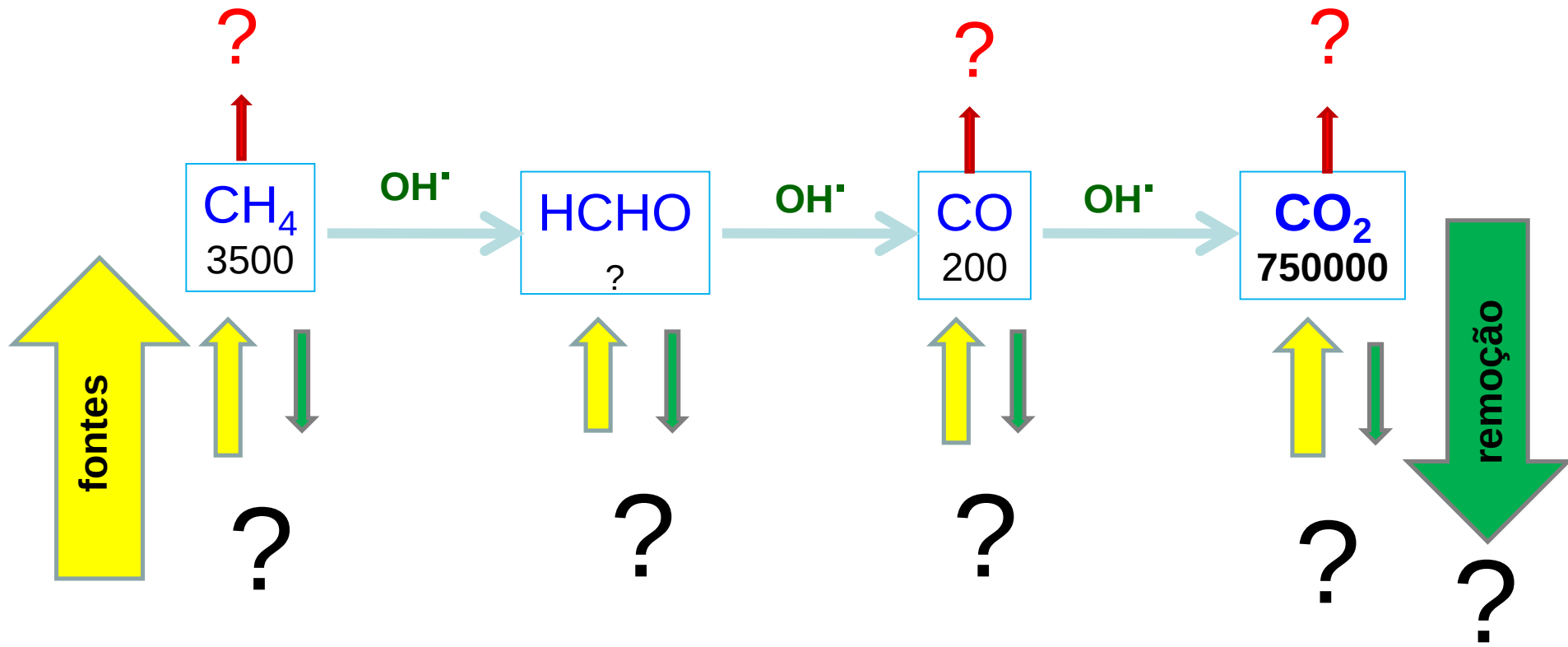
Nitrogênio deve ser “fixado” ou convertido para uma forma utilizável pelos organismos vivos.

Ciclo do carbono

Ciclo do carbono

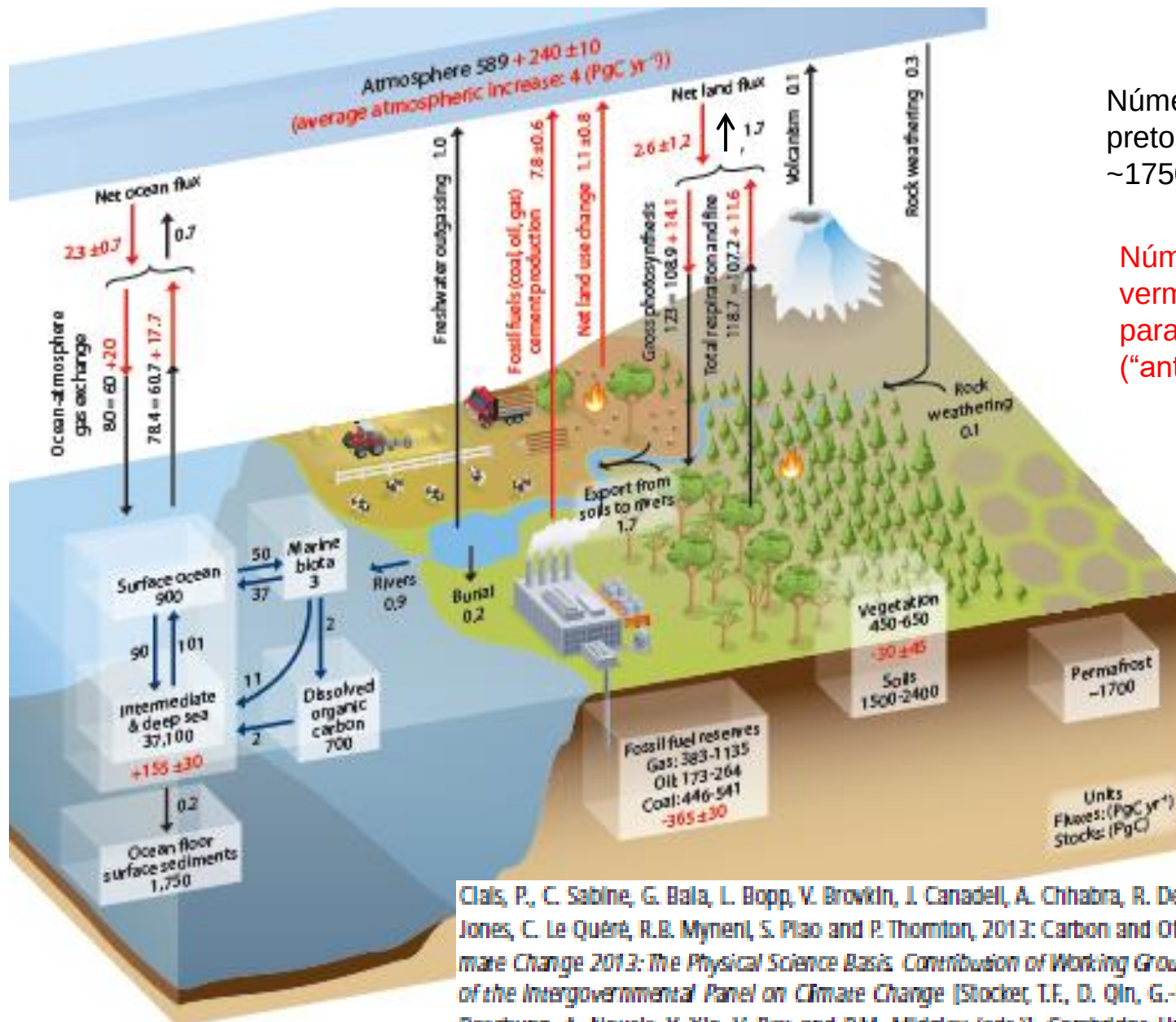
Reações de oxidação com radical hidroxila é o processo importante de remoção dos compostos de carbono.

Contribuição para aumento gases estufa



Reservatórios em Tg = 10¹² g (C)

Ciclo do carbono



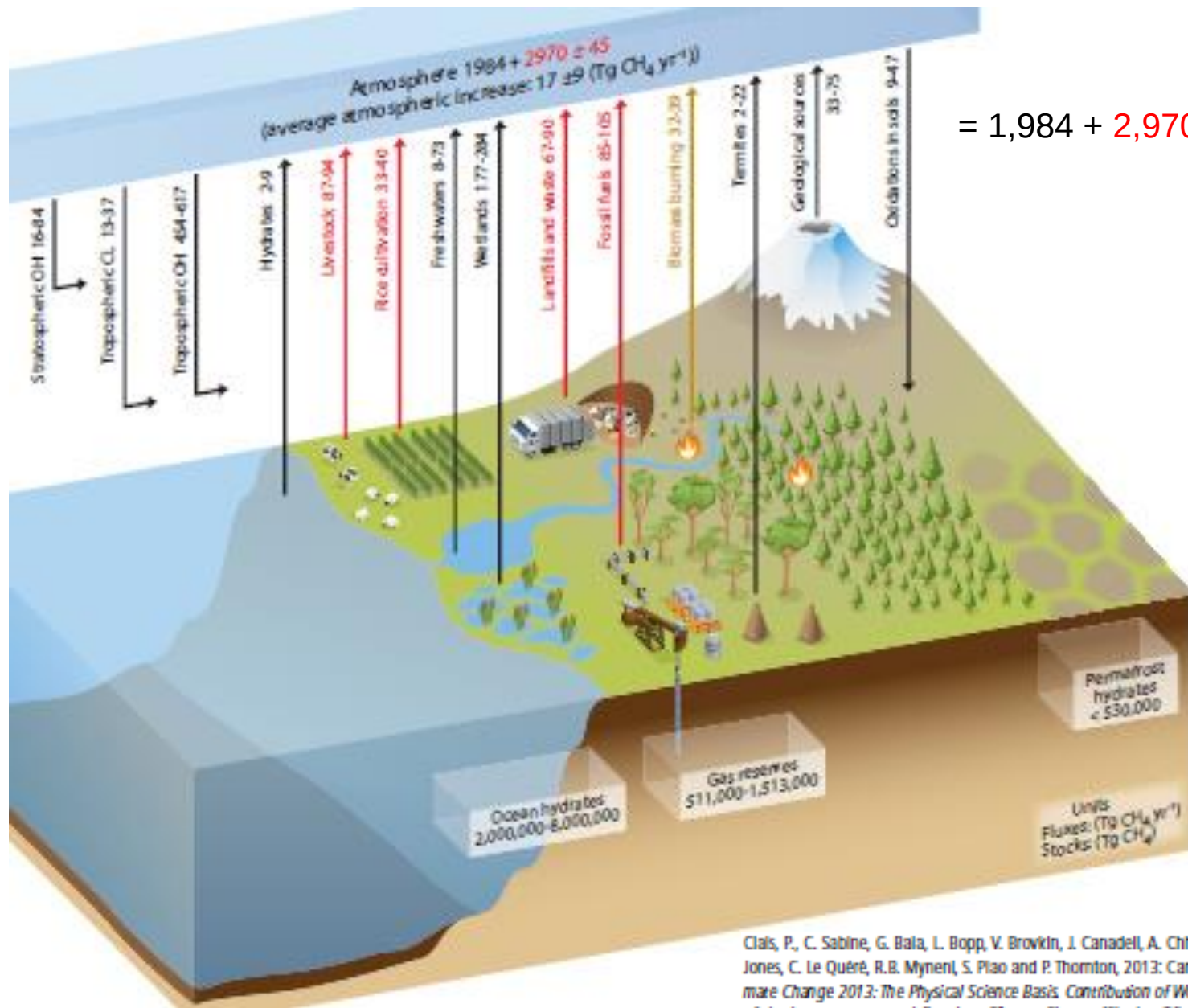
Números e setas em preto estimativas para ~1750 (pré-industrial)

Números e setas em vermelho estimativas para 2000-2009 (“antrópico”)

Chels, P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Browlin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Helmann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao and P. Thornton, 2013: Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [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.

P = peta = 10^{15}

Ciclo do metano



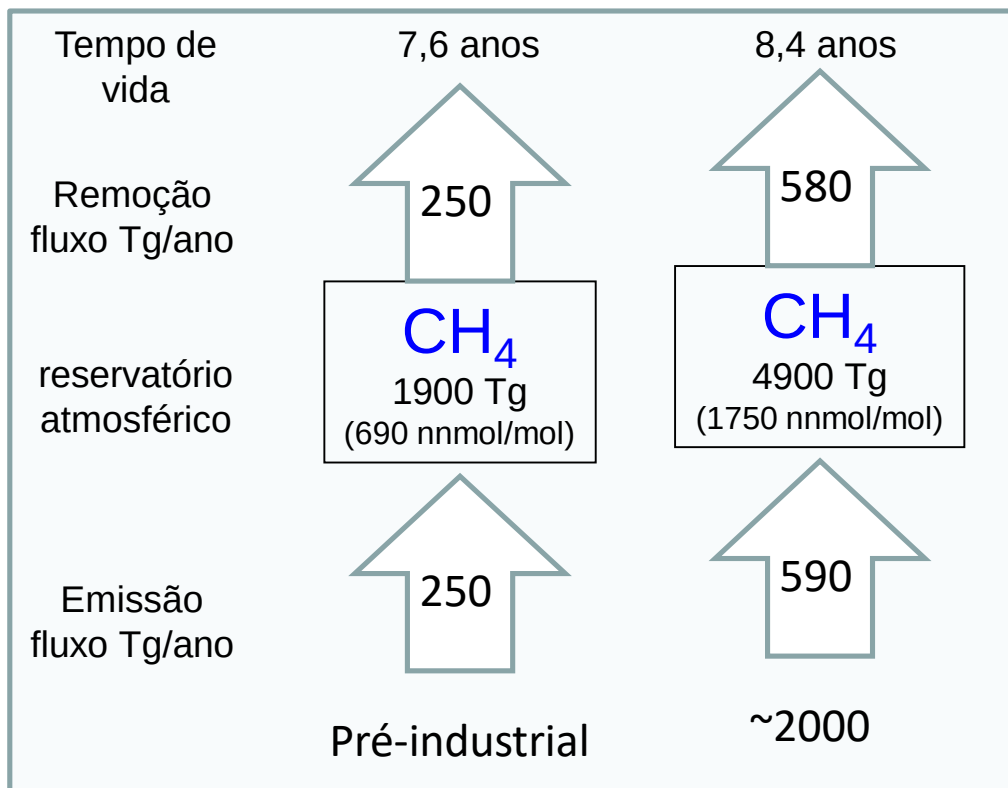
$$= 1,984 + 2,970 = 4,95 \text{ Pg CH}_4$$

Chels, P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Helmann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao and P. Thornton, 2013: Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (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.

P = peta = 10^{15}

T = tera = 10^{12}

Ciclo do carbono: metano



Fontes de metano (~2000) por ordem decrescente de contribuição:

- pântanos
- arrozais
- fermentação entérica (gado)
- gás natural
- queima de biomassa
- cupinzeiros
- lixões
- mineração de carvão
- oceanos
- águas continentais
- destabilização de hidratos de metano

Remoção de metano:

Incorporação em solos (microorganismos)

Reações atmosféricas com radical OH (540 tg/ano)

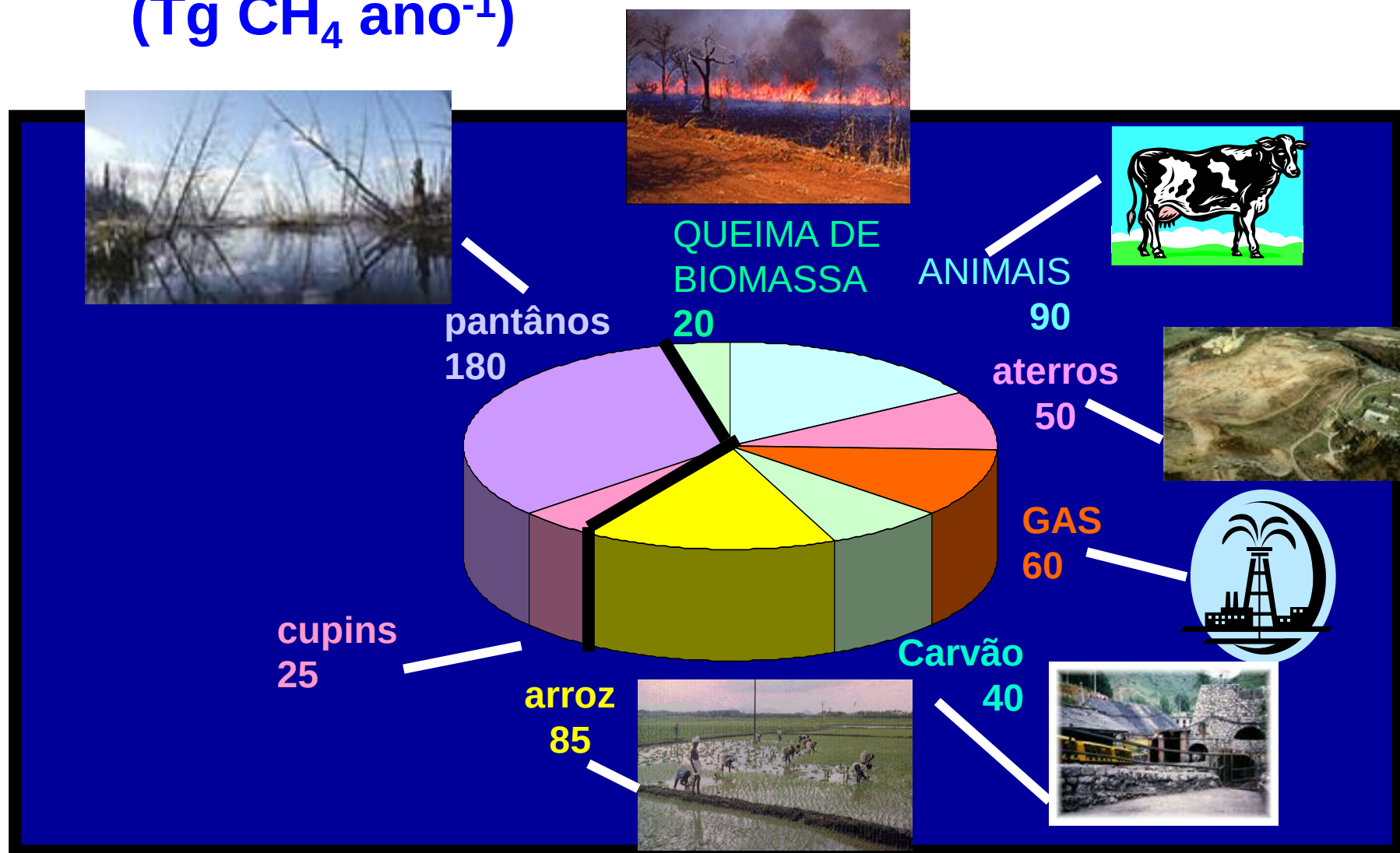
Tg = 10¹² g

Metano

Importância

- Gas estufa com potencial de aquecimento 25-28 vezes maior do que o CO_2 (considerando por massa equivalente, período de 100 anos)
- Bandas de absorção em 3,5 e 1,5 μm .
- Poluente primário, mas produzido, principalmente, por processos biogênicos em ambientes anaeróbicos com pantanos, plantações de arroz e estomago de ruminantes . Portanto, processos biogênicos e antrópicos!
- Principal reagente da transformação de OH para HO_2
Thompson et al. (1989); Shindell et al. (2009)
- Fonte de CO, H_2 , H_2CO e fonte/sorvedouro de O_3 dependendo de NO_x
- Reagente na estratosfera (fonte de H_2O e sumidouro de Cl).
- Não tóxico.
- Nos últimos tem-se observado o controle das emissões antrópicas mais intensas.

FONTES GLOBAIS DE METANO ATMOSFÉRICO (Tg CH₄ ano⁻¹)



METANO - emissões



Condições anaeróbicas nos solos de arrozais alagados podem hospedar bactérias metanogênicas.

Estima-se que estas podem emitir 50-100 Tg CH₄/ano.



metano hidratado pode existir no permafrost o no oceano Ártico. Com o aquecimento este metano pode ser emitido para a atmosfera..

METANO

Incertezas:

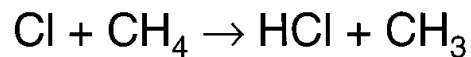
Medidas ambientais: $[\text{CH}_4] = 1774 \pm 1,8 \text{ ppb}$ (0,1%)

Sorvedouros: $\text{OH} \pm 103 \text{ Tg/a}$ (20%)

Solo $\pm 15 \text{ Tg/a}$ (50%)

Estratosfera $\pm 8 \text{ Tg/a}$ (20%)

Cloro $20 \text{ Tg/ar} ???$

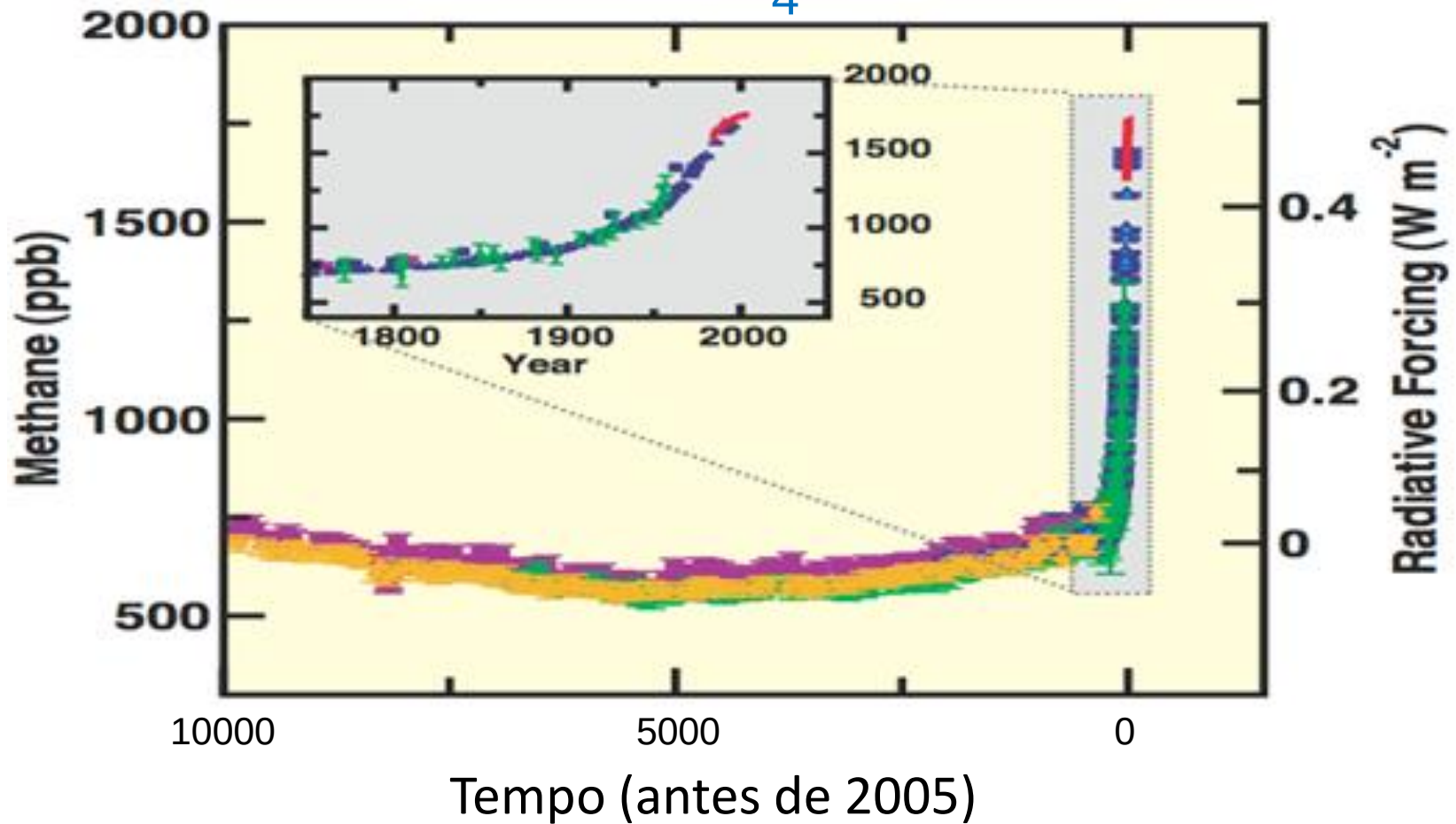


Total $\pm 15\%$ de incerteza no total dos sorvedouros.

BIOGEOCHEMISTRY

Long-term effects of permafrost thaw

Carbon emissions from the Arctic tundra could increase drastically as global warming thaws permafrost. Clues now obtained about the long-term effects of such thawing on carbon dioxide emissions highlight the need for more data.



Variação das concentrações (registros de gelo e atmosféricas) de CH_4 e, respectivas forçantes radiativas nos últimos 10 mil anos e em destaque desde 1750.

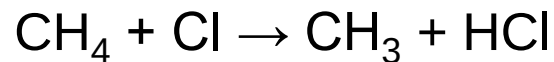
Desafios em relação ao CH₄ na atmosfera ainda existentes

Quanto os inventários de emissão são precisos (quais incertezas)?

Bakerblocker et al. (1977) estimaram 300 Tg/a a partir de terras alagadas.

Zimmerman et al. *Science*, 1982. Cupins (termite) 150 Tg/a??

Quanto de metano é consumido pelo cloro ?



Monóxido de Carbono

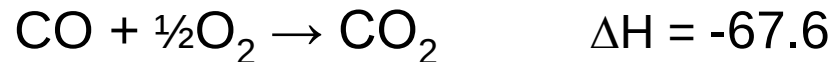
Importância

- Poluente primário
- Importante sumidouro de radical OH
- Fonte/Sumidouro de O₃, dependendo do NO_x
- Poluente tóxico
Esp. para indivíduos com doenças coronarianas (EPA 2010)
- Excelente traçador para combustão e dinâmica atmosférica.

Fontes

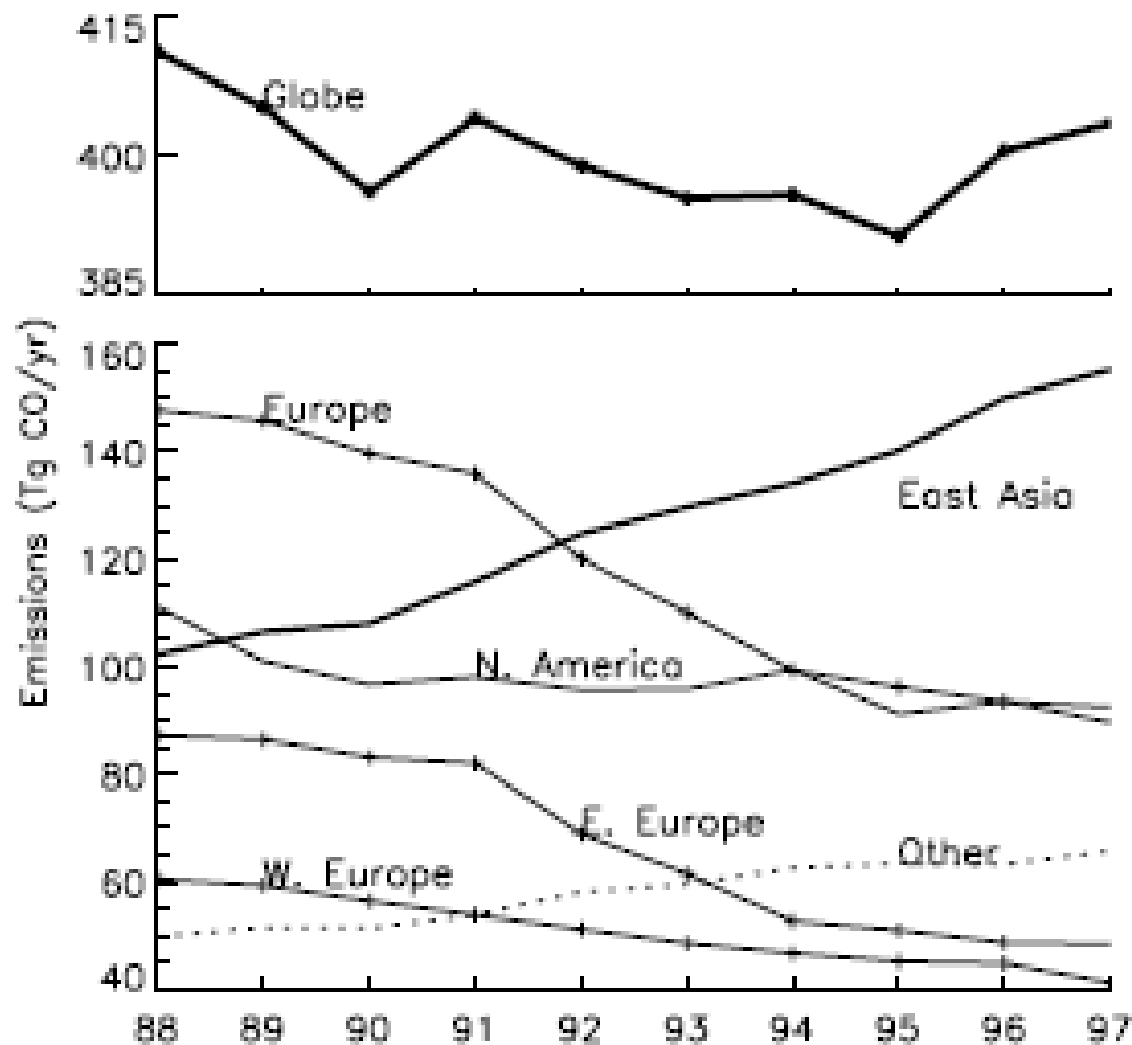
Naturais: oxidação do metano. Oxidação de hidrocarbonetos biogênicos (esp. isopreno). Emissão direta por plantas e nos oceanos, embora as plantas possam tanto emitir quanto absorver CO. Em todo caso, a emissão direta natural é pequena comparada com a oxidação dos HC.

Antropicas: máquinas de combustão interna emitem CO, especialmente em ambientes ricos de ar. Mesmo em razões de mistura ar/combustível estequiométricas, CO é produzido devido dissociação do CO₂ em altas temperaturas.



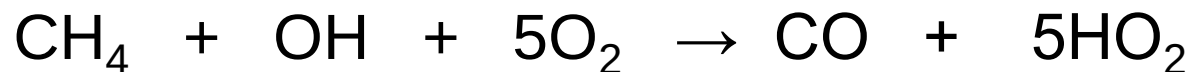
Queima de carvão não gera muito CO devido objetivo das termelétricas em geral o máximo de energia com mínimo consumo de carvão. Queima de biomassa é uma importante fonte, assim como a oxidação dos hidrocarbonetos antrópicos em presença NO_x.

Fontes antrópicas de monóxido de carbono



Total direct emissions (Tg CO/a) from fossil fuel use and industry from Europe (solid line with plus symbols; 38–70N; 15W–75E and 52–70N; 75E–180), North America (fine solid line; 28–70N; 170–50W), east Asia (heavy solid line; 8–44N; 75–150E), and the rest of the world (dashed line). The global total is shown as a heavy solid line with plus symbols. The emissions from Eastern Europe (>22E) and Western Europe (<22E) are also shown (solid lines with plus symbols).

Processos de remoção de CO e CH₄ ocorrem predominantemente pela reação com radical OH. Devido abundância do CO e do CH₄ são os compostos que controlam a concentração do radical OH na troposfera livre.



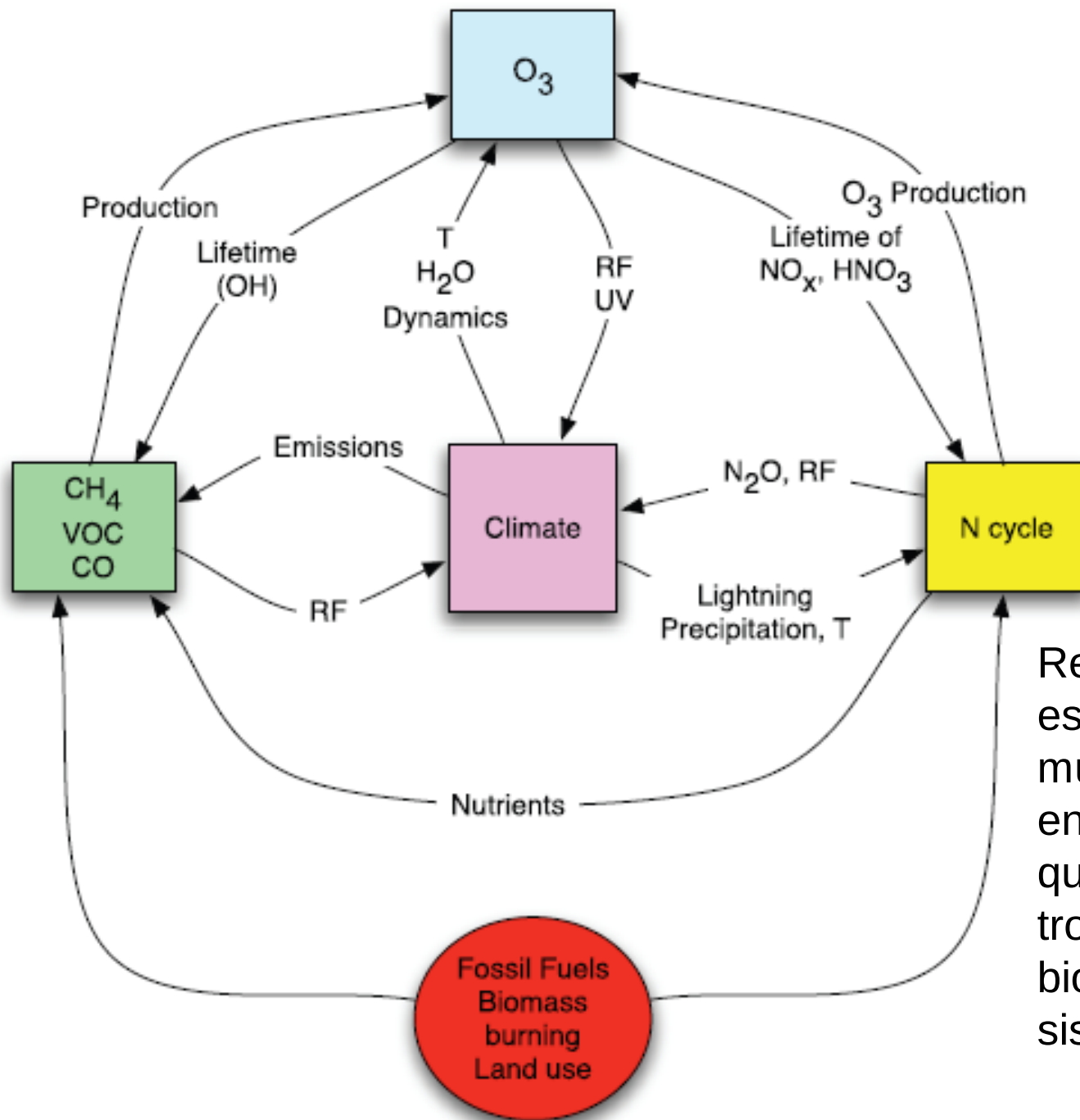
Estimativa das taxas de emissão de COVs por classes de compostos, Tg ano⁻¹

Source	Isoprene	Monoterpenes	ORVOC ^a	Total VOC ^b
Woods	372	95	177	821
Crops	24	6	45	120
Shrub	103	25	33	194
Ocean	0	0	2.5	5
Other	4	1	2	9
Total	503	127	260	1150

^aOther reactive biogenic VOCs (ORVOC).

^bThese totals include additional nonreactive VOCs not reflected in the columns to the left.

Source: Guenther et al. (1995).



Representação esquemática das múltiplas interações entre processos químicos na troposfera, ciclos biogeoquímicos e o sistema climático.

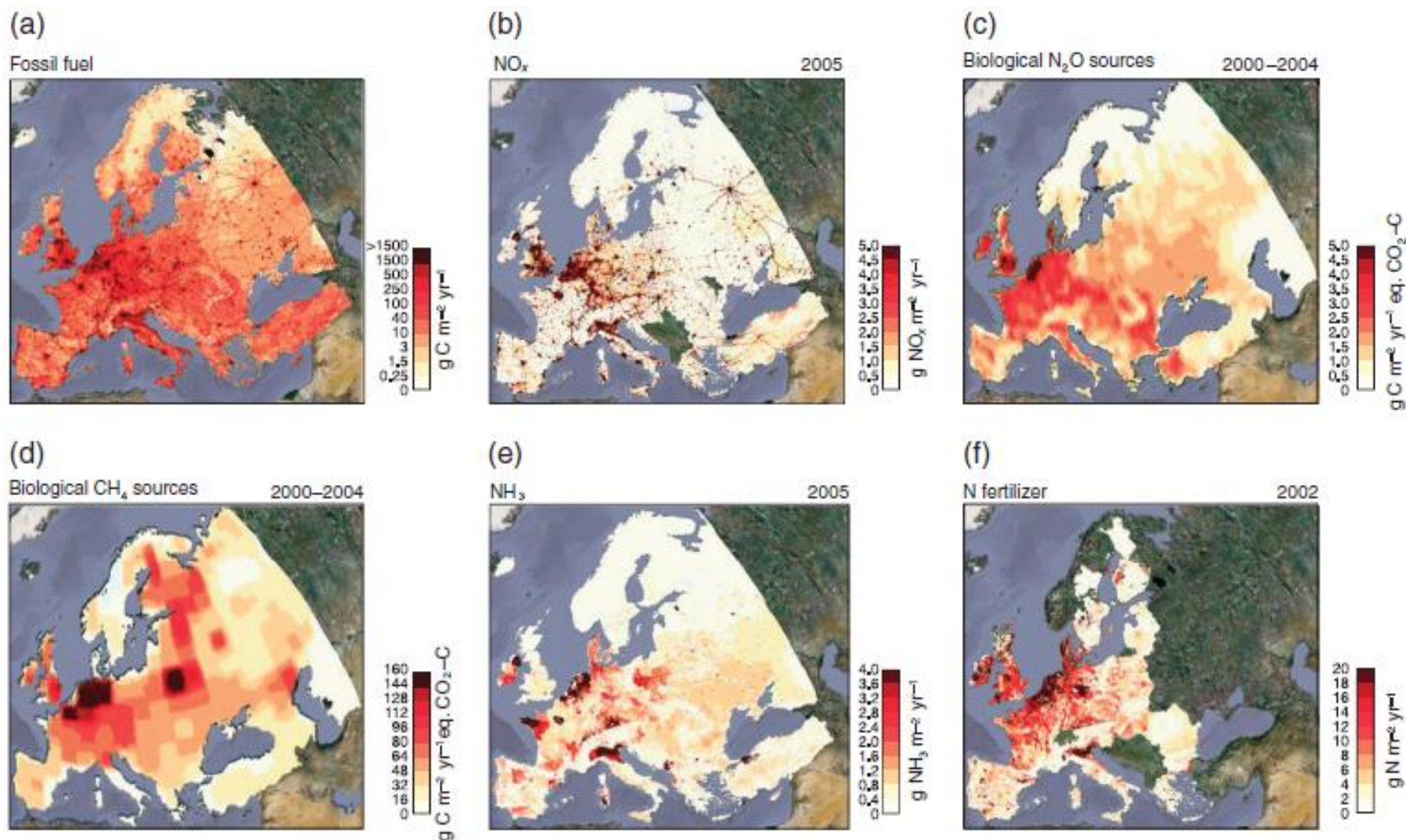


Fig. 5 Regional distribution of trace gas fluxes across Europe based. (a) fossil fuel (Schulze *et al.*, 2009), (b) NO_x (IER data base, Stuttgart), (c) Biological N_2O -sources (Schulze *et al.*, 2009), (d) Biological CH_4 sources (Schulze *et al.*, 2009), (e) Ammonia (IER data base, Stuttgart), (f) organic and inorganic fertilizer input (JRC-data base).

Lembrar:

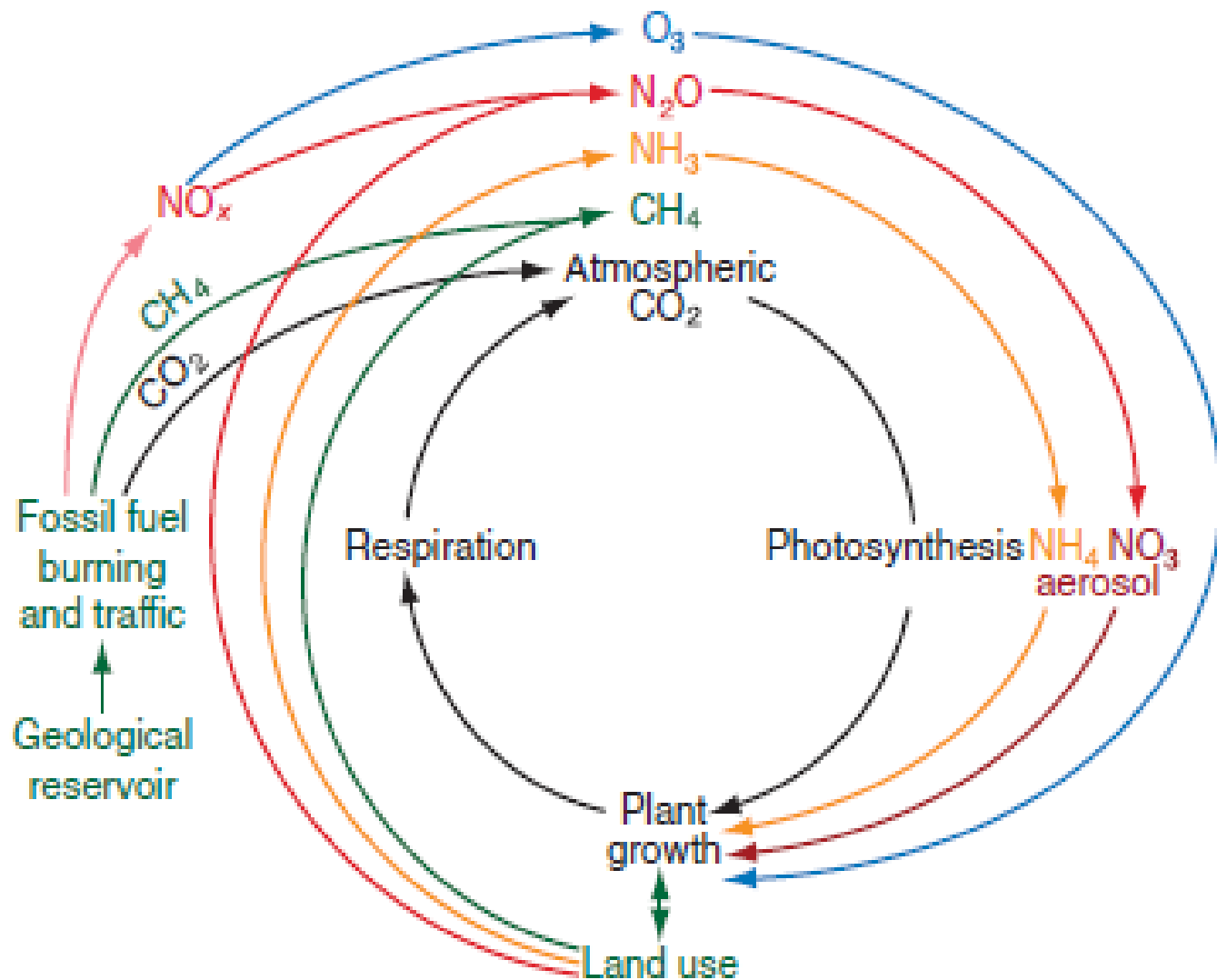
Os blocos de construção da vida: carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre

Em ciclo constante através de sistemas da Terra, a atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera, em escalas de tempo que variam de alguns dias a milhões de anos.

Estes ciclos são chamados **biogeoquímicos**, porque incluem uma variedade de processos biológicos, geológicos e químicos.

Nitrogen cascade

<http://www.youtube.com/watch?v=FCuuibZR6NQ>



Esquema geral para um exemplo de interações carbono-nitrogênio no ciclo do carbono



WORLD
METEOROLOGICAL
ORGANIZATION



GLOBAL
ATMOSPHERE
WATCH

WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN

The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere
Based on Global Observations through 2015

No. 12 | 24 October 2016

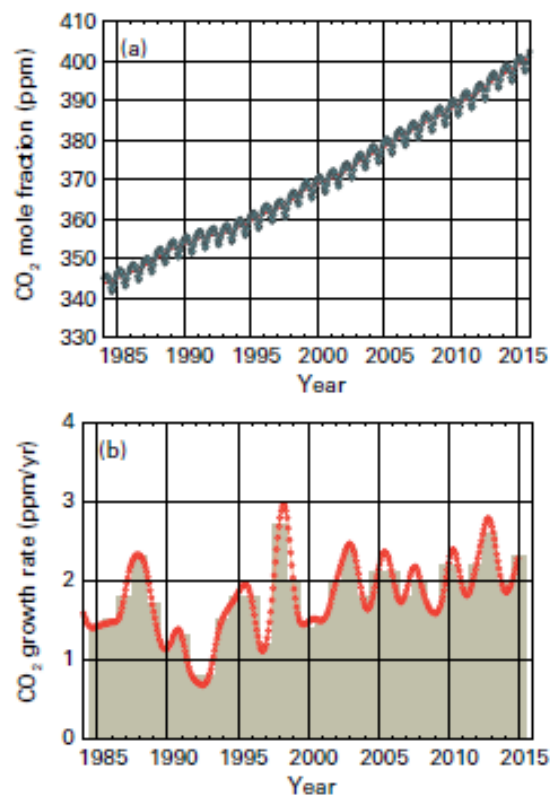


Figure 3. Globally averaged CO₂ mole fraction (a) and its growth rate (b) from 1984 to 2015. Increases in successive annual means are shown as columns in (b).

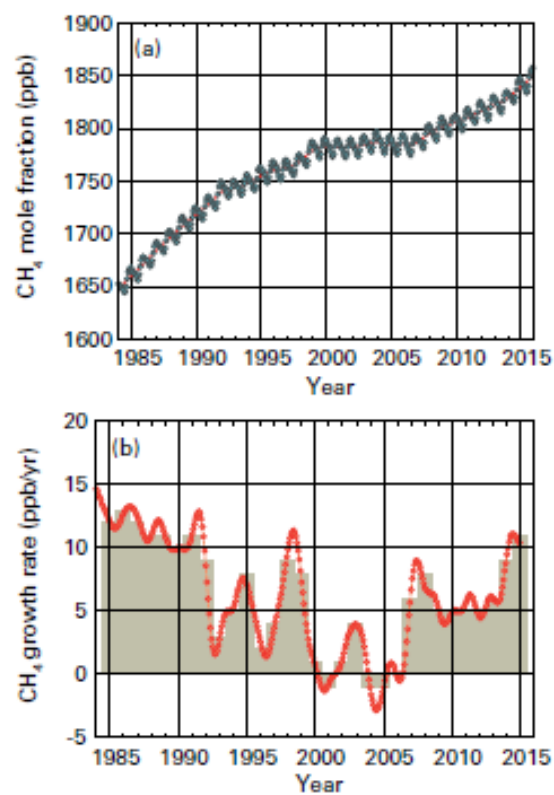


Figure 4. Globally averaged CH₄ mole fraction (a) and its growth rate (b) from 1984 to 2015. Increases in successive annual means are shown as columns in (b).

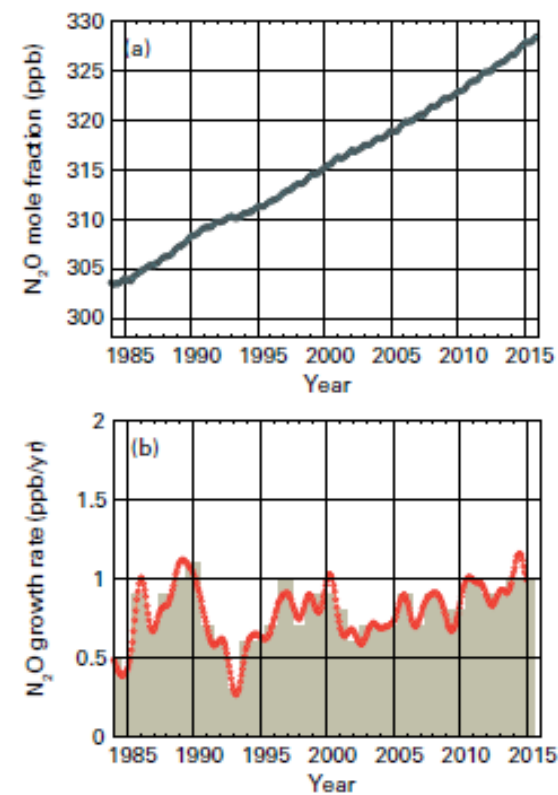


Figure 5. Globally averaged N₂O mole fraction (a) and its growth rate (b) from 1984 to 2015. Increases in successive annual means are shown as columns in (b).



Barrow, Alaska Observatory



summit of the Greenland Ice Sheet (3200 m above sea level)



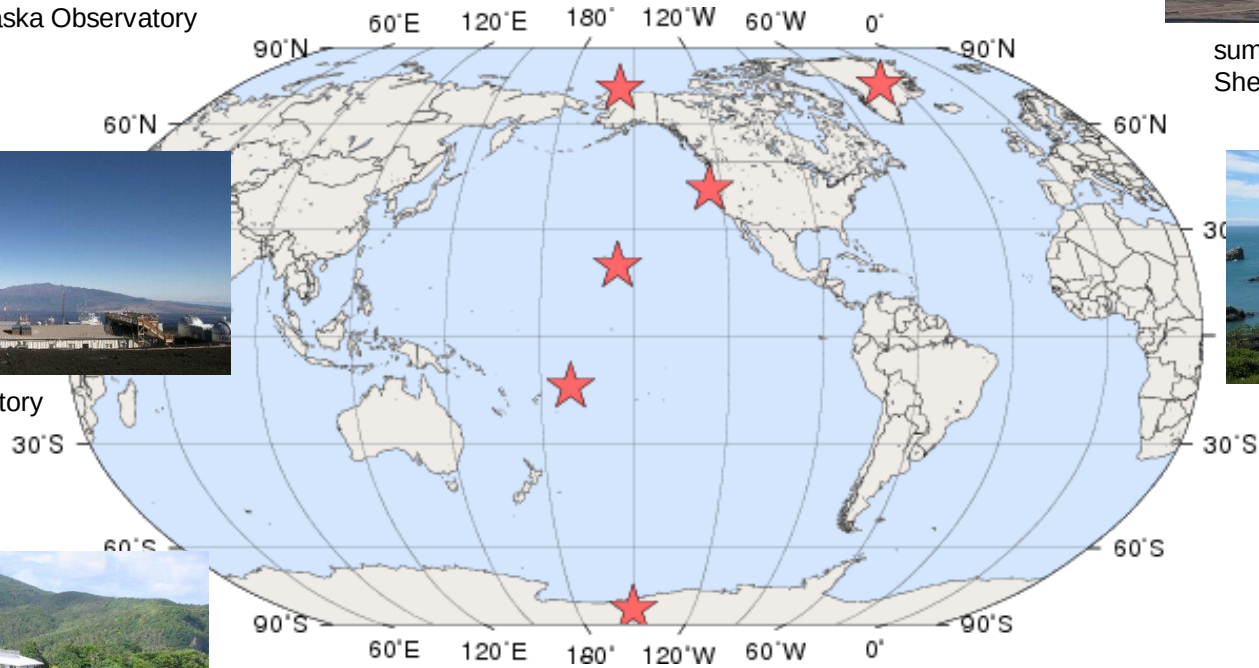
Mauna Loa Observatory



Trinidad Head Observatory

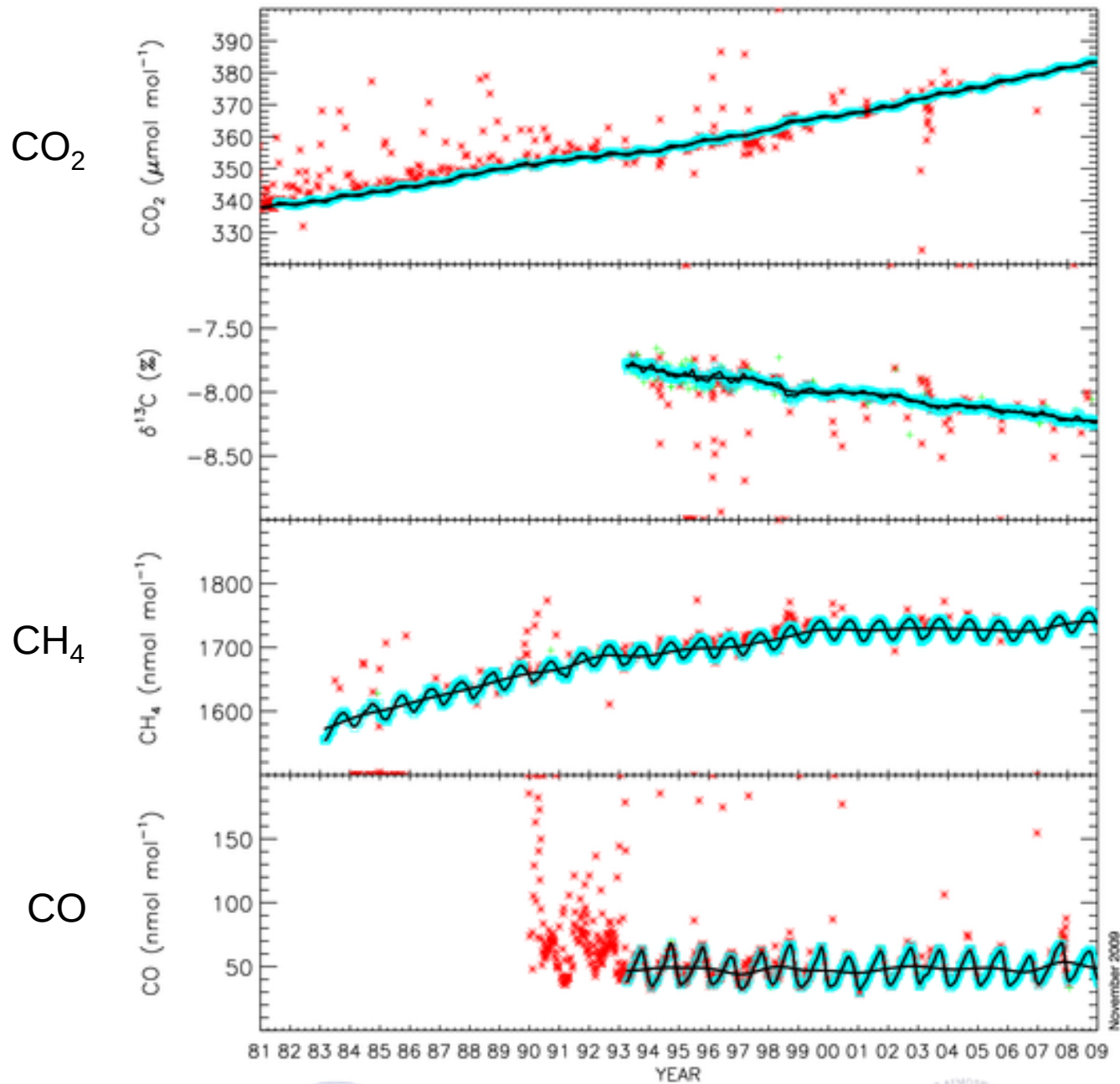


American Samoa Observatory

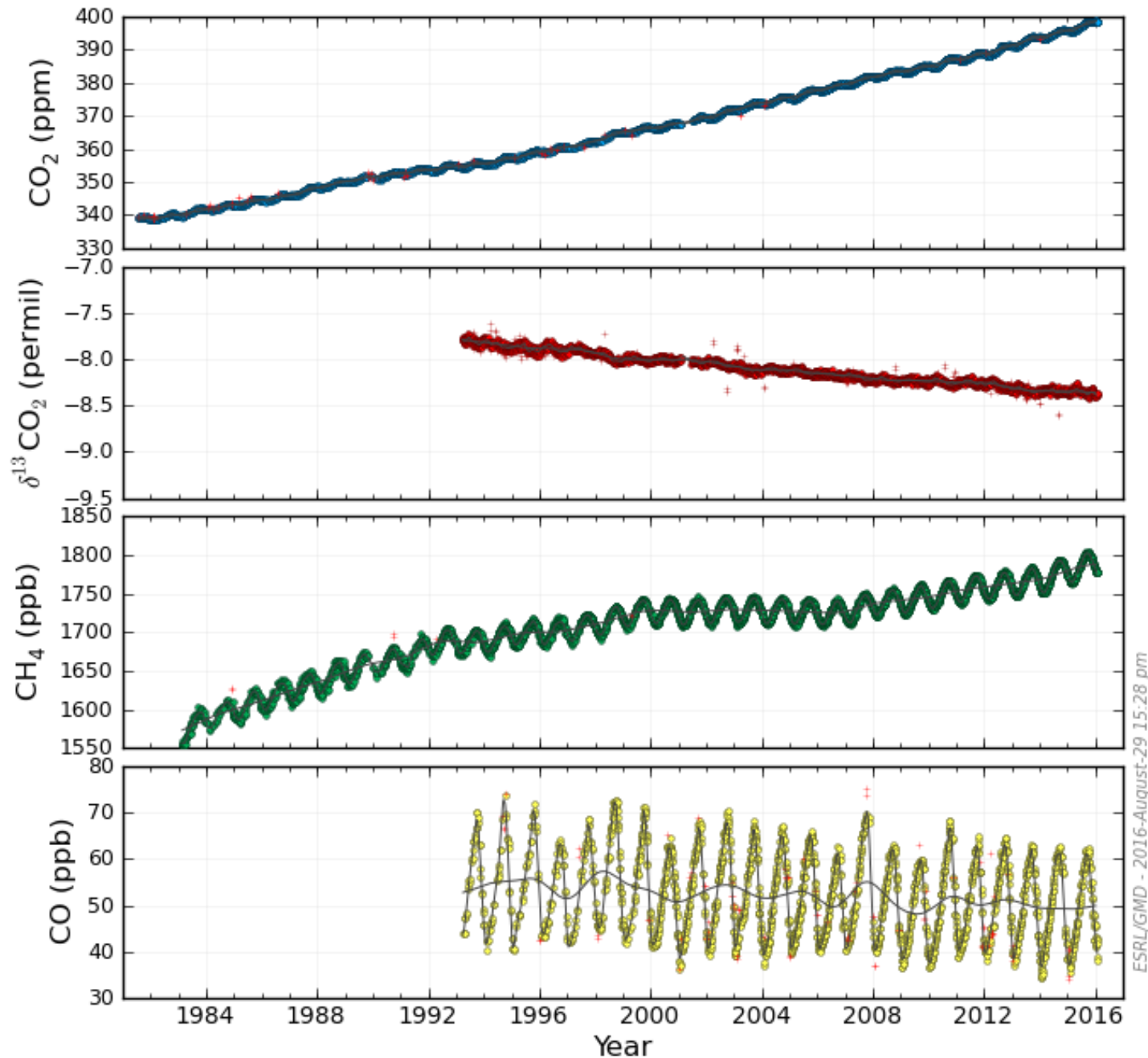


South Pole Observatory

Séries temporais (1982-2009) do diclo do carbono – Polo Sul (NOAA ESRL)

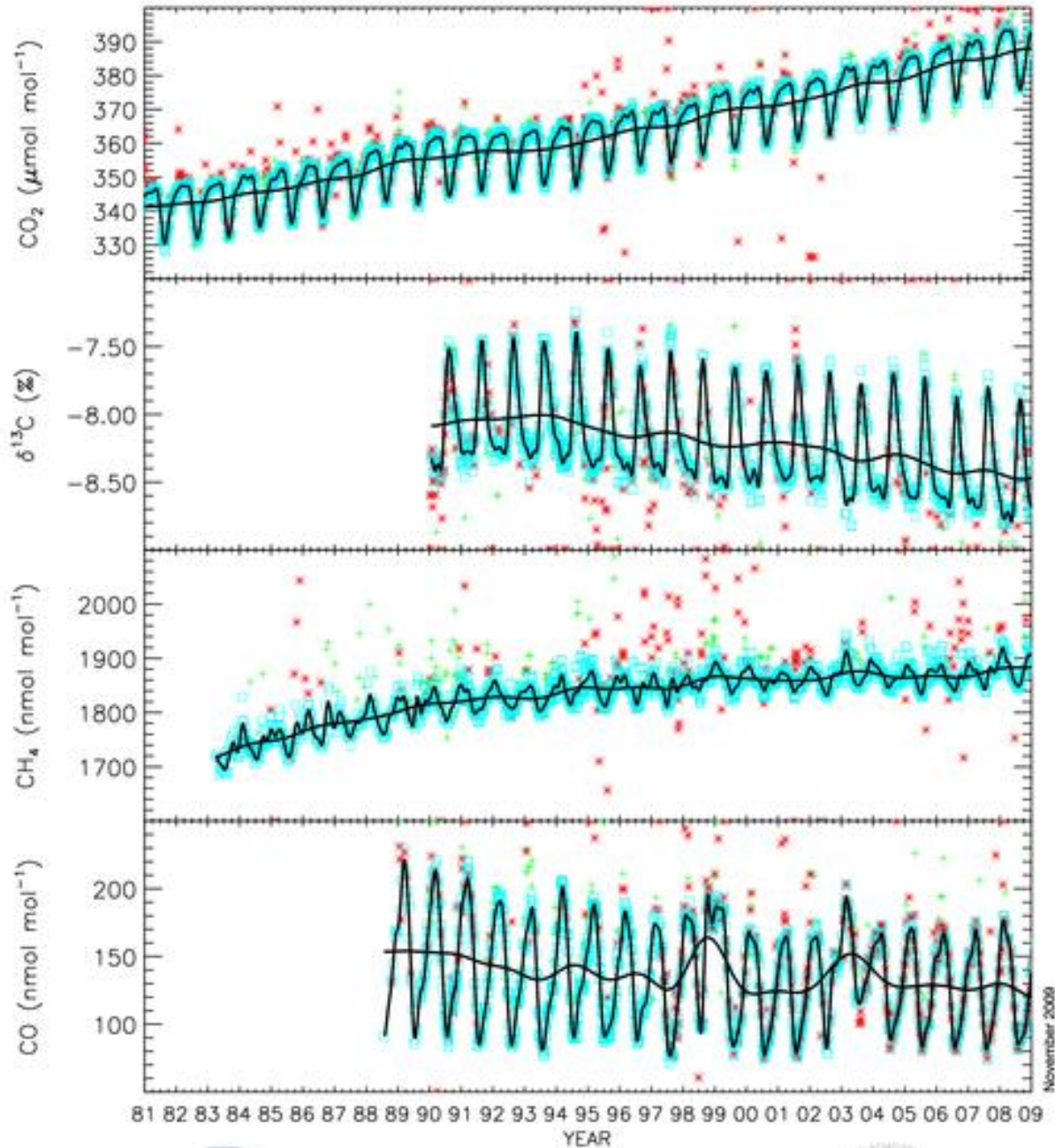


Séries temporais (1982-2016) do diclo do carbono – Polo Sul (NOAA ESRL)



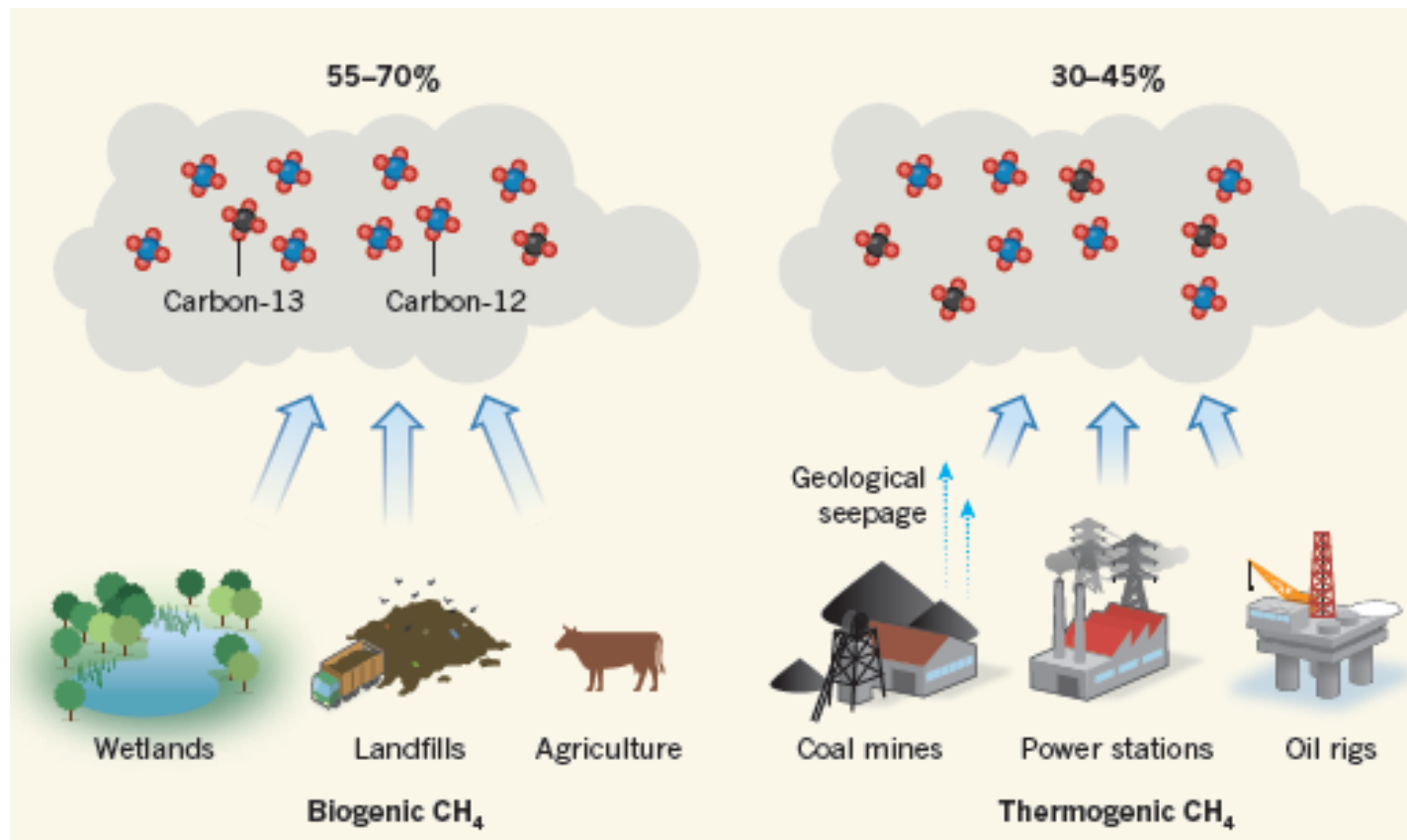
Séries temporais (1982-2009) do diclo do carbono – Barrow, Alaska (NOAA ESRL)

CO₂



CH₄

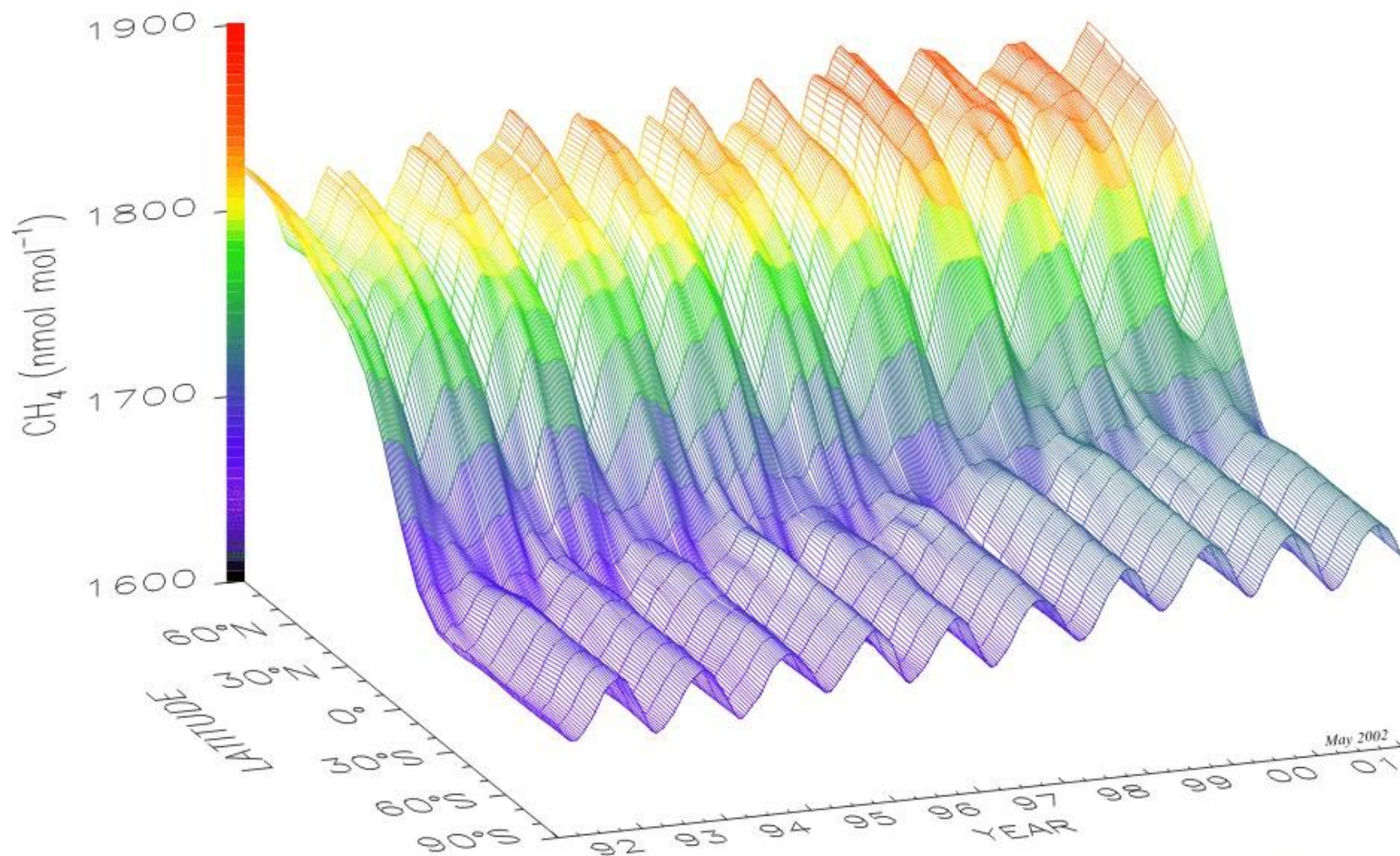
CO



Contributors to atmospheric methane. Methane produced from biogenic sources, such as wetlands, landfill sites and agriculture, contains less of the isotope carbon-13 than does methane from thermogenic sources (those associated with fossil-fuel extraction and use). Naturally occurring seepage from rocks is another thermogenic source, and is often associated with fossil-fuel extraction. Schwietzke *et al.*¹ have compiled a database of the carbon-isotope ‘fingerprints’ of different methane sources, and have used it to constrain the contributions of biogenic and thermogenic sources to the global atmospheric methane budget. The percentages shown were calculated (by G.A.) from data presented by Schwietzke and colleagues and from other data^{4, 7, 14–17} used in their study, and are rounded to the nearest 1%. The ratio of carbon-12 to carbon-13 depicted in the clouds is illustrative, and does not precisely reflect experimental data.

Global Distribution of Atmospheric Methane

NOAA CMDL Carbon Cycle Greenhouse Gases

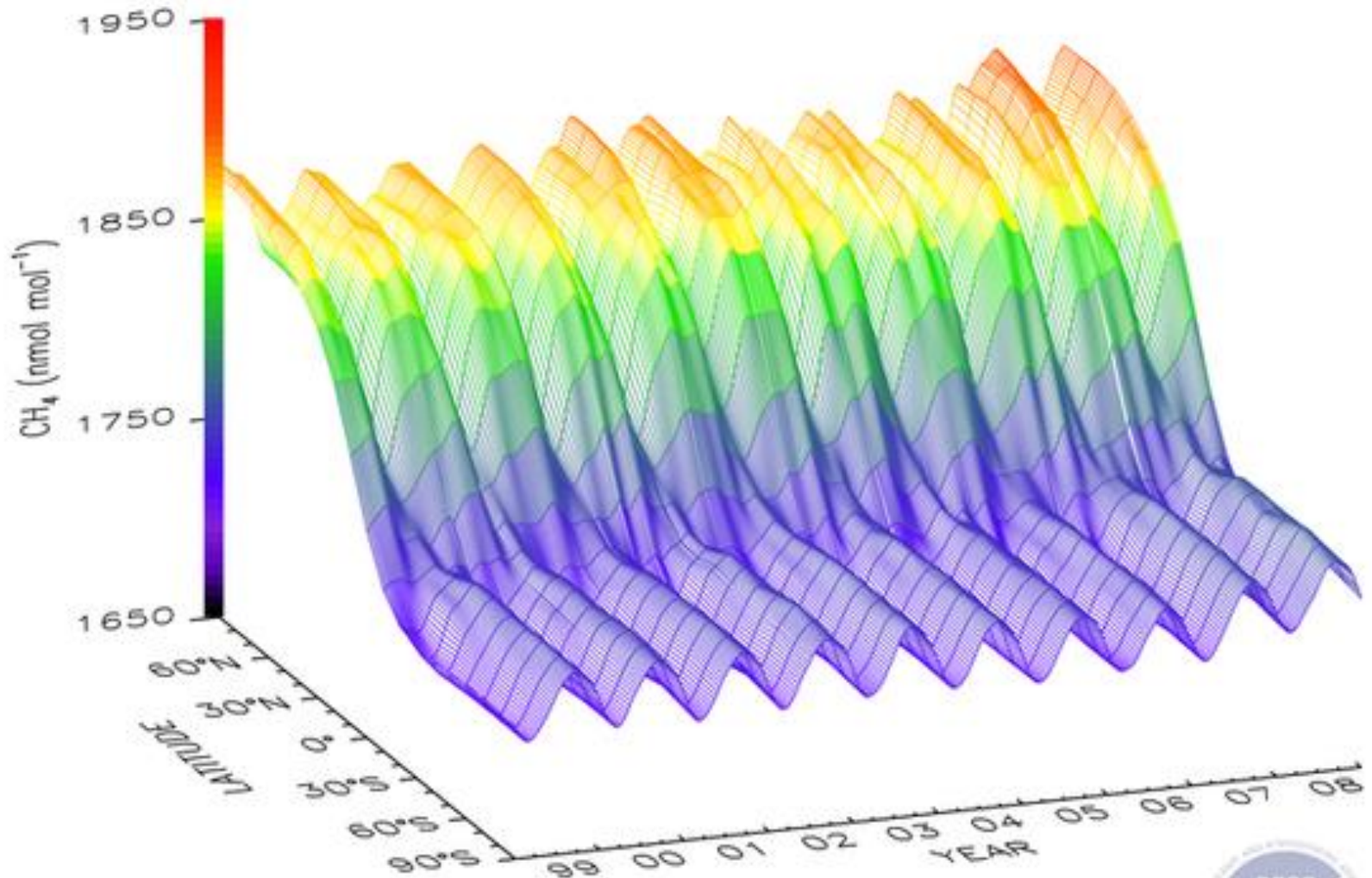


Three dimensional representation of the latitudinal distribution of atmospheric methane in the marine boundary layer. Data from the NOAA CMDL cooperative air sampling network were used. The surface represents data smoothed in time and latitude. Principal investigator: Dr. Ed Dlugokencky, NOAA CMDL Carbon Cycle Greenhouse Gases, Boulder, Colorado, (303) 497-6228 (edlugokencky@cmdl.noaa.gov, <http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg>).



Global Distribution of Atmospheric Methane

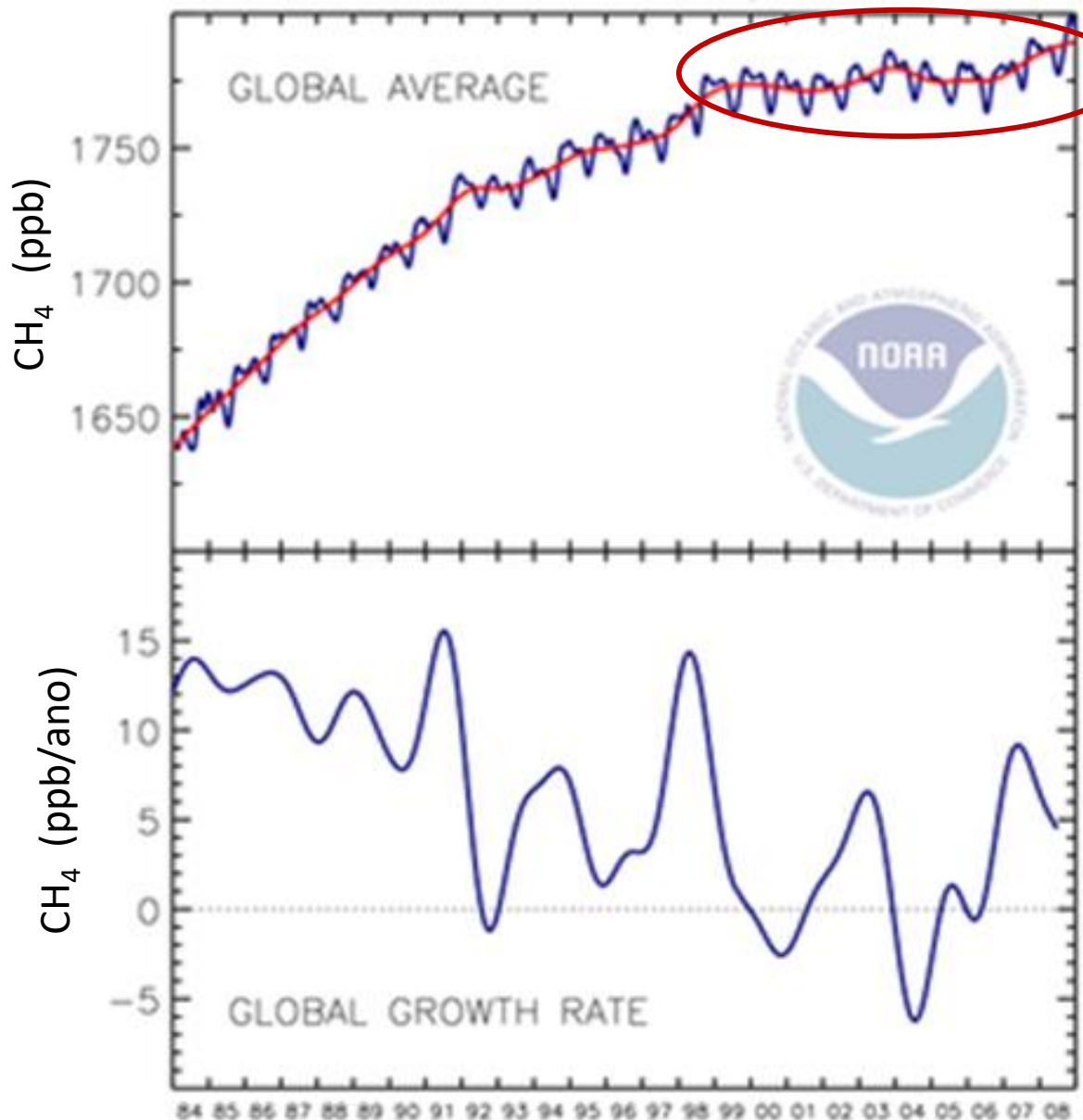
NOAA ESRL Carbon Cycle



November 2008

Three-dimensional representation of the latitudinal distribution of atmospheric methane in the marine boundary layer. Data from the Carbon Cycle cooperative air sampling network were used. The surface represents data smoothed in time and latitude. Contact: Dr. Ed Dlugokencky, NOAA ESRL Carbon Cycle, Boulder, Colorado, (303) 497-6228, ed.dlugokencky@noaa.gov, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/>.





**Níveis de metano
~constante 1999-2008**

Razão de mistura média global de metano atmosférico (Carbon Cycle network). A linha vermelha representa tendência de longo período.

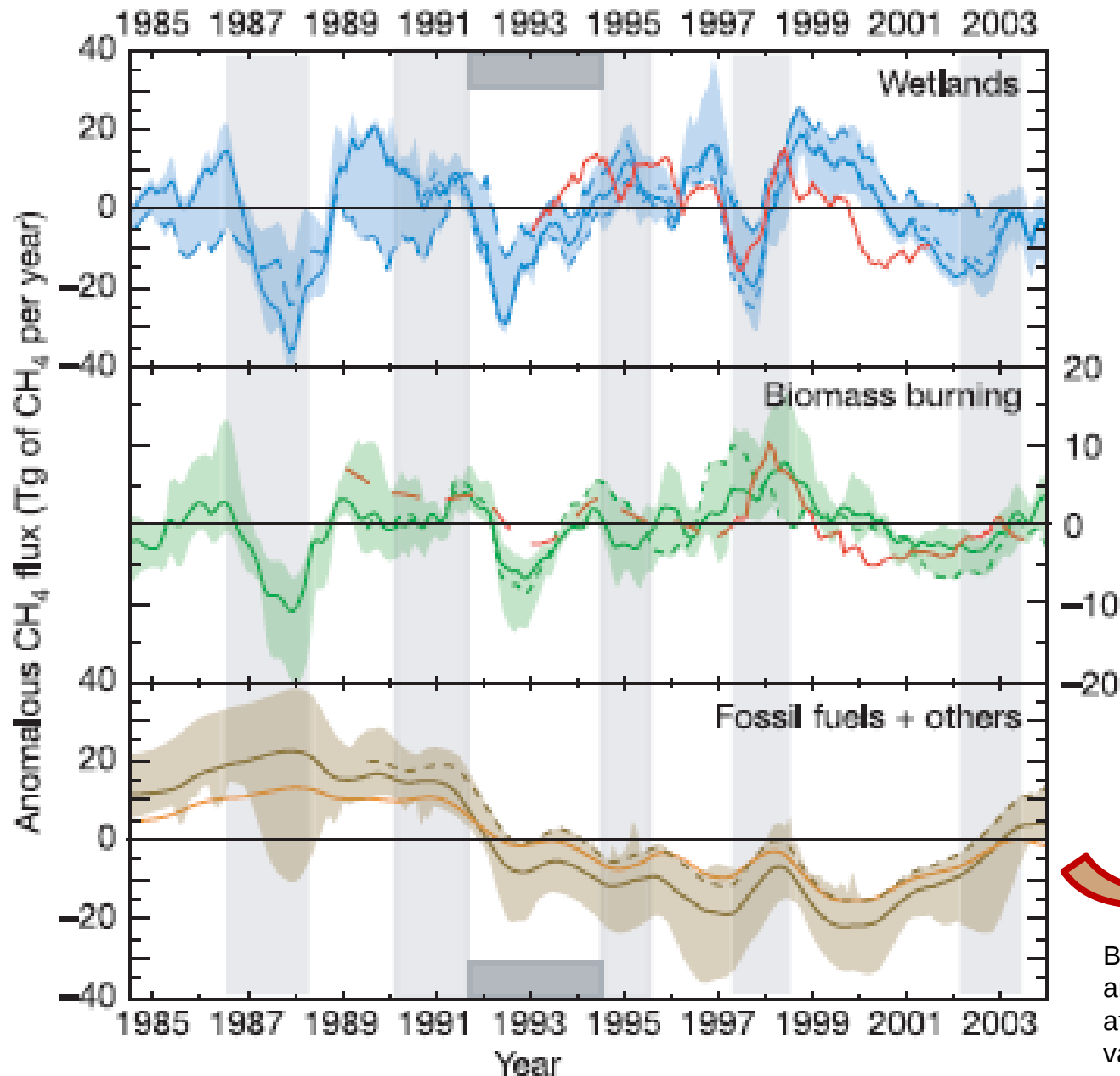
Medidas de metano

NOAA ESRL
Ciclo do carbono

Velocidade média global de aumento de metano.

Período: 1984-2008

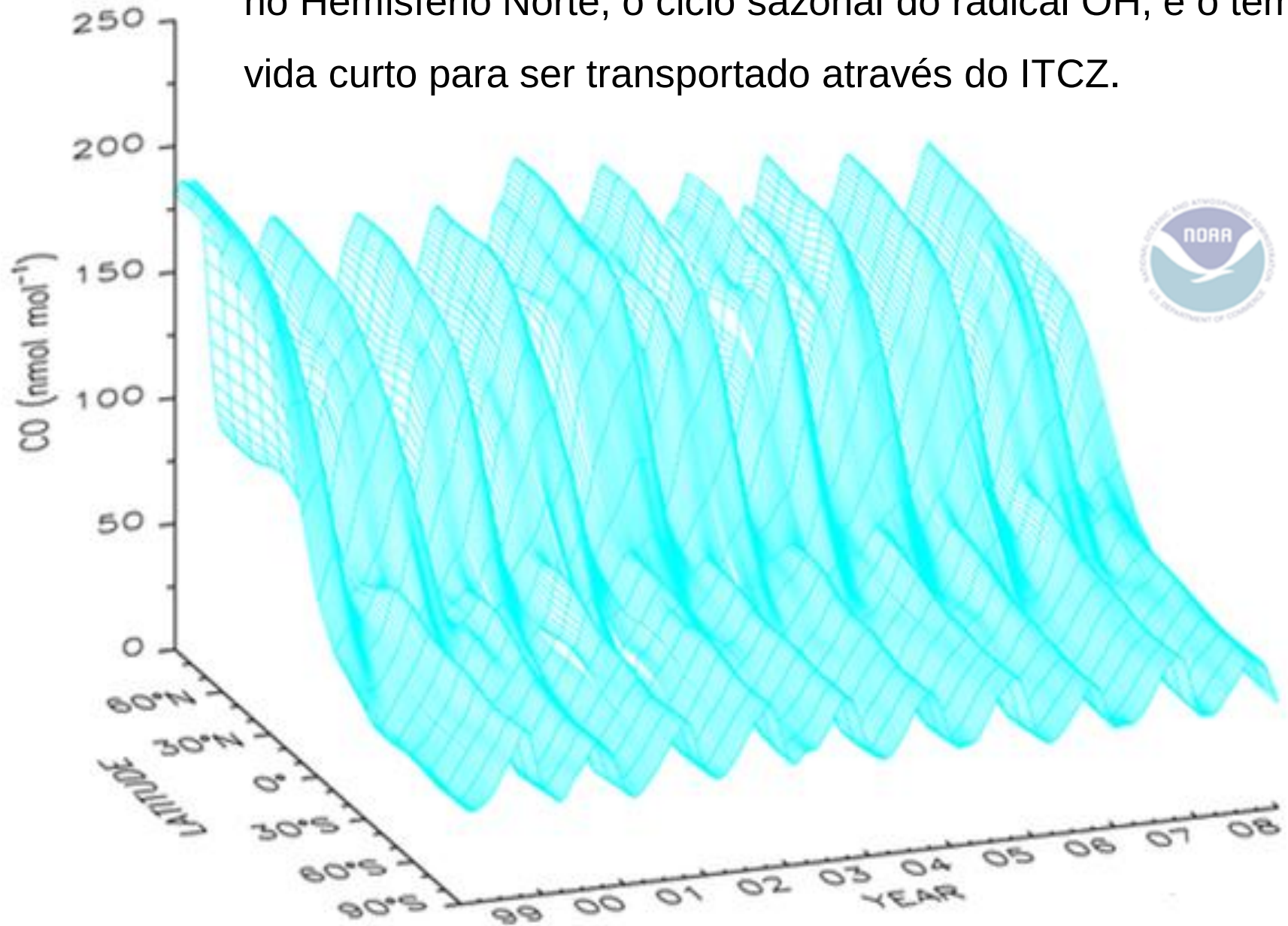
Variações nas emissões de CH₄ por diferentes processos.



Diminuição das emissões por ação antrópica (queima de combustíveis + outros processos)

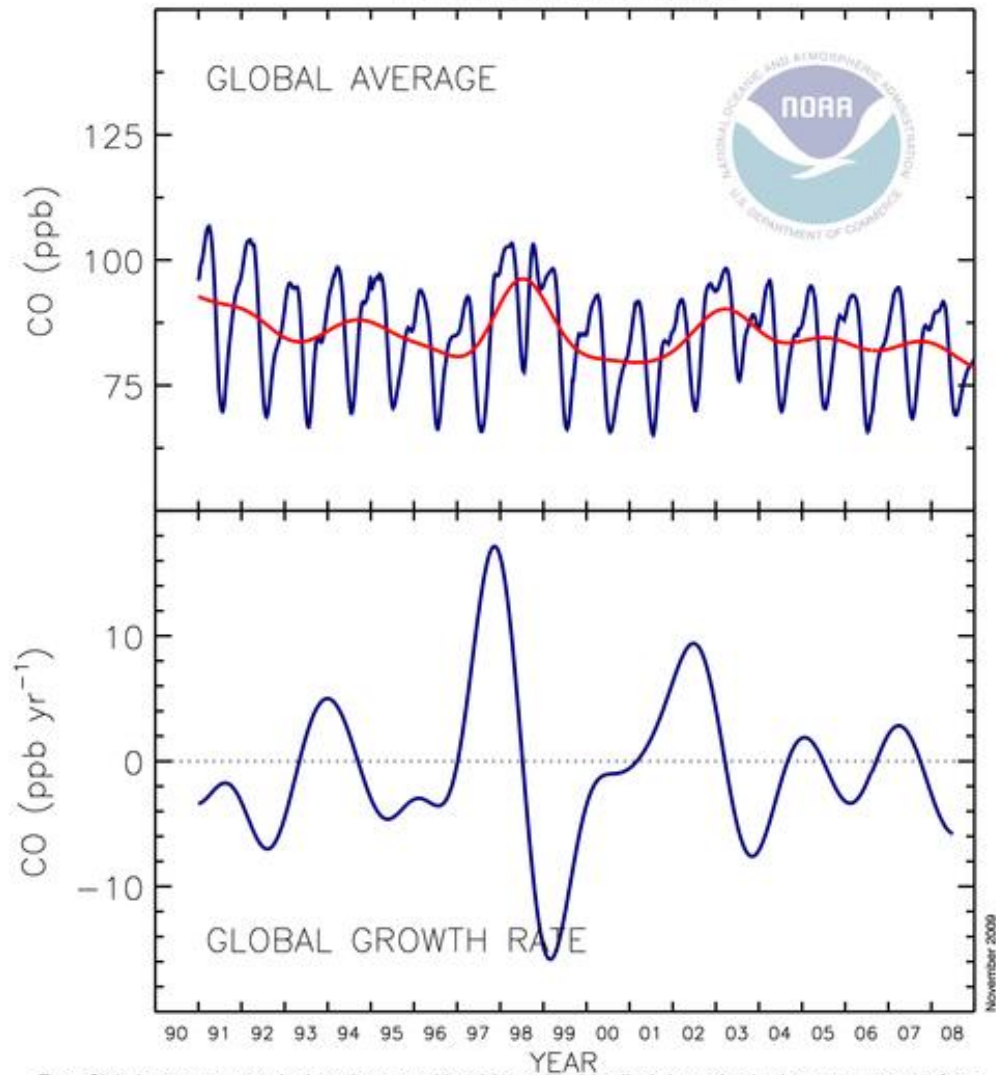
Bousquet et al., Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability *Nature* - Vol 443|28 2006|doi:10.1038/nature05132

A distribuição global de CO reflete o predomínio das emissões no Hemisfério Norte, o ciclo sazonal do radical OH, e o tempo de vida curto para ser transportado através do ITCZ.

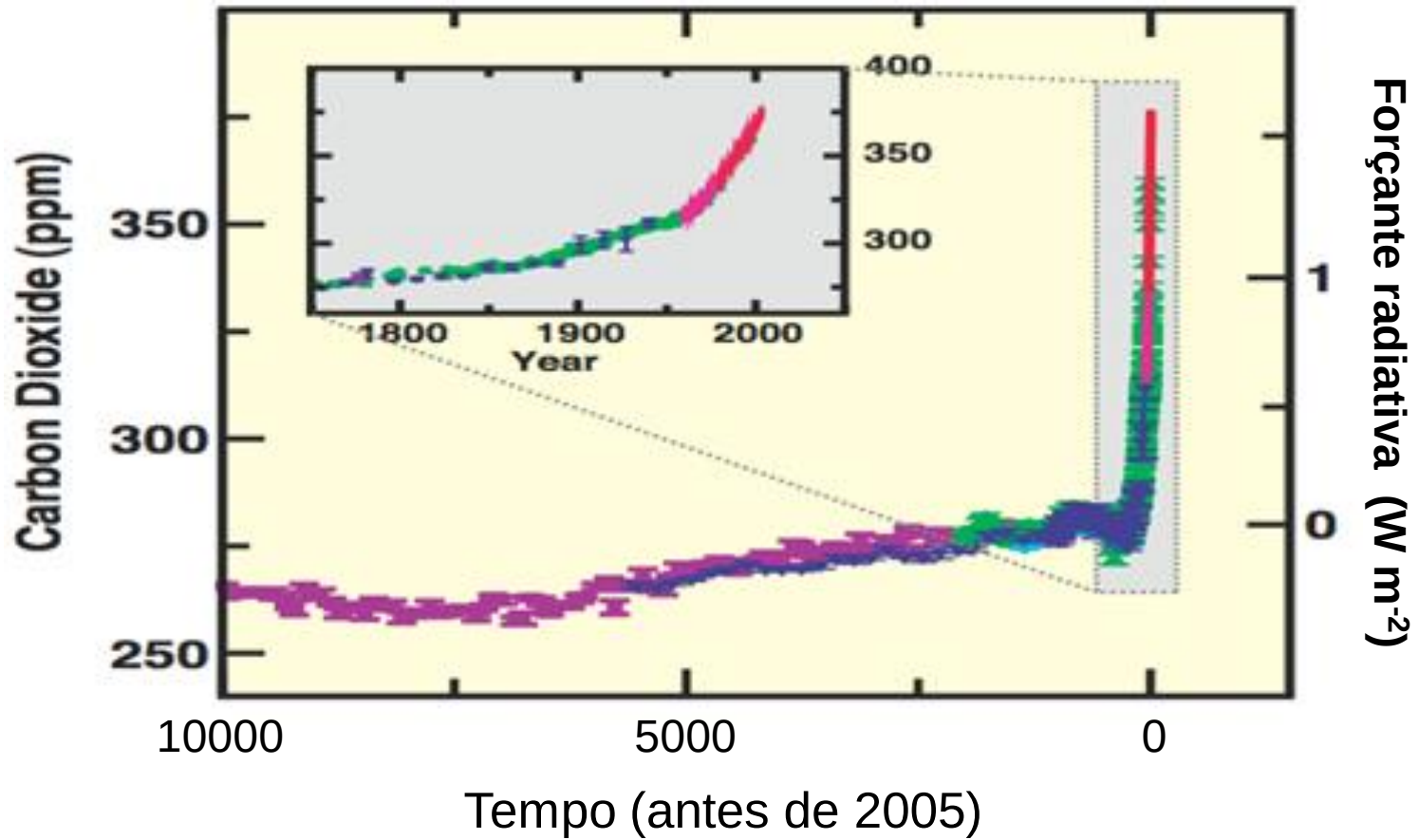


Carbon Monoxide Measurements

NOAA ESRL Carbon Cycle



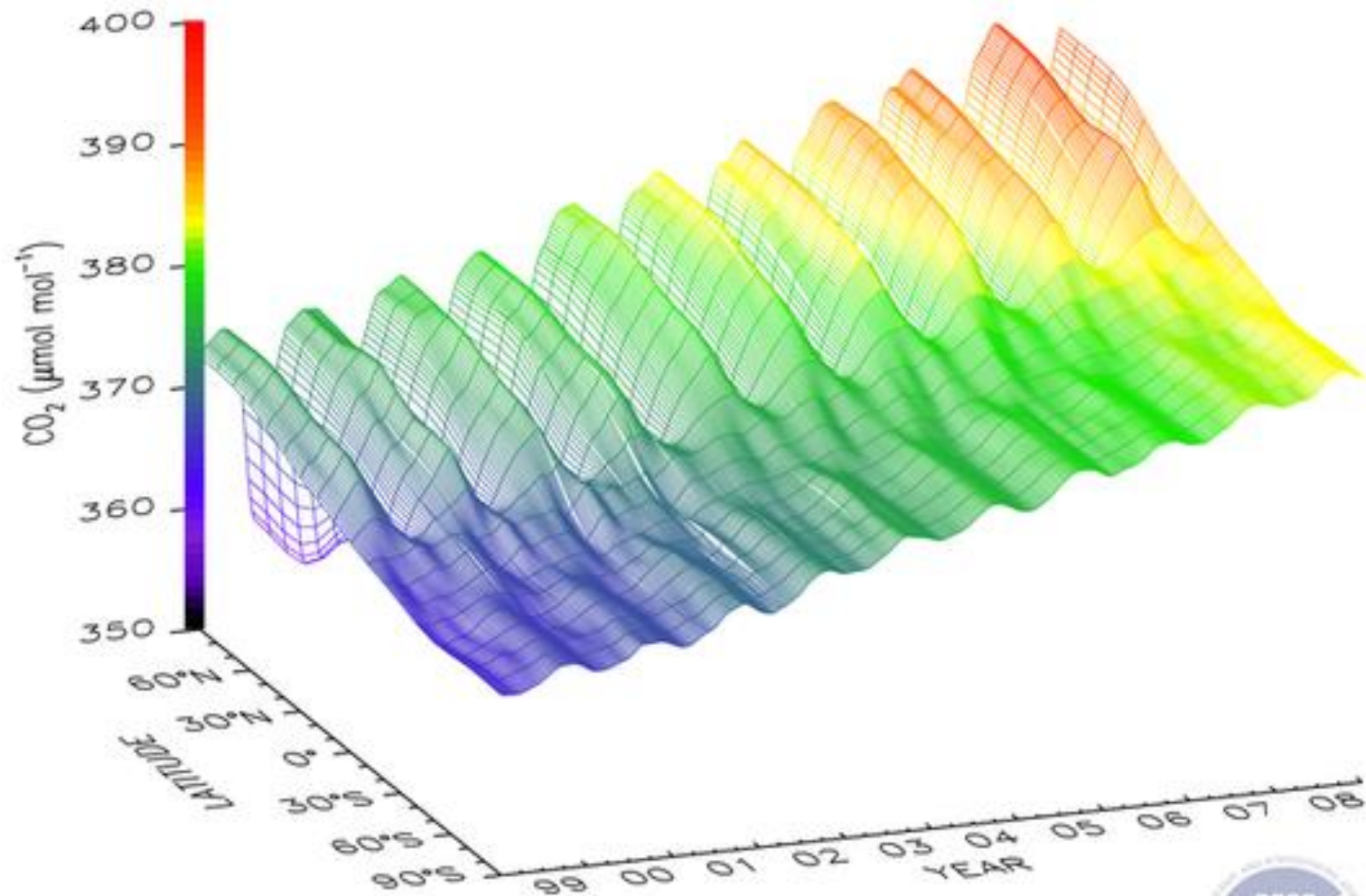
Top: Global average atmospheric carbon monoxide mixing ratios (blue line) determined using measurements from the Carbon Cycle cooperative air sampling network. The red line represents the long-term trend. Bottom: Global average growth rate for carbon monoxide. Contact: Dr. Paul Novelli, NOAA ESRL Carbon Cycle, Boulder, Colorado, (303) 497-6974, paul.c.novelli@noaa.gov, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/>.



Variação das concentrações (registros de gelo e atmosféricas) de CO_2 e, respectivas forçantes radiativas nos últimos 10 mil anos e em destaque desde 1750.

Global Distribution of Atmospheric Carbon Dioxide

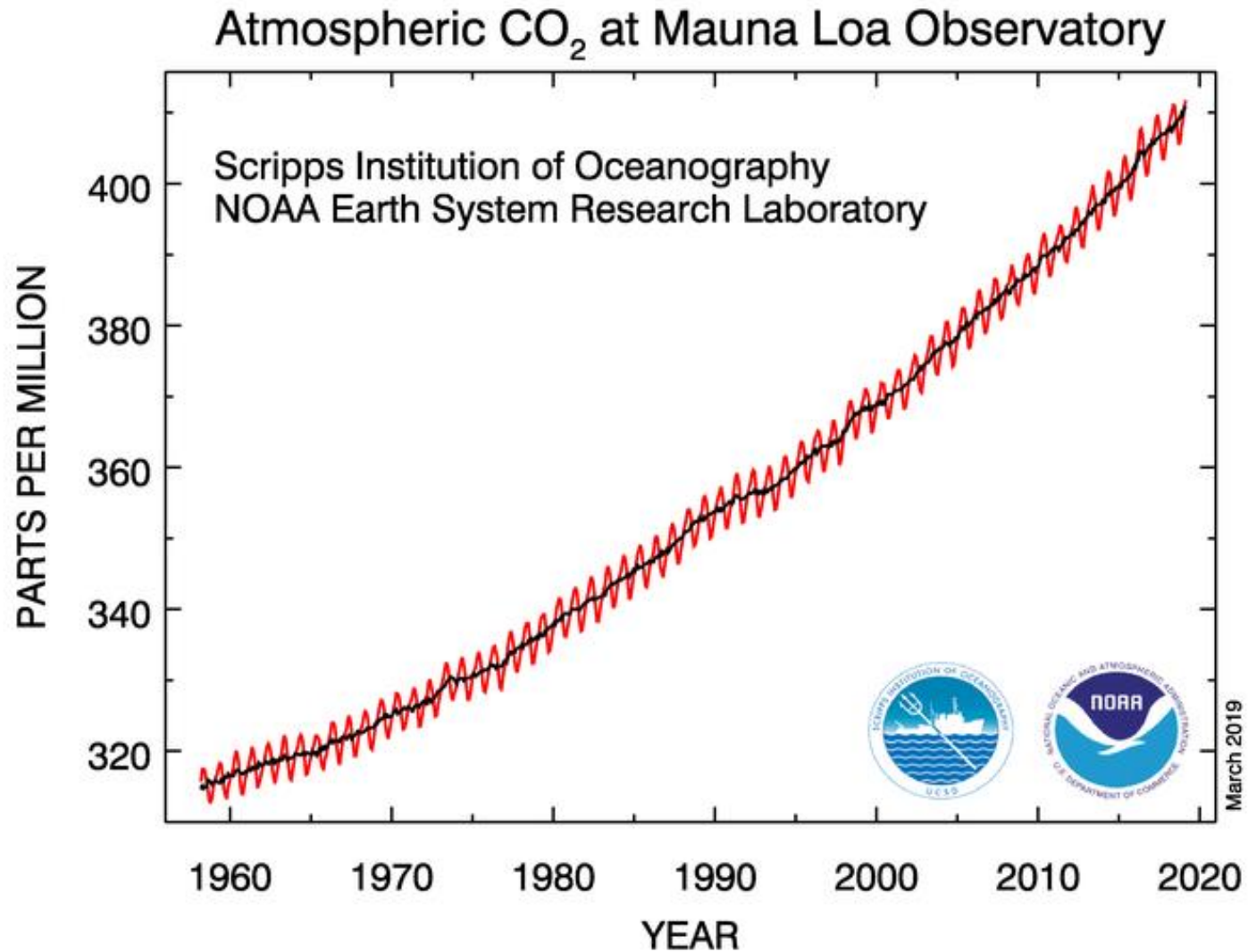
NOAA ESRL Carbon Cycle



Three-dimensional representation of the latitudinal distribution of atmospheric carbon dioxide in the marine boundary layer. Data from the Carbon Cycle cooperative air sampling network were used. The surface represents data smoothed in time and latitude. Contact: Dr. Pieter Tans and Thomas Conway, NOAA ESRL Carbon Cycle, Boulder, Colorado, (303) 497-6678, pieter.tans@noaa.gov, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/>.

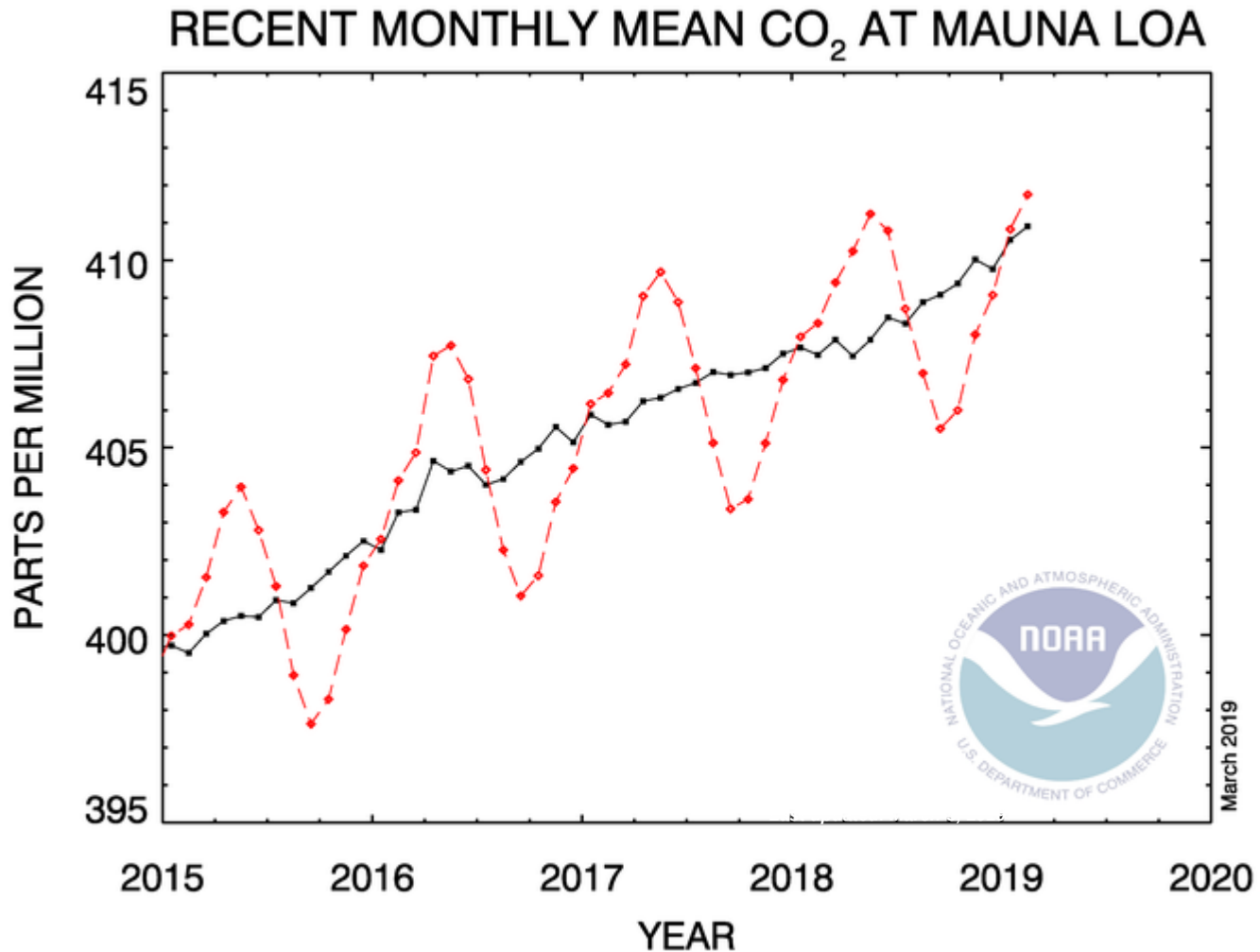


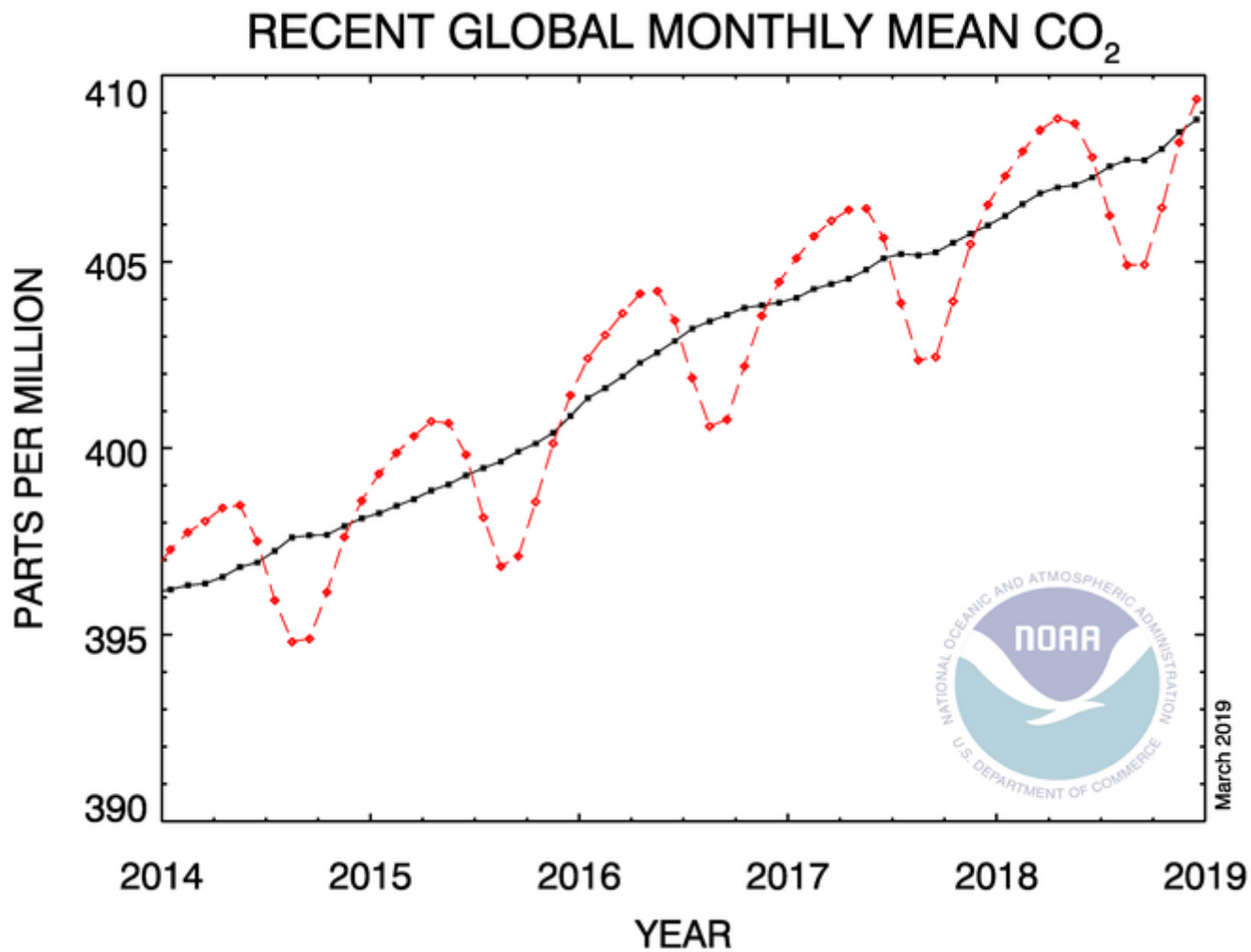
Média mensal de CO₂ atmosférico - Observatório de Mauna Loa, Hawaii
Medidas iniciadas em março de 1958 por C. David Keeling



<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html>

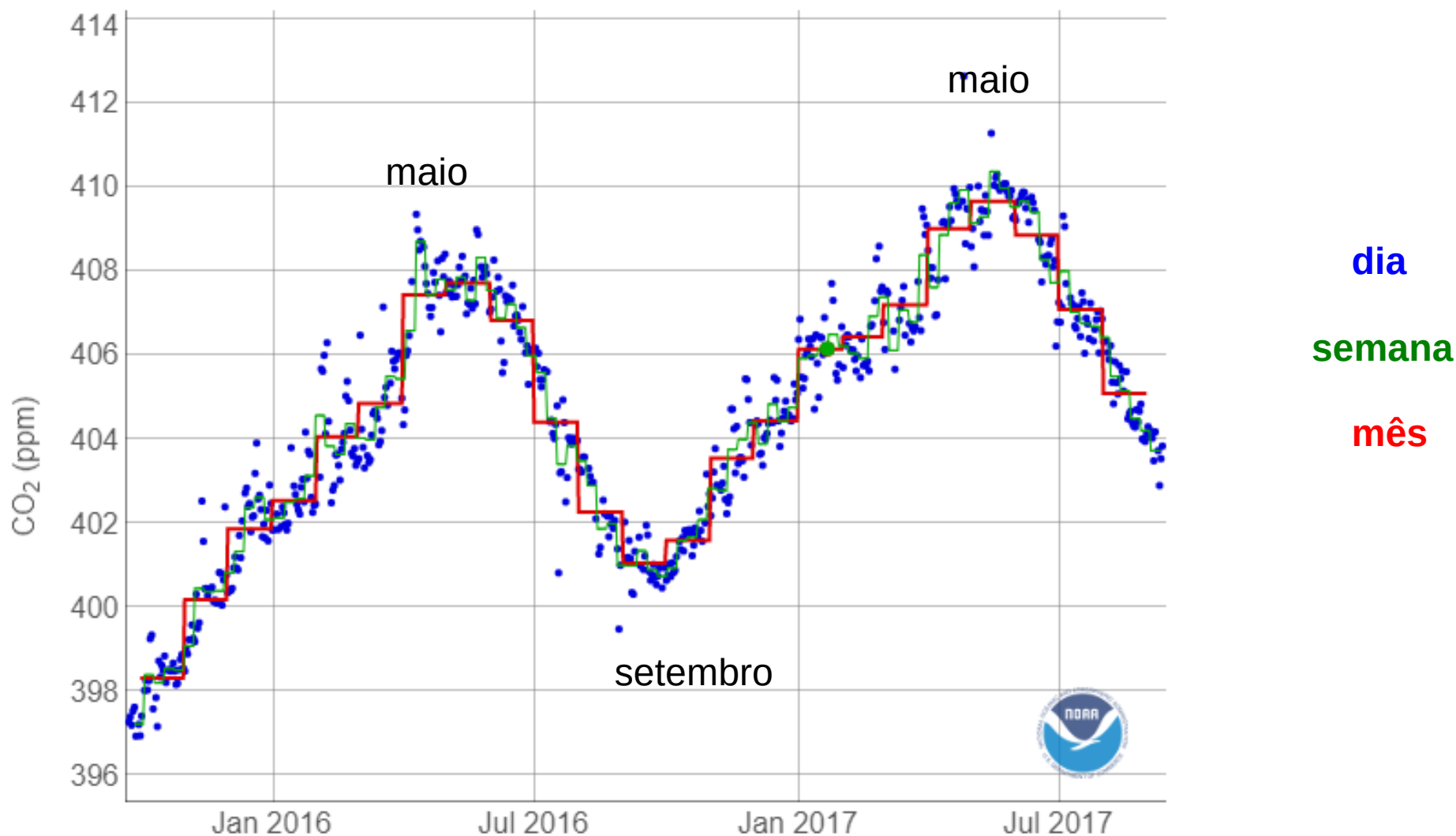
Fevereiro 2019: 411,75 ppm
Fevereiro 2018: 408,32 ppm



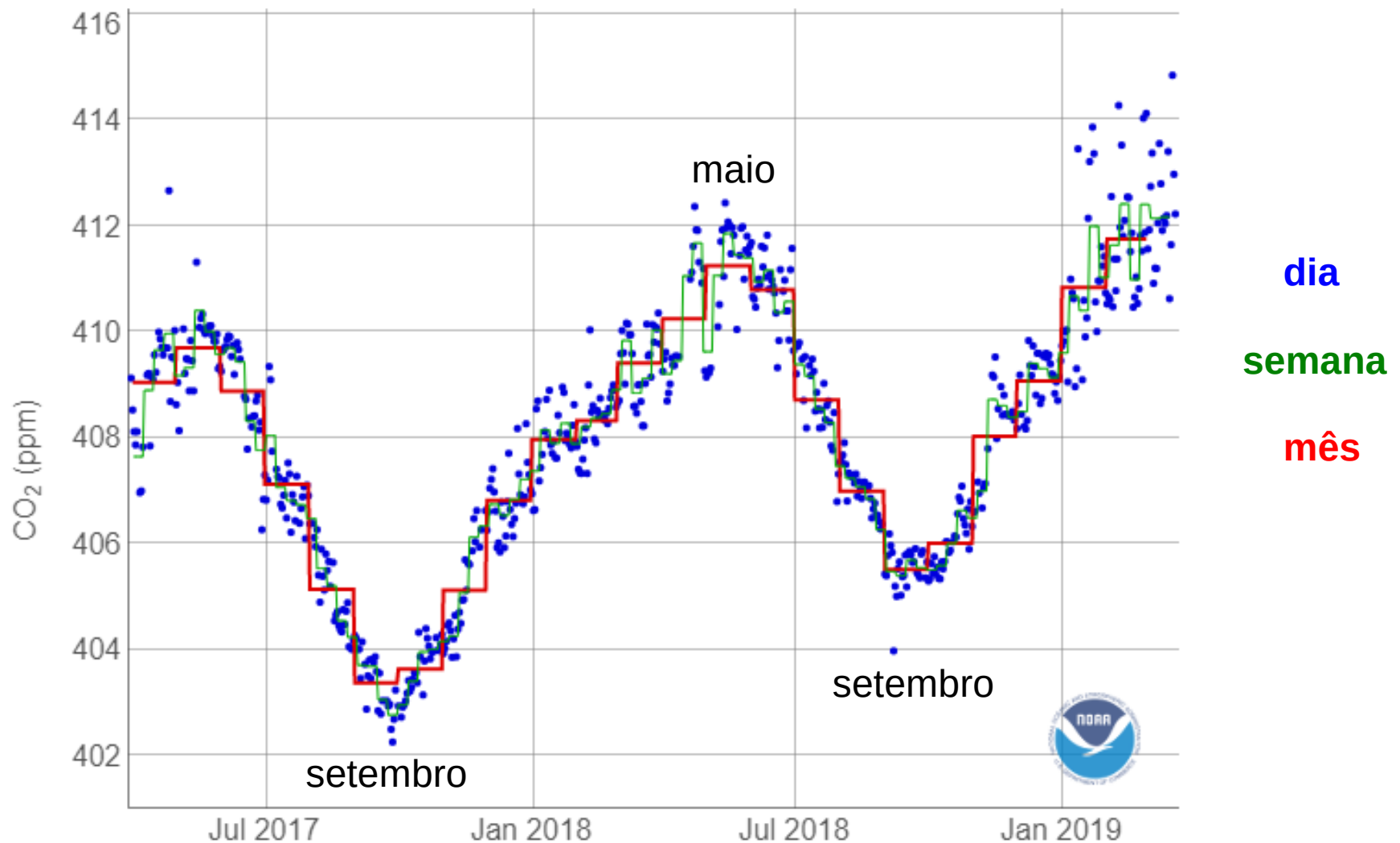


Médias diárias, semanais e mensais de CO₂ atmosférico, 2016-2017

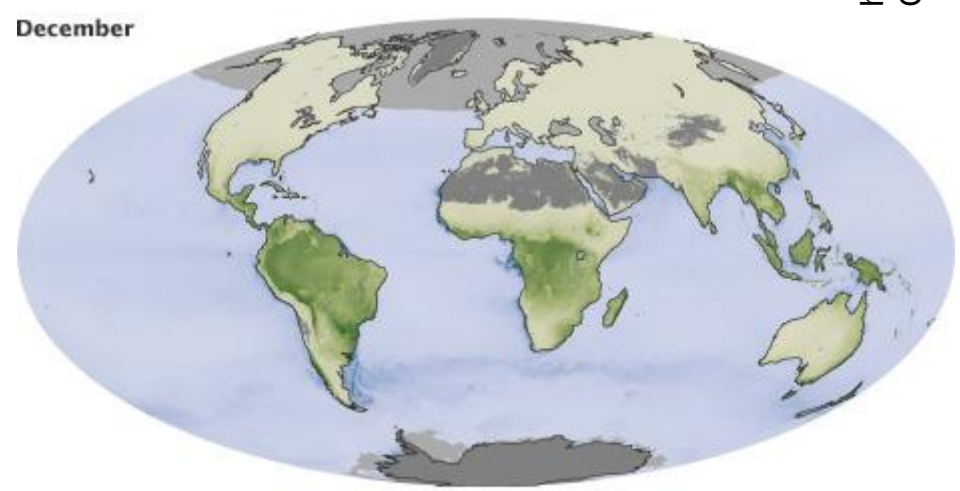
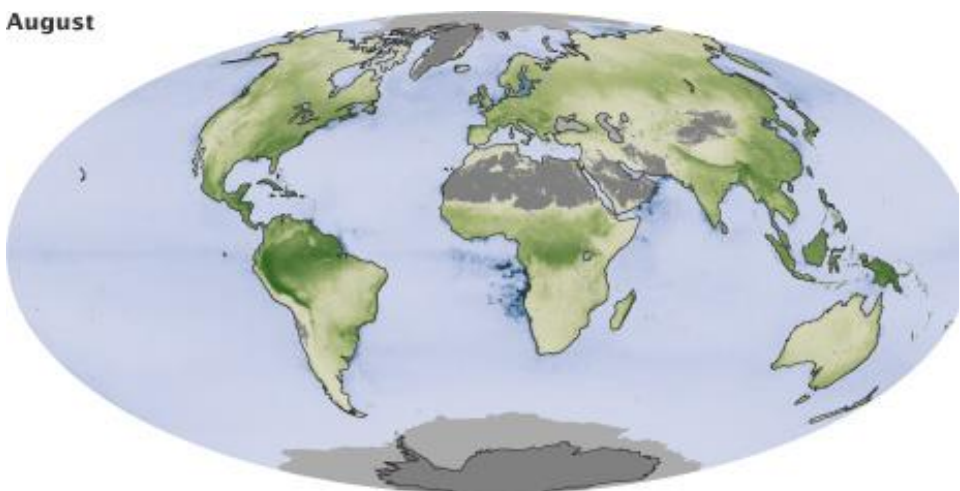
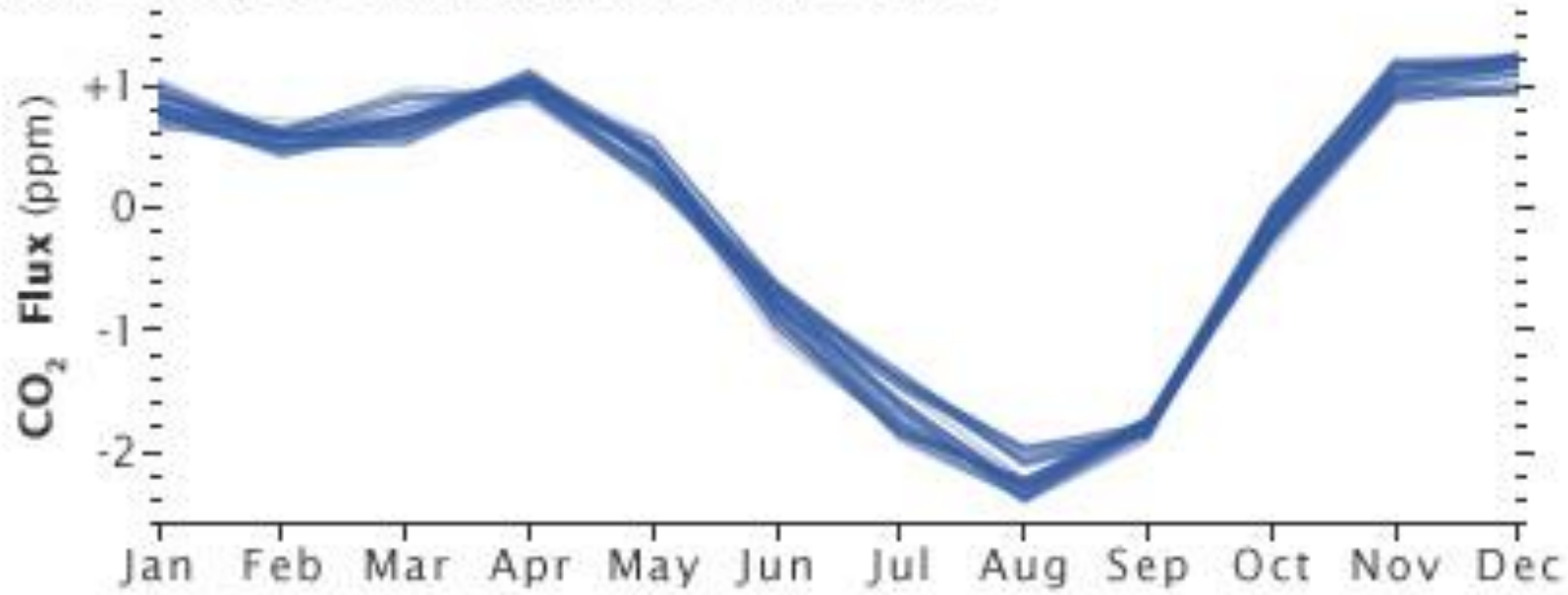
Observatório de Mauna Loa, Hawaii



Mauna Loa Daily, Monthly and Weekly Averages for two years



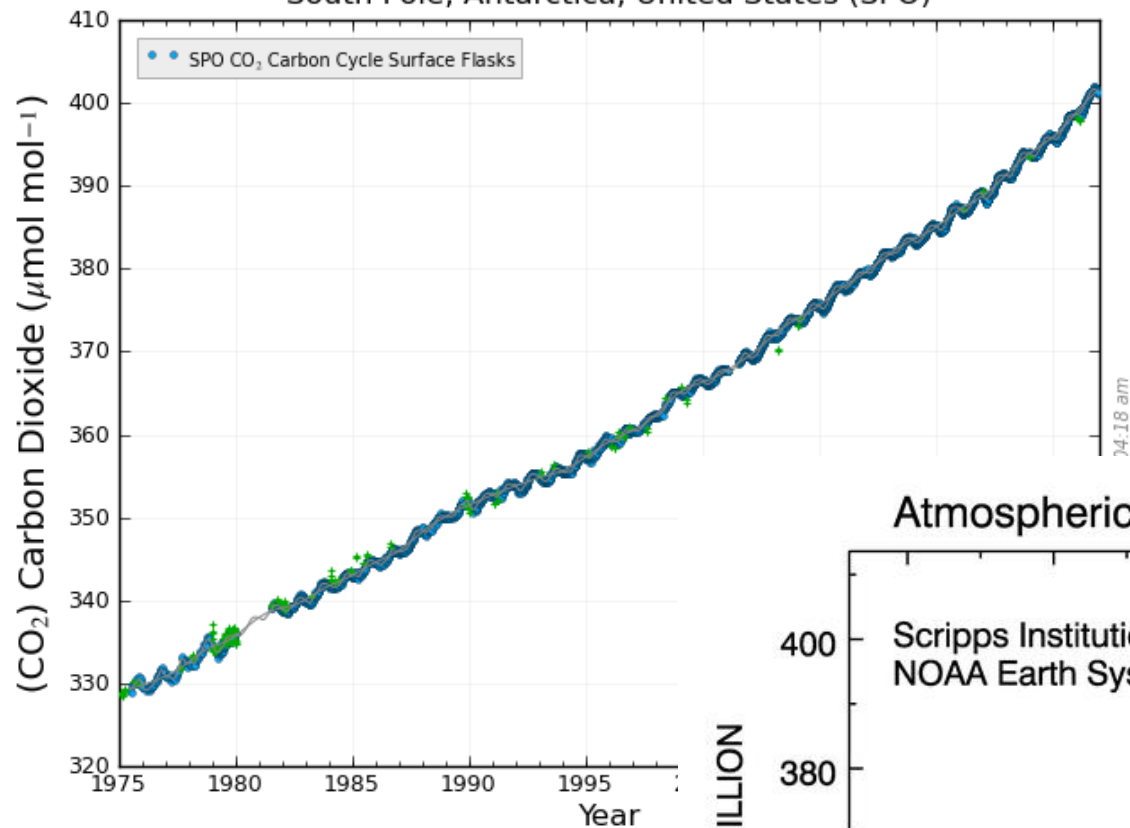
Monthly Change in Carbon Dioxide, 1959–2010



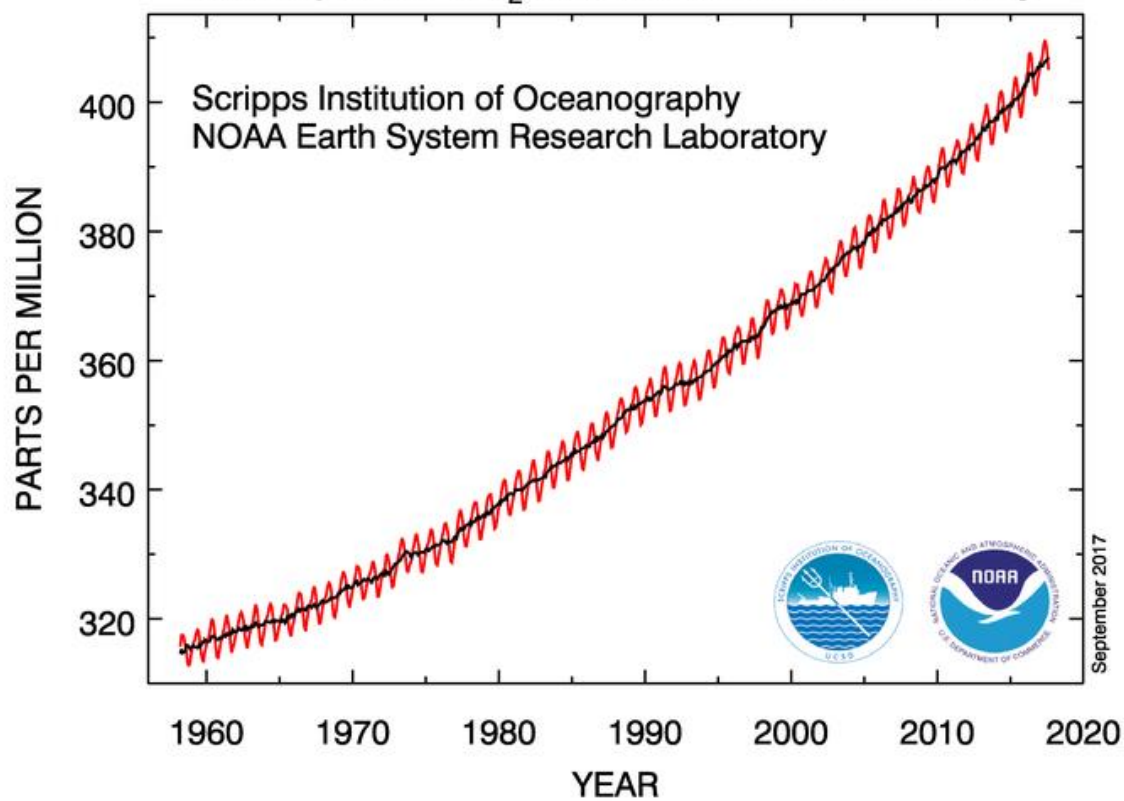
<https://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/page3.php>

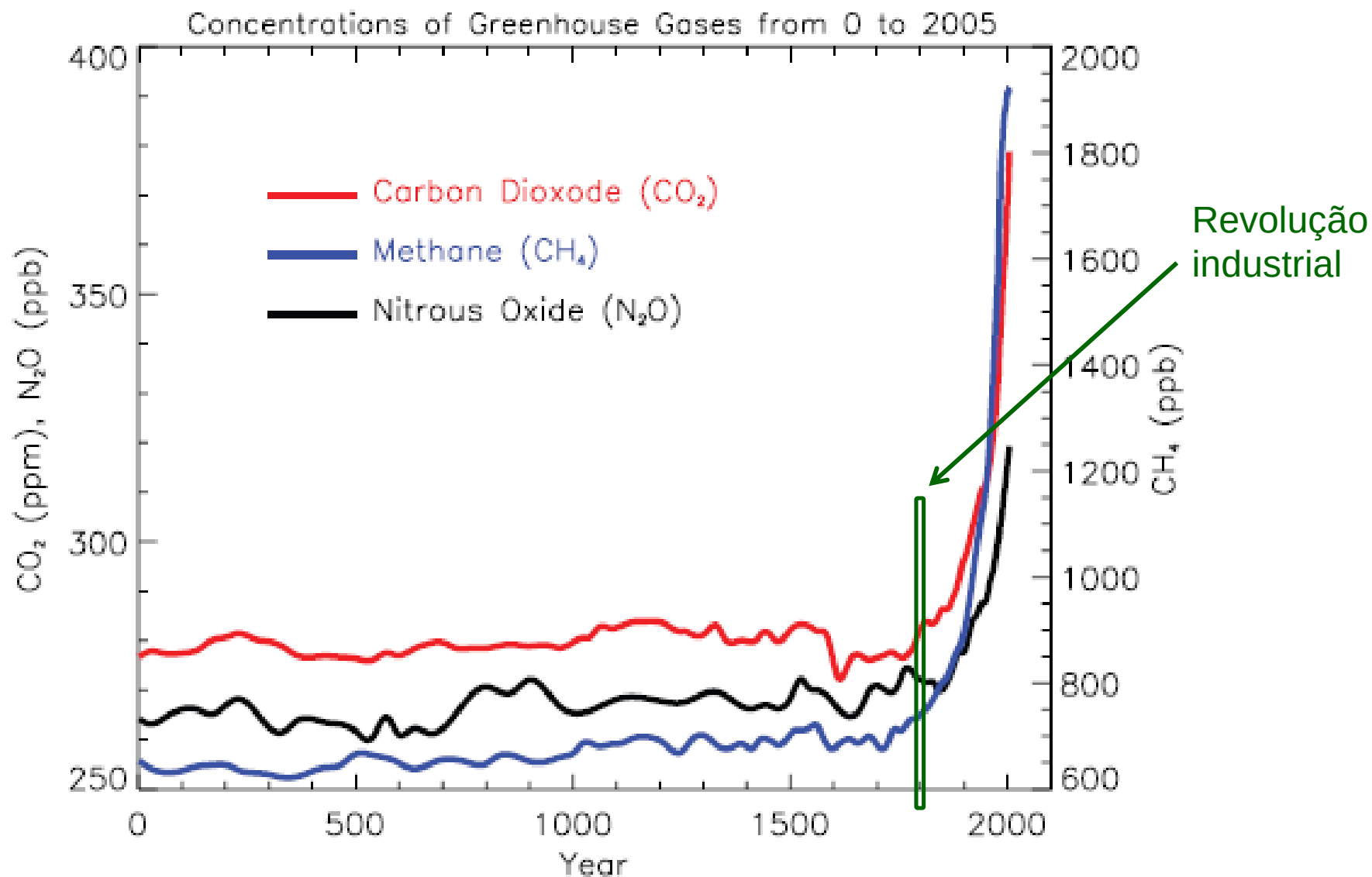
(Graph by Marit Jentoft-Nilsen and Robert Simmon, using [data](#) from the NOAA Earth System Research Laboratory. Maps by Robert Simmon and Reto Stöckli, using [MODIS](#) data.)

South Pole, Antarctica, United States (SPO)



Atmospheric CO_2 at Mauna Loa Observatory



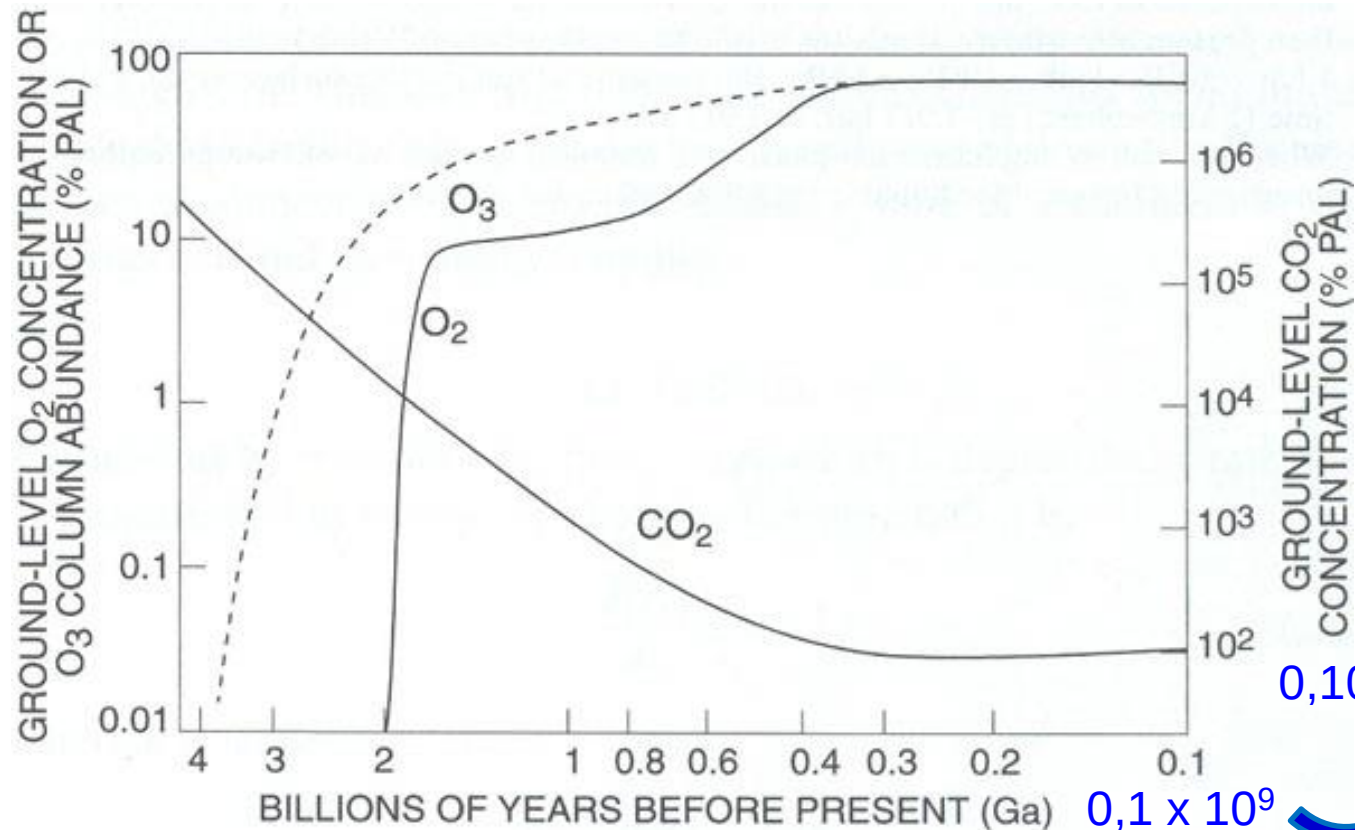


Concentração atmosférica de gases estufa de vida longa nos últimos 2000 anos.

<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>

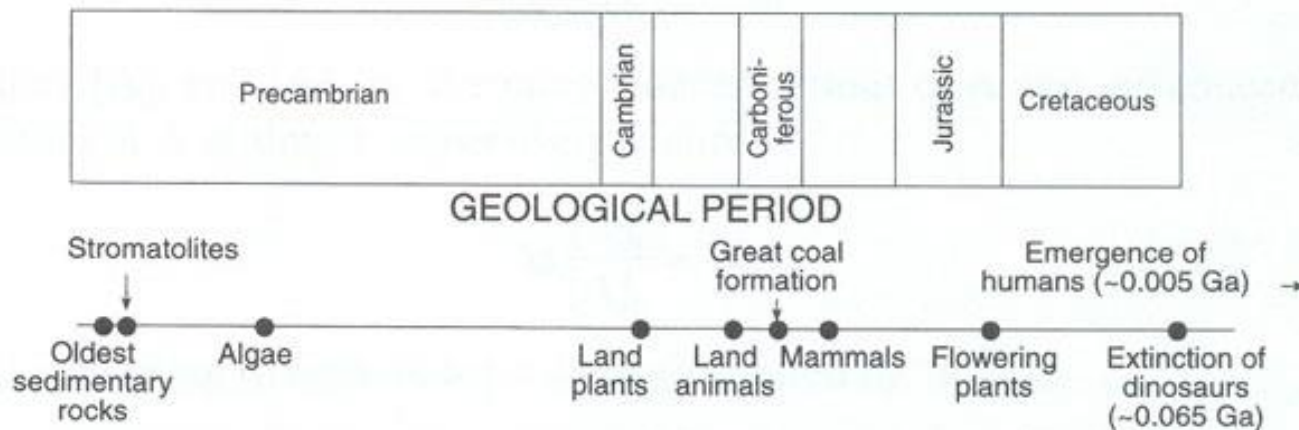
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/history.html>

História do CO₂ atmosférico a partir de 800.000 anos atrás até Janeiro, 2014.



$$0,100.000.000 = 1 \times 10^8$$

$$0,1 \times 10^9$$



$$0,8 \times 10^6$$



$$800.000$$

Trends in Atmospheric Carbon Dioxide

Mauna Loa, Hawaii

Weekly Mauna Loa

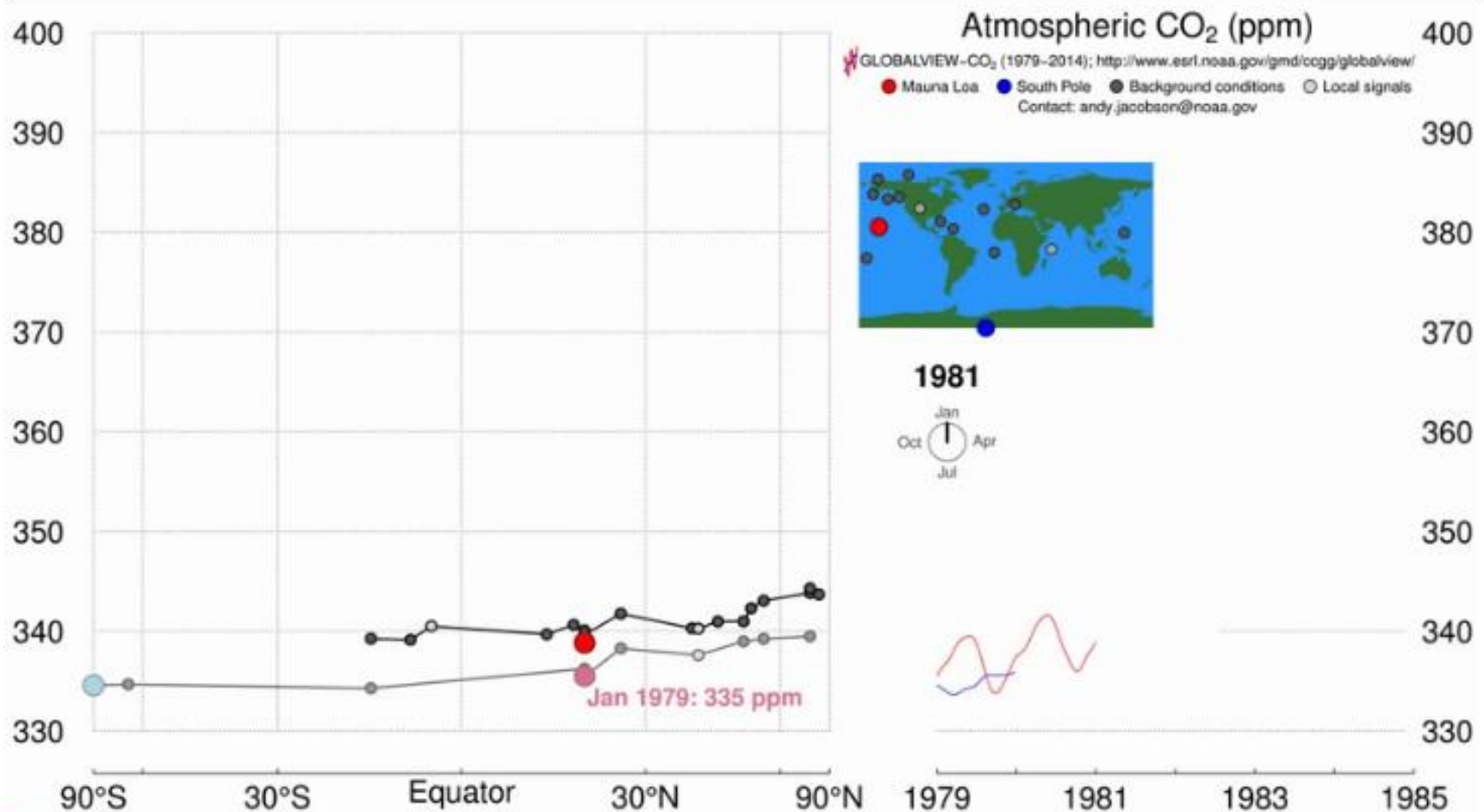
Global

CO₂ Movie

Interactive Plots

CO₂ Emissions

History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.



0:06 / 3:44



YouTube



Trends in Atmospheric Carbon Dioxide

Mauna Loa, Hawaii

Weekly Mauna Loa

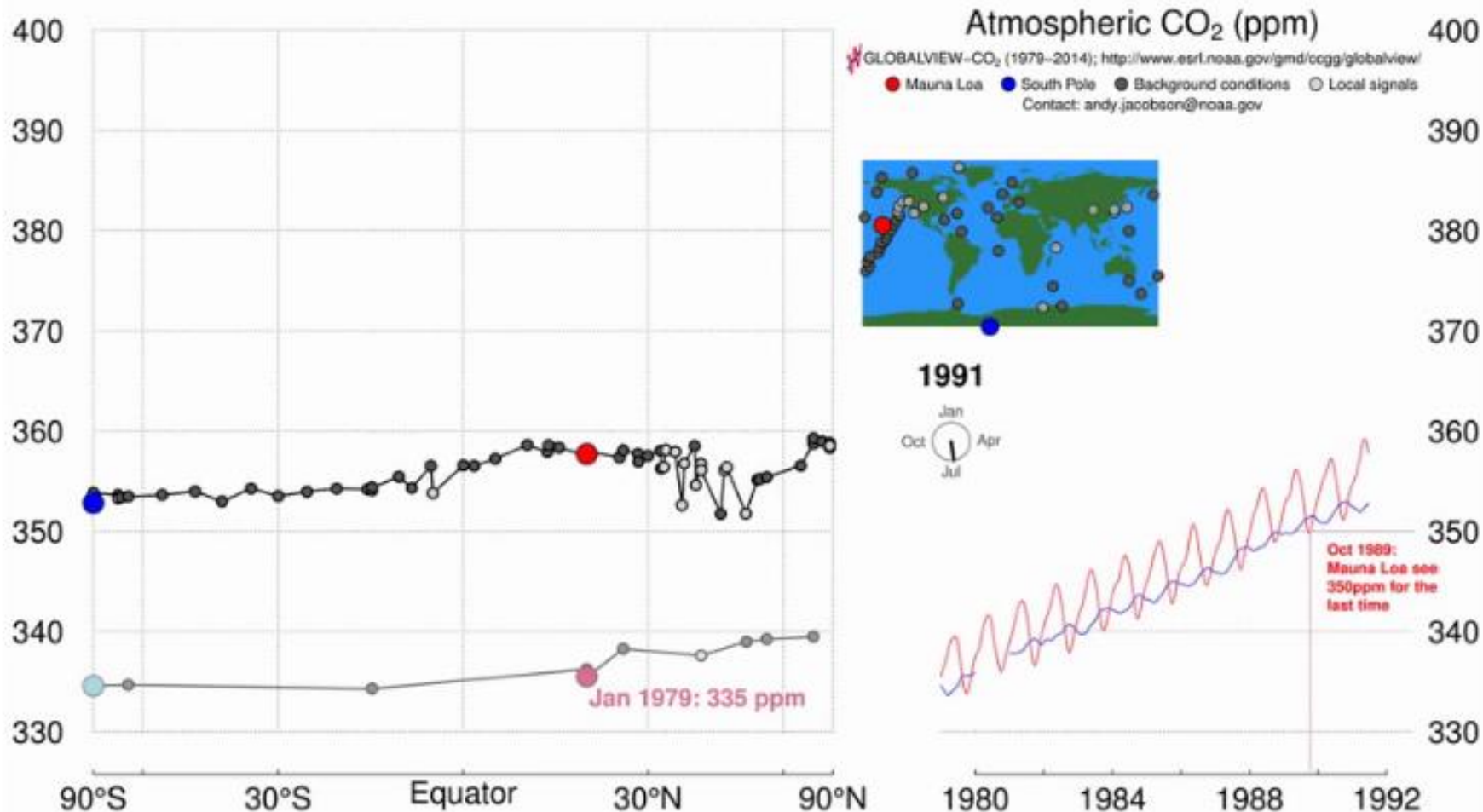
Global

CO₂ Movie

Interactive Plots

CO₂ Emissions

History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.



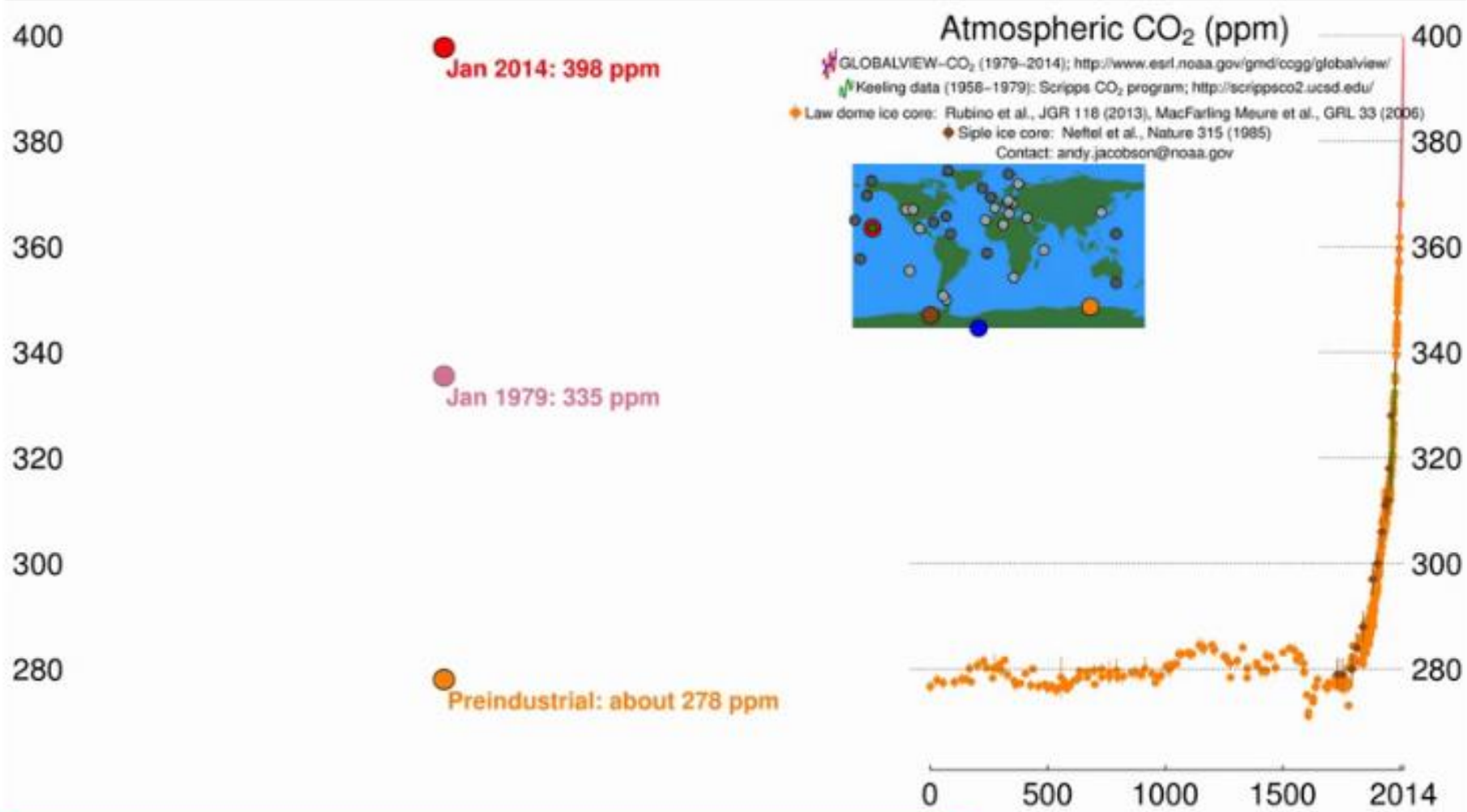
0:39 / 3:44



YouTube



History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.



Trends in Atmospheric Carbon Dioxide

Mauna Loa, Hawaii

Weekly Mauna Loa

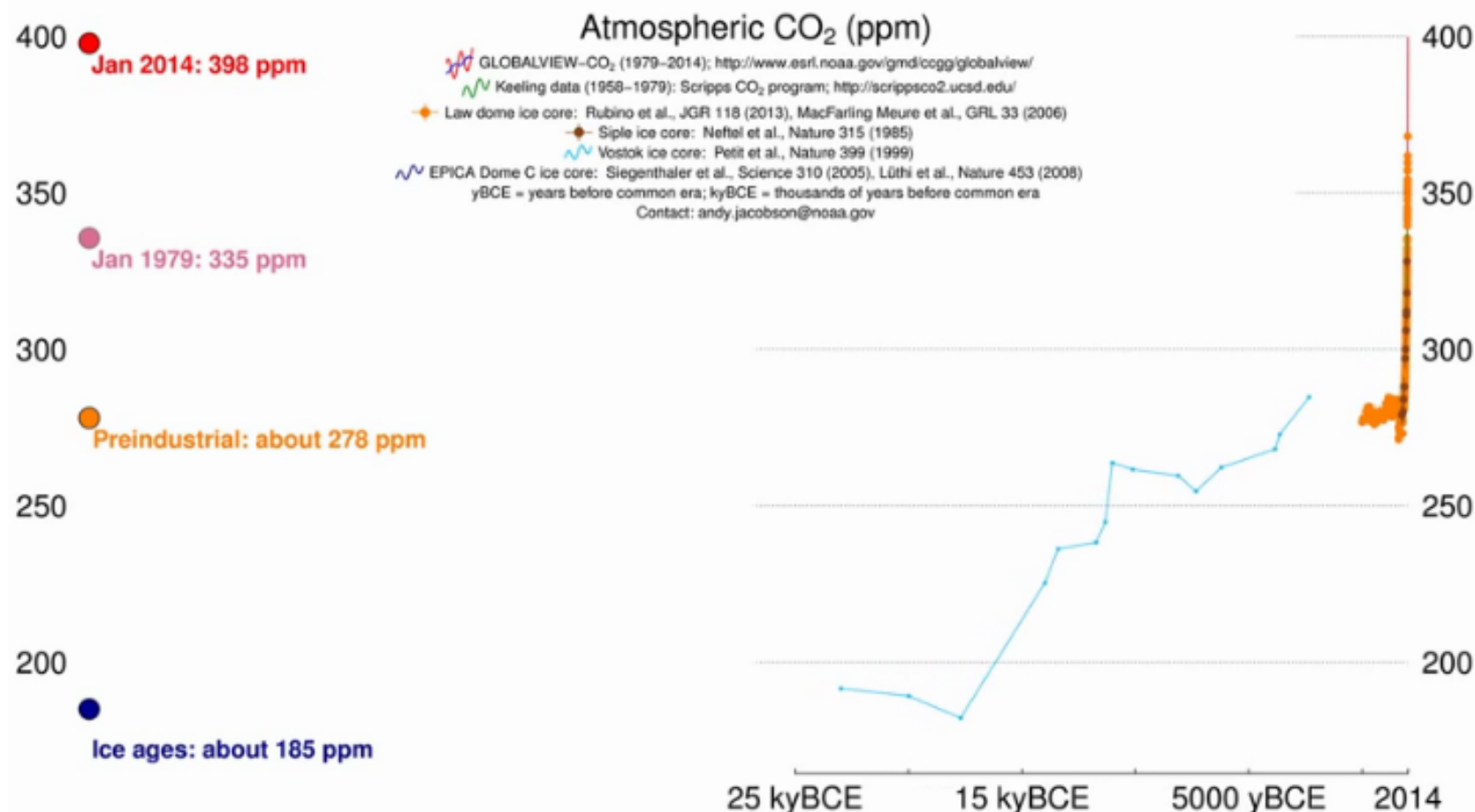
Global

CO₂ Movie

Interactive Plots

CO₂ Emissions

History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.



2:41 / 3:44



YouTube



Trends in Atmospheric Carbon Dioxide

Mauna Loa, Hawaii

Weekly Mauna Loa

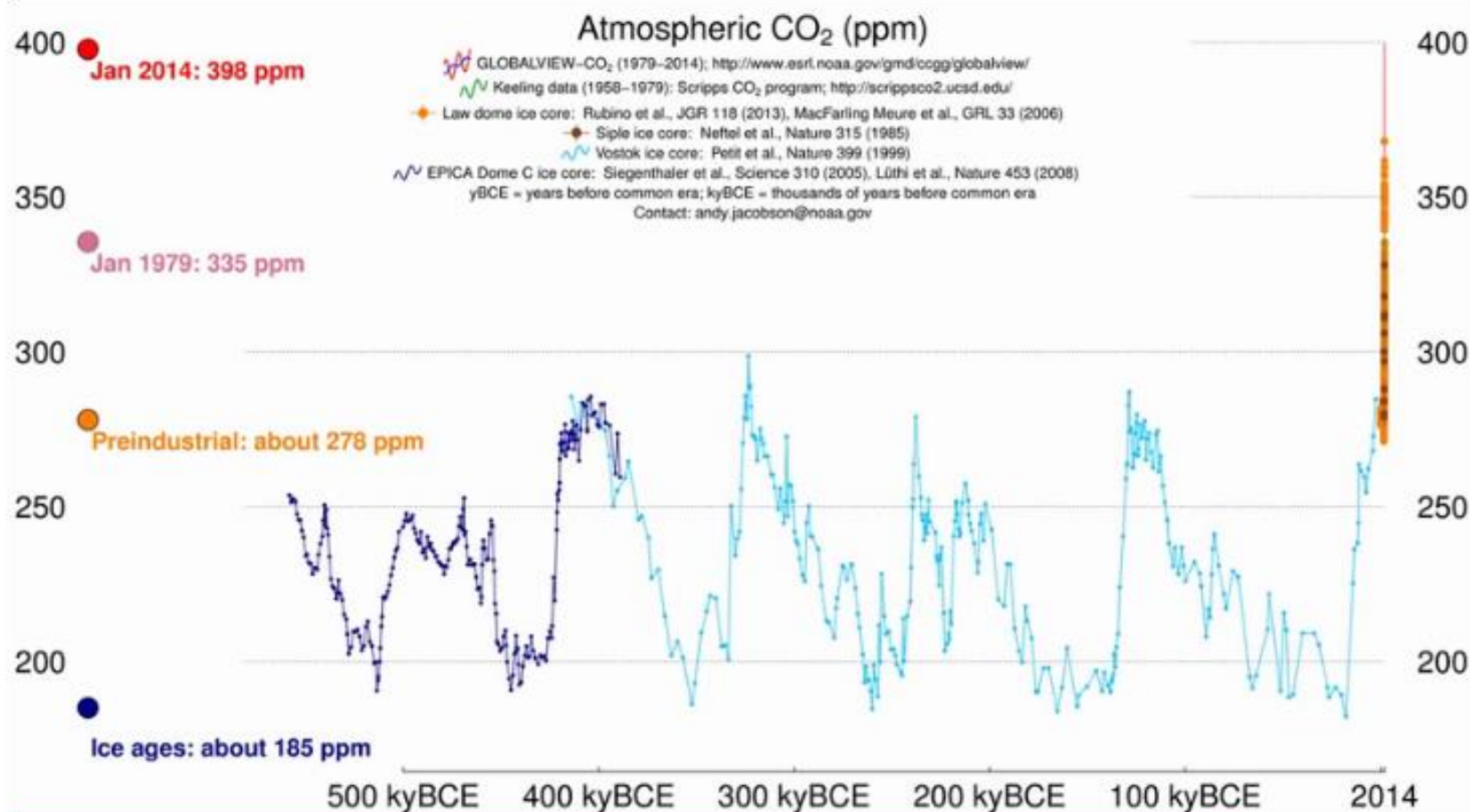
Global

CO₂ Movie

Interactive Plots

CO₂ Emissions

History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.



3:08 / 3:44



YouTube



Trends in Atmospheric Carbon Dioxide

Mauna Loa, Hawaii

Weekly Mauna Loa

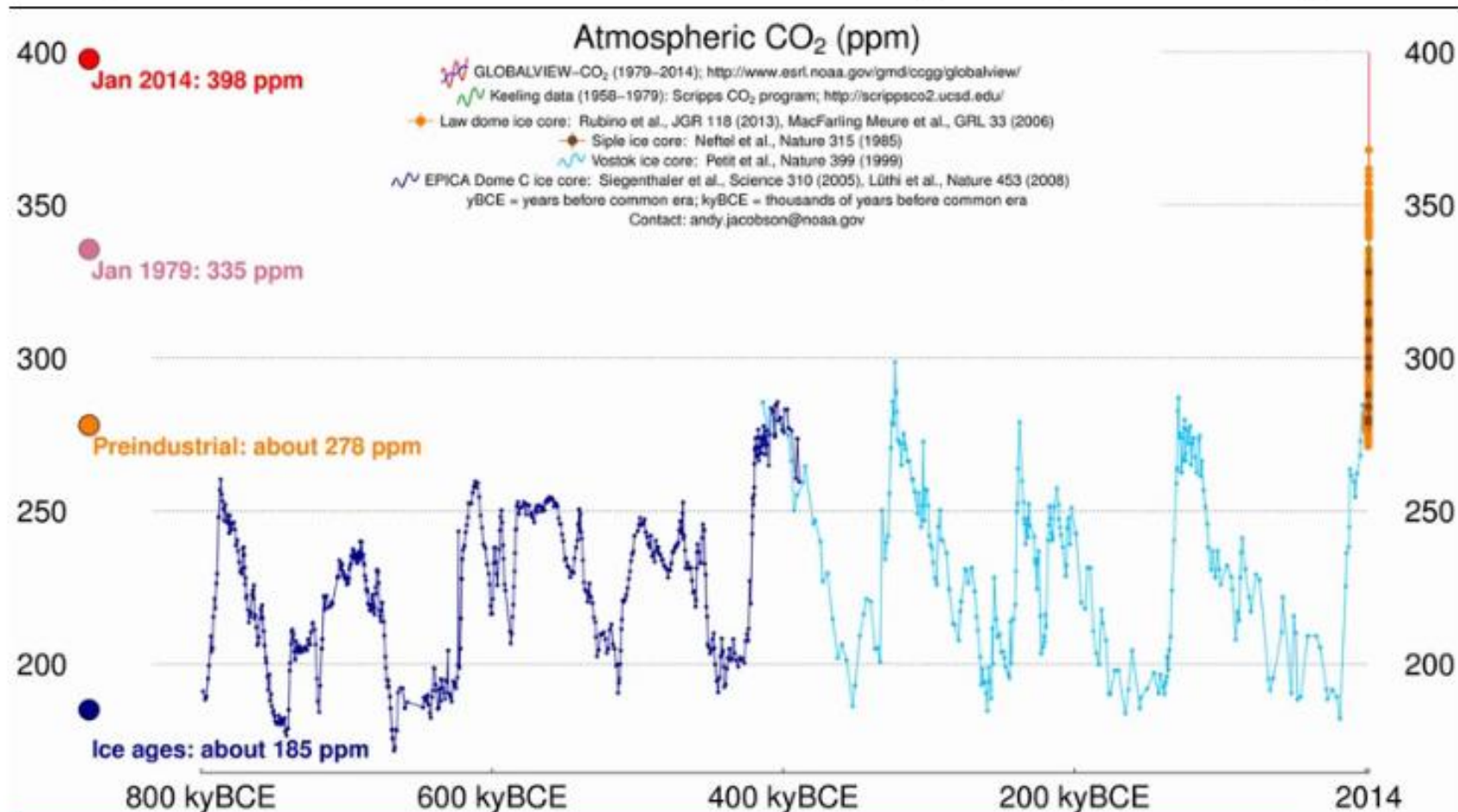
Global

CO₂ Movie

Interactive Plots

CO₂ Emissions

History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.



History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.

GLOBALVIEW project leader

Ken Masarie (Kenneth.Masarie@noaa.gov)



AUSTRALIA

Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO)

Paul Steele (Paul.Steele@csiro.au)
Paul Krummel (Paul.Krummel@csiro.au)
Ray Langenfelds (Ray.Langensfelds@csiro.au)
Marcel van der Schoot (Marcel.vanderSchoot@csiro.au)



BRAZIL

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Luciana V. Gatti (lvgatti@ipen.br)
A. Martiniwski (martiniwski@gmail.com)



CANADA

Environment Canada (EC)

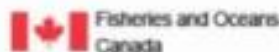
Doug Worthy
(Doug.Worthy@ec.gc.ca)



CANADA

Institute of Ocean Sciences (IOS)

C.S. Wong
J. Page (John.Page@dfo-mpo.gc.ca)
Doug Worthy (EC)



FINLAND

Finnish Meteorological Institute (FMI)

Juha Hatakka (juha.hatakka@fmi.fi)



National Institute for Environmental Studies (NIES)
and Meteorological Research Institute (MRI)
(NIES-MRI)

Toshinobu Machida (NIES,
tmachida@nies.go.jp)
Hidekazu Matsueda (MRI, hmatsued@mri-
jma.go.jp)
Yousuke Sawa (MRI, ysawa@mri-jma.go.jp)



JAPAN

National Institute for Environmental Studies (NIES)

Hitoshi Mukai (Inmukaih@nies.go.jp)



NETHERLANDS

University of Groningen, Centre
for Isotope Research (RUG)

Harro Meijer
(h.a.j.meijer@rug.nl)



university of
 groningen

PEOPLES REPUBLIC OF CHINA

Chinese Academy of Meteorological Sciences (CMA)

Lingxi Zhou (zhoulx@cma.gov.cn)
Shuangxi Fang (fangsx@cma.gov.cn)



REPUBLIC OF KOREA

Seoul National University/School of Earth and
Environmental Sciences (SNU)

K.R. Kim (krkim@snu.ac.kr)
Mi-Kyung Park (mkpark33@snu.ac.kr)
Sunyoung Park
Jooil Kim



SOUTH AFRICA

South African Weather Service (SAWS)

Ernst Brunke (ernst.brunke@weathersa.co.za)
Casper Labuschagne
(Casper.Labuschagne@weathersa.co.za)



3:30 / 3:44



YouTube



History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until January, 2014.

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement – UMR8212 CEA-CNRS-UVSQ (LSCE)

Michel Ramonet (michel.ramonet@lsce.ipsl.fr)
Martina Schmidt (martina.schmidt@lsce.ipsl.fr)
Marc Delmotte (marc.delmotte@lsce.ipsl.fr)
Benoit Wastine (benoit.wastine@lsce.ipsl.fr)
Philippe Ciais (philippe.ciais@lsce.ipsl.fr)
Josep A. Morgui (JC3)
Nikos Mihalopoulos (ECPL)
François Gheusi (LA-OMP)
Gilles Bentz (LPO)



Meteorological State Agency of Spain (AEMET)

Angel J. Gomez-Pelaez (agomezp@aemet.es)
Ramon Ramos
Vanessa Gomez-Trueba
Ruben Campo-Hernandez



GERMANY

University of Heidelberg, Institut fuer Umweltphysik (UHEI-IUP)

Ingeborg Levin (ingeborg.levin@iup.uni-heidelberg.de)
Samuel Hammer (samuel.hammer@iup.uni-heidelberg.de)



HUNGARY

Hungarian Meteorological Service (HMS)

Laszlo Haszpra (haszpra.l@met.hu)



ITALY

Italian Air Force Meteorological Service (IAFMS)

Attilio di Diodato (attilio.didiodato@aeronautica.difesa.it)
Marco Alemanno (marco.alemanno@aeronautica.difesa.it)
Luigi Lauria (luigi.lauria@aeronautica.difesa.it)
A. Proietti



JAPAN

Japan Meteorological Agency (JMA)

Hiroshi Koide (hkoide@met.kishou.go.jp)



SWITZERLAND

University of Bern, Physics Institute, Climate and Environmental Physics (KUP)

Markus Leuenberger (leuenberger@climate.unibe.ch)



UNITED STATES

Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL)

Sebastien Biraud (SBiraud@lbl.gov)
Margaret Torn (MSTorn@lbl.gov)



UNITED STATES

NOAA Earth System Research Laboratory (NOAA)

Arlyn Andrews (arlyn.andrews@noaa.gov)
Colm Sweeney (colm.sweeney@noaa.gov)
Pieter Tans (pieter.tans@noaa.gov)
Ed Dlugokencky (ed.dlugokencky@noaa.gov)
Kirk Thoning (kirk.w.thoning@noaa.gov)



UNITED STATES

National Center For Atmospheric Research (NCAR)

Britt Stephens (stephens@ucar.edu)

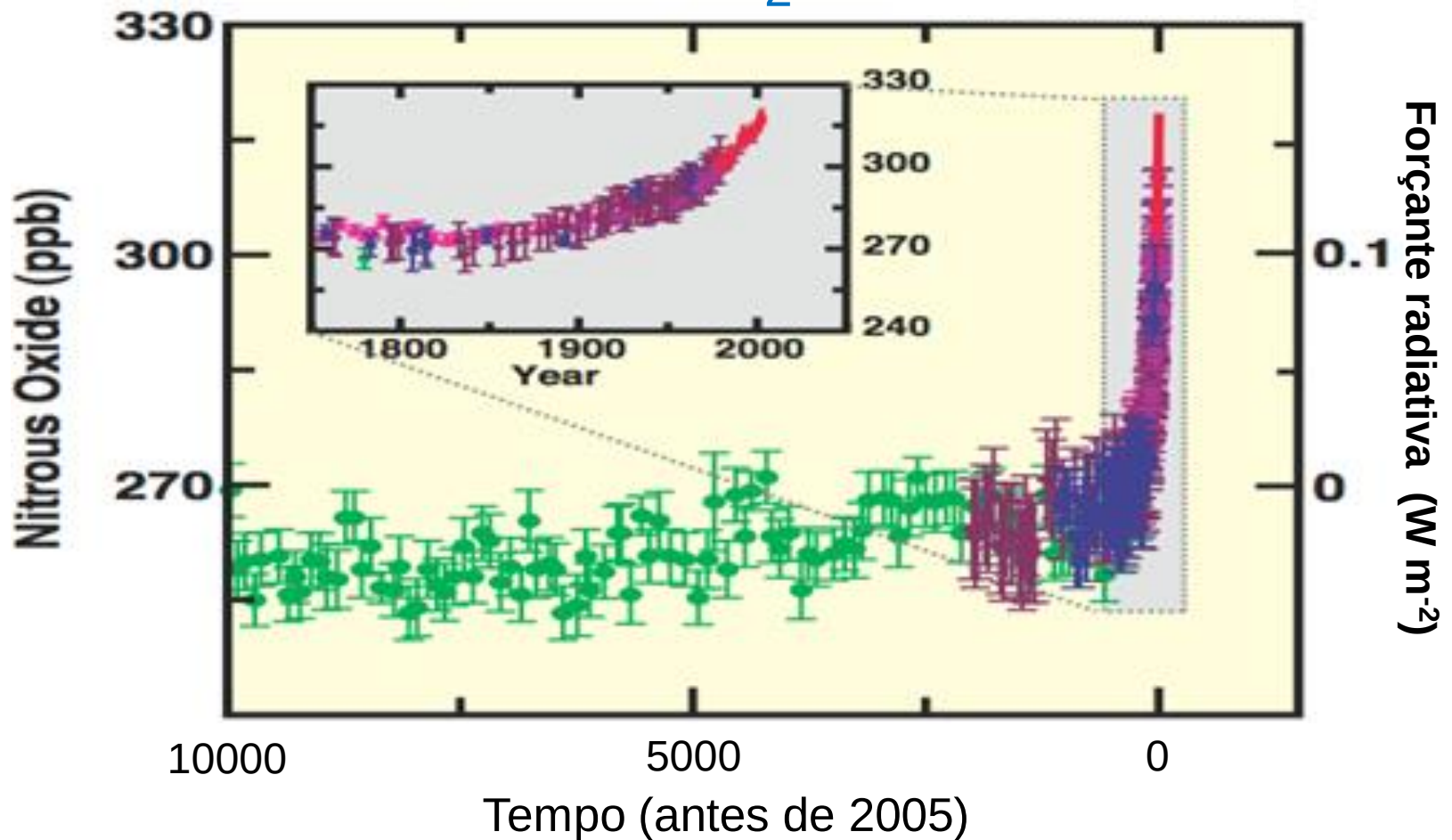


UNITED STATES

Scripps Institution of Oceanography (SIO)

Ralph Keeling (rkeeling@ucsd.edu)

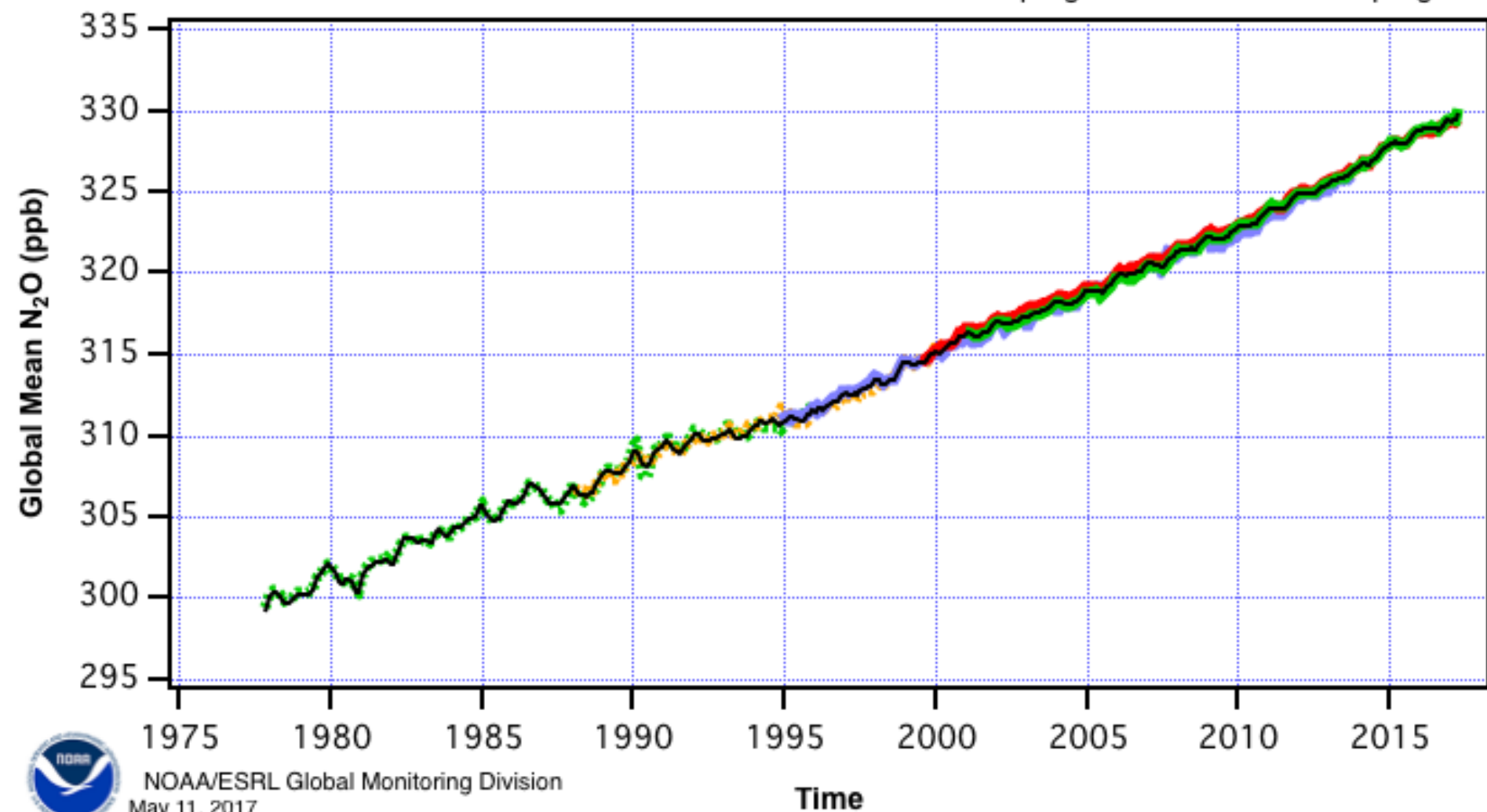




Variação das concentrações (registros de gelo e atmosféricas) de N_2O e, respectivas forçantes radiativas nos últimos 10 mil anos e em destaque desde 1750.

Médias globais de medidas de N₂O (NOAA / ESRL GMD a longo prazo - linha preta).

— Combined Global mean ■■■ Original flask ECD program ■ Current flask ECD program
■ Carbon Cycle Gas Group (CCGG) flask program
■■■ RITS in situ program ■ CATS in situ program



NOAA/ESRL Global Monitoring Division
May 11, 2017

<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/combined/N2O.html>

-Definição de **mudança climática**

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC):

Mudança climática refere-se a variação estatisticamente significativa tanto na média quanto na variabilidade do clima, persistindo por período extenso (> décadas).

Esta mudança climática pode ser devido processos naturais internos ou forçantes externos, ou mudanças antropicas (ação humana) persistentes na composição da atmosfera ou do uso do solo.

-Definição de **mudança climática**

United Nations Framework Convention on Climate Change
(UNFCCC):

Artigo 1

“uma mudança de clima que é atribuída direta ou indiretamente à atividade humana que altera a composição da atmosfera global, causando no clima variabilidade além do observada em períodos de tempo comparáveis.” UNFCCC, então distingue entre “mudança climática” atribuída a atividade humana alterando a composição atmosférica, e “variabilidade climática” atribuída a causas naturais.

Intergovernmental Panel on Climate Change

IPCC

<http://www.ipcc.ch/>

1979 – 1^a. “**World Climate Conference**”

1988 – estabelecido o IPCC

Relatórios de avaliação do IPCC:

1991

1994

2001

2007

2013 - Fifth Assessment Report -- the most comprehensive assessment of climate change

Observations of Climate Changes from AR4 (points to AR5)

Near Surface

Rising global average near surface temperature (Chapter 2.4).

Increasing surface humidity (Chapter 2.5).

Warming of sea surface temperatures (Chapter 2.4).

Warming throughout much of the world's ocean (Chapter 3.2).

Increasing rates of global mean sea level rise (Chapter 3.7).

Changes in ocean salinity (Chapter 3.3).

Acidification of the oceans (Chapter 3.8).

More frequent warm days and nights. Fewer cold days and nights (Chapter 2.6).

Reductions in the number of frost days (Chapter 2.6).

Decreasing snow cover in most regions (Chapter 4.5).

Degrading permafrost in areal extent and thickness (Chapter 4.6).

Large scale precipitation changes (Chapter 2.5).

Increase in the number of heavy precipitation events (Chapter 2.6).

Shrinking annual average Arctic sea ice extent (Chapter 4.2).

Widespread glacier retreat (Chapter 4.3).

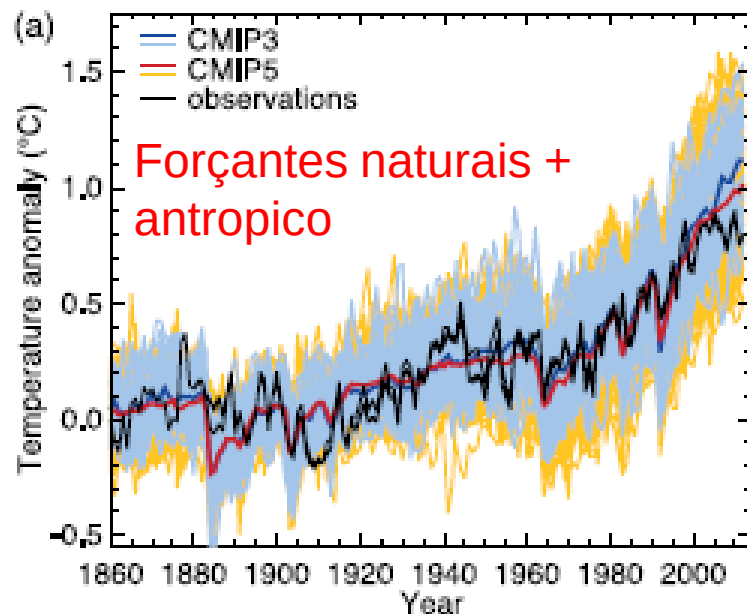
Changes in ice sheets in Greenland and Antarctica (Chapter 4.4).

Ocean

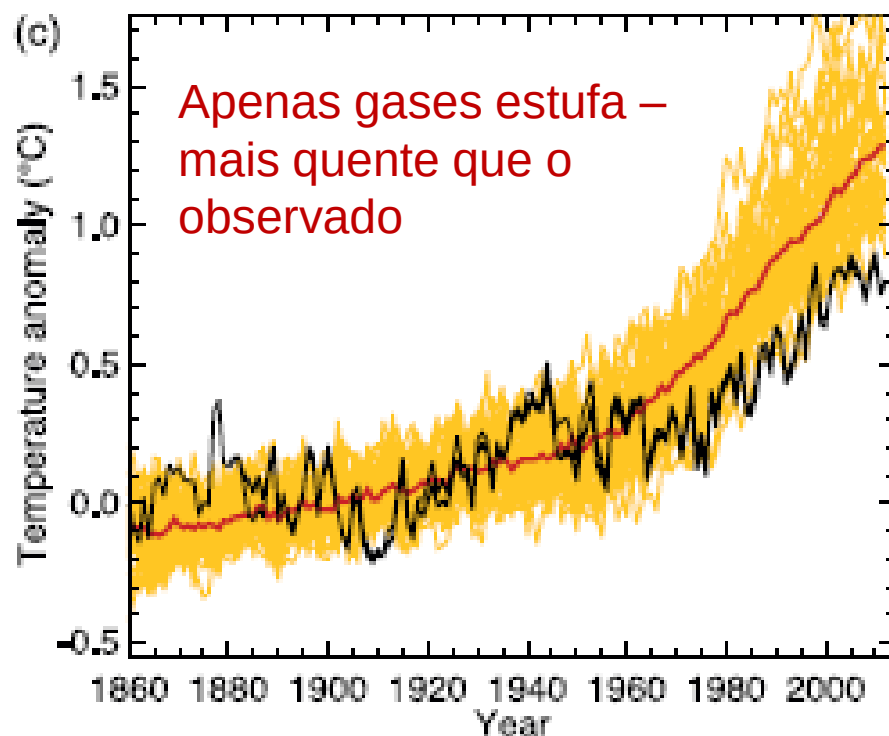
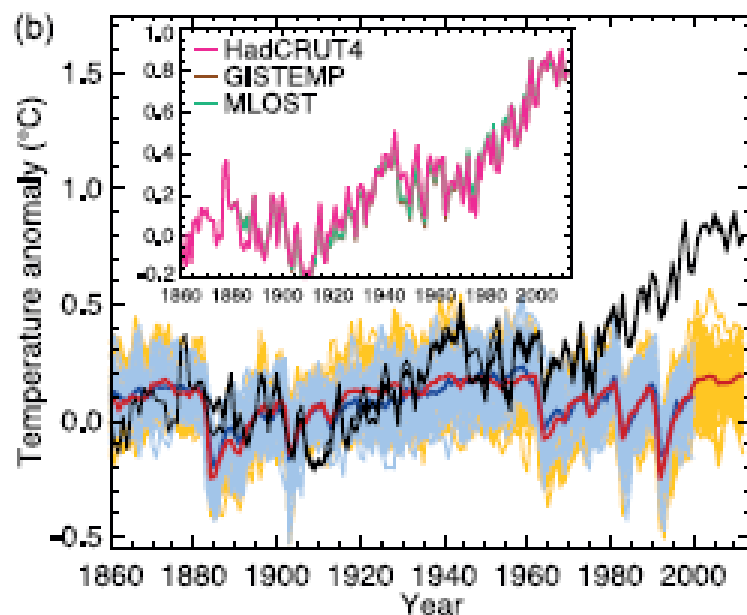
Land

Ice

Conjunto de diferentes estimativas da temperatura média global (linhas pretas)



— observações



Apenas forçantes
naturais – mais frio
que observado

Forçante radiativa é uma medida da influencia que um fator tem em alterar o balanço energético do sistema Terra-atmosfera e é um índice da importância deste fator como mecanismo potencial de mudança climática.

- Forçantes positivas tendem a aquecer a superfície enquanto forçantes negativas tendem a resfria-la.
- Nos relatórios do IPCC os valores das forçantes radiativas são relativos a condições pré-industriais definidas como para 1750 e são expressas em watts por metro quadrado (W m^{-2}).

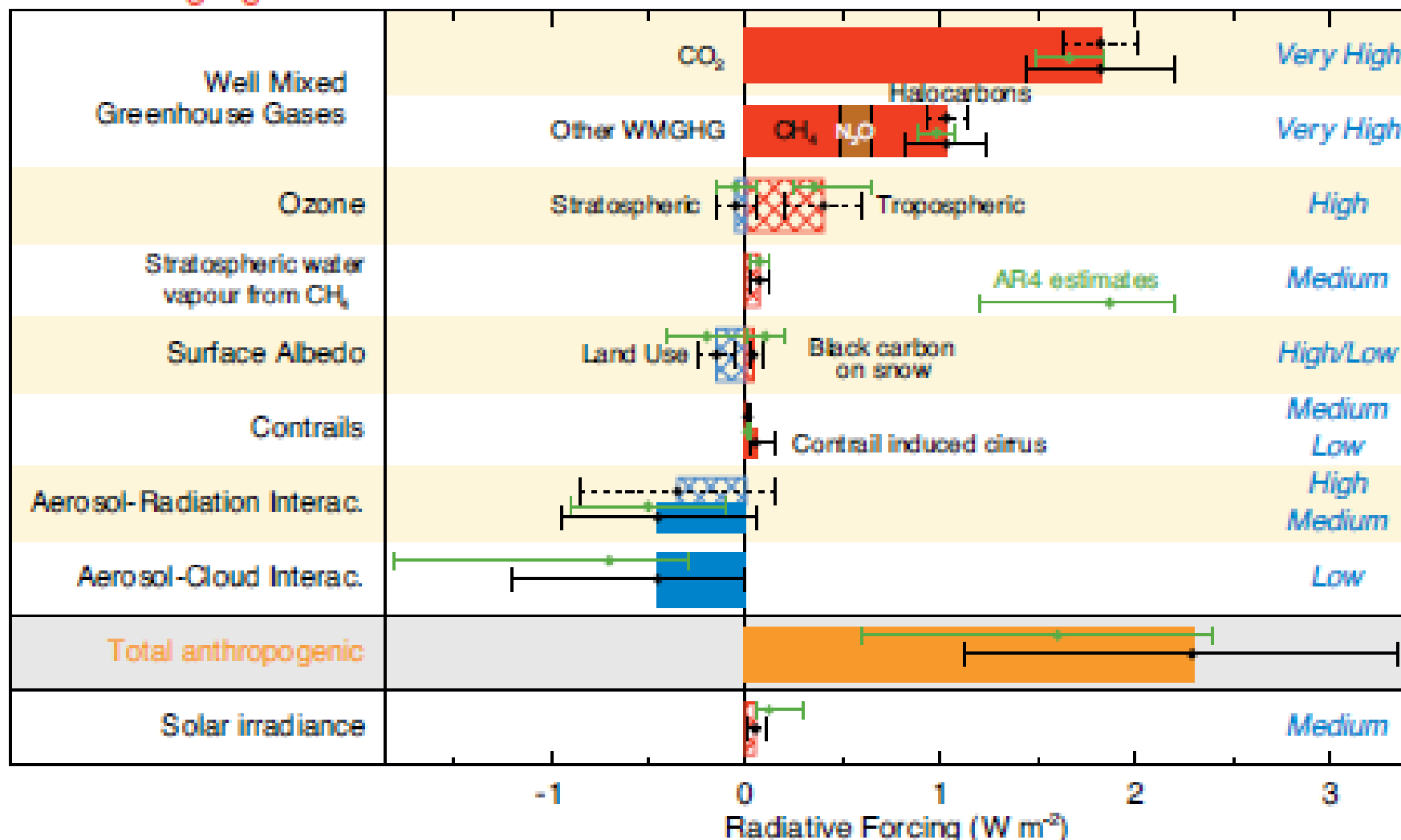
Radiative forcing of climate between 1750 and 2011

Forcing agent

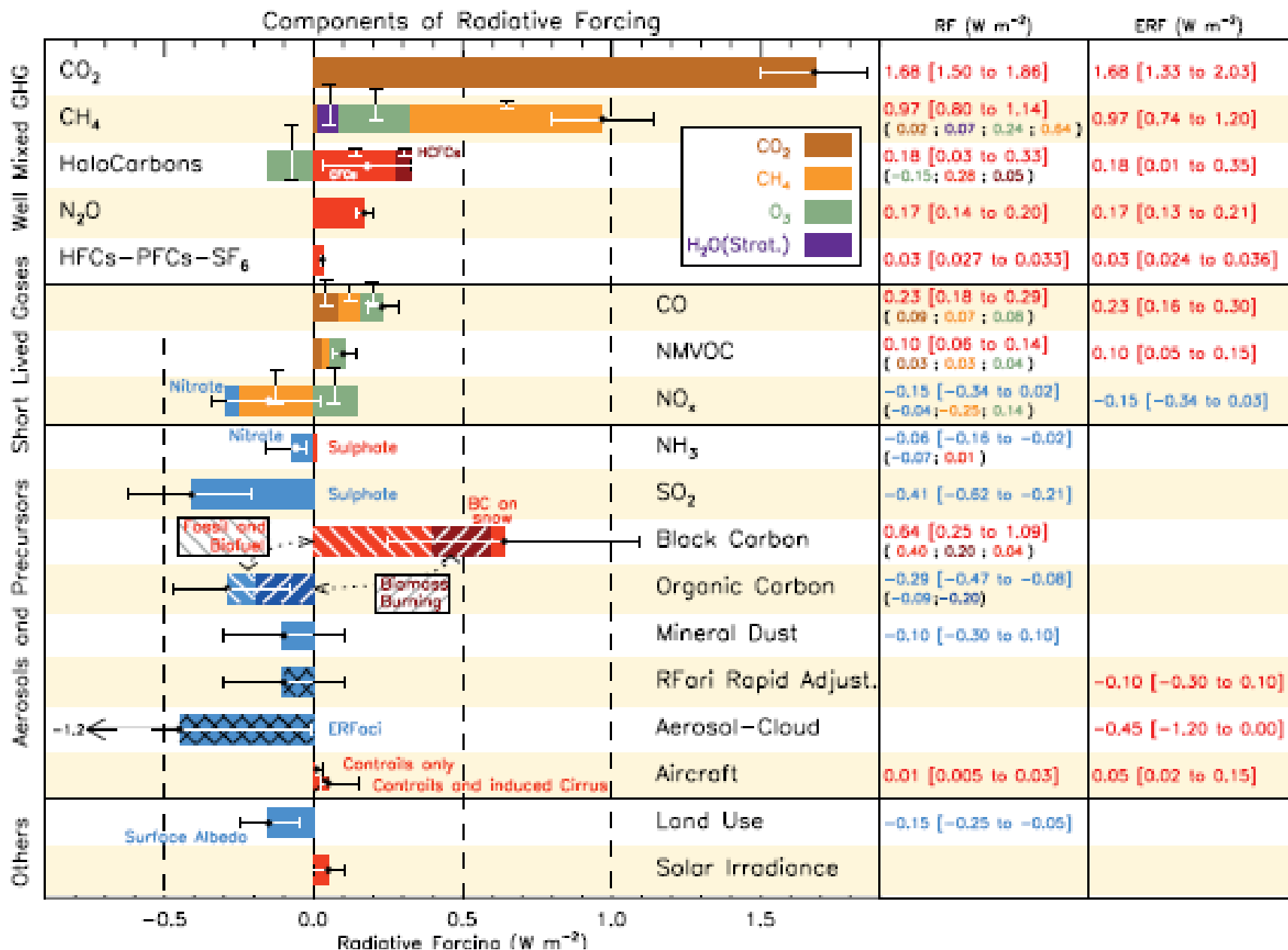
Confidence Level

Anthropogenic

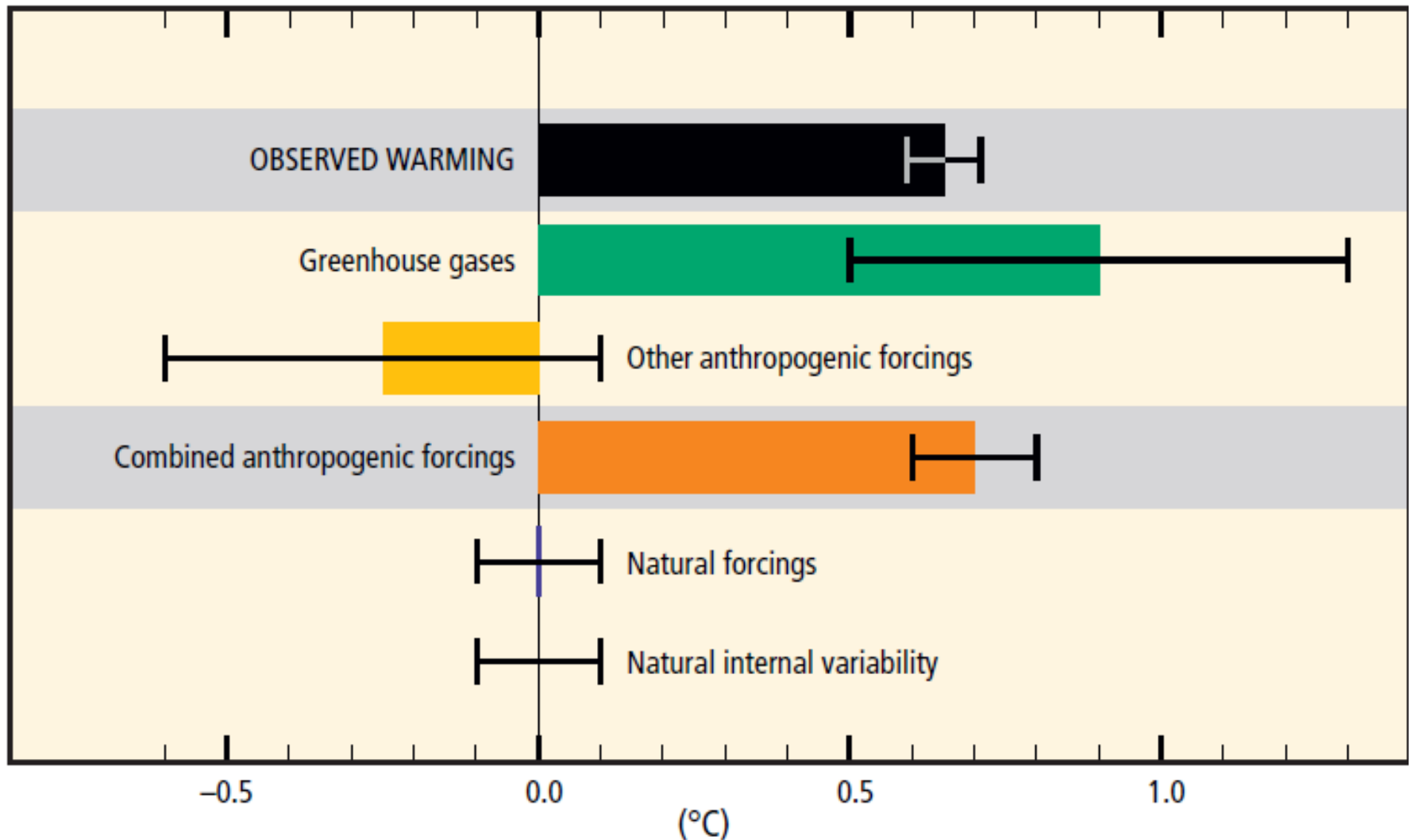
Natural



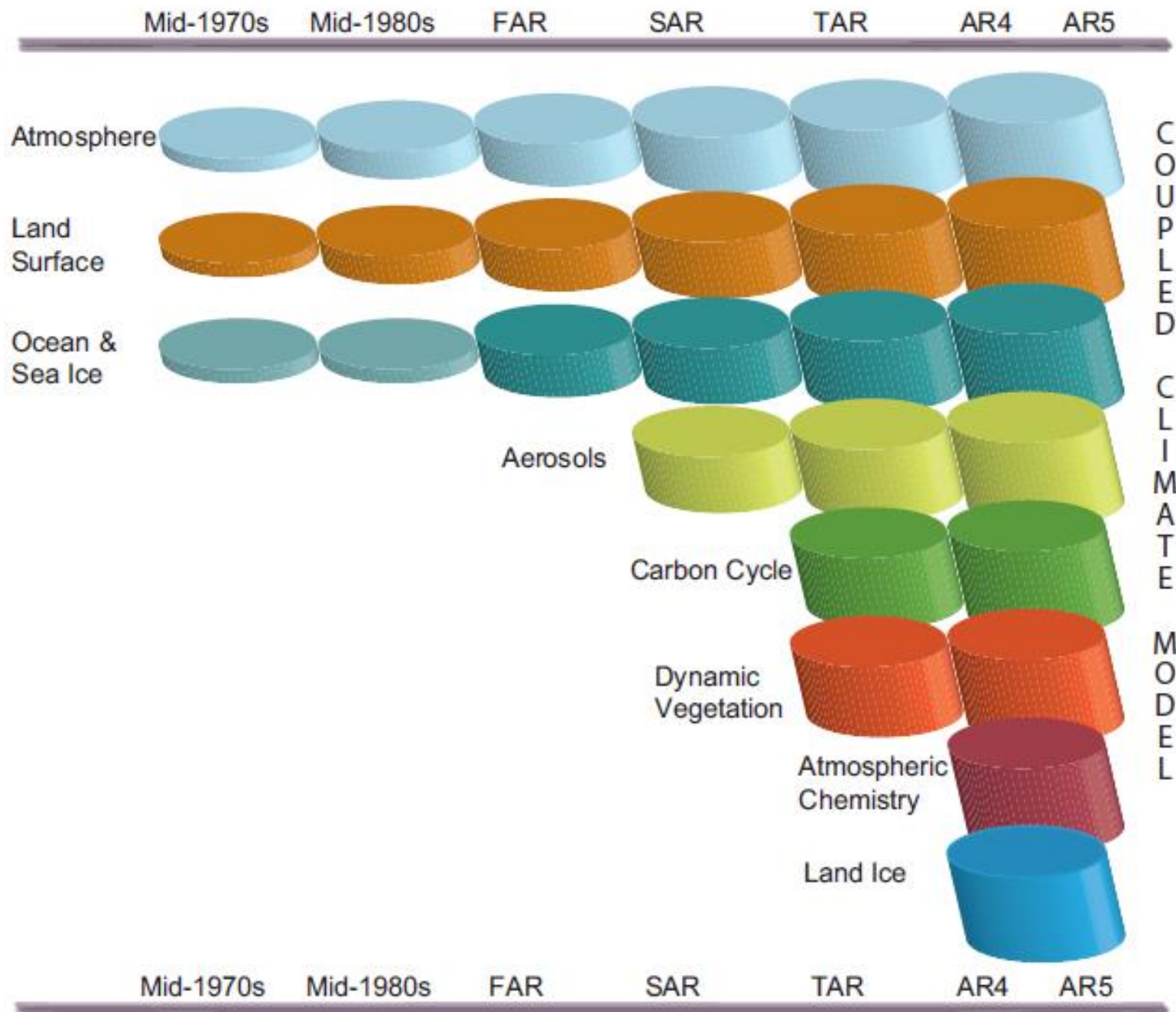
Estimativas da média-global e variações da forçante radiativa para CO₂, CH₄, N₂O e outros agentes e mecanismos e o nível de avaliação do conhecimento científico, em 2011.



Contributions to observed surface temperature change over the period 1951–2010



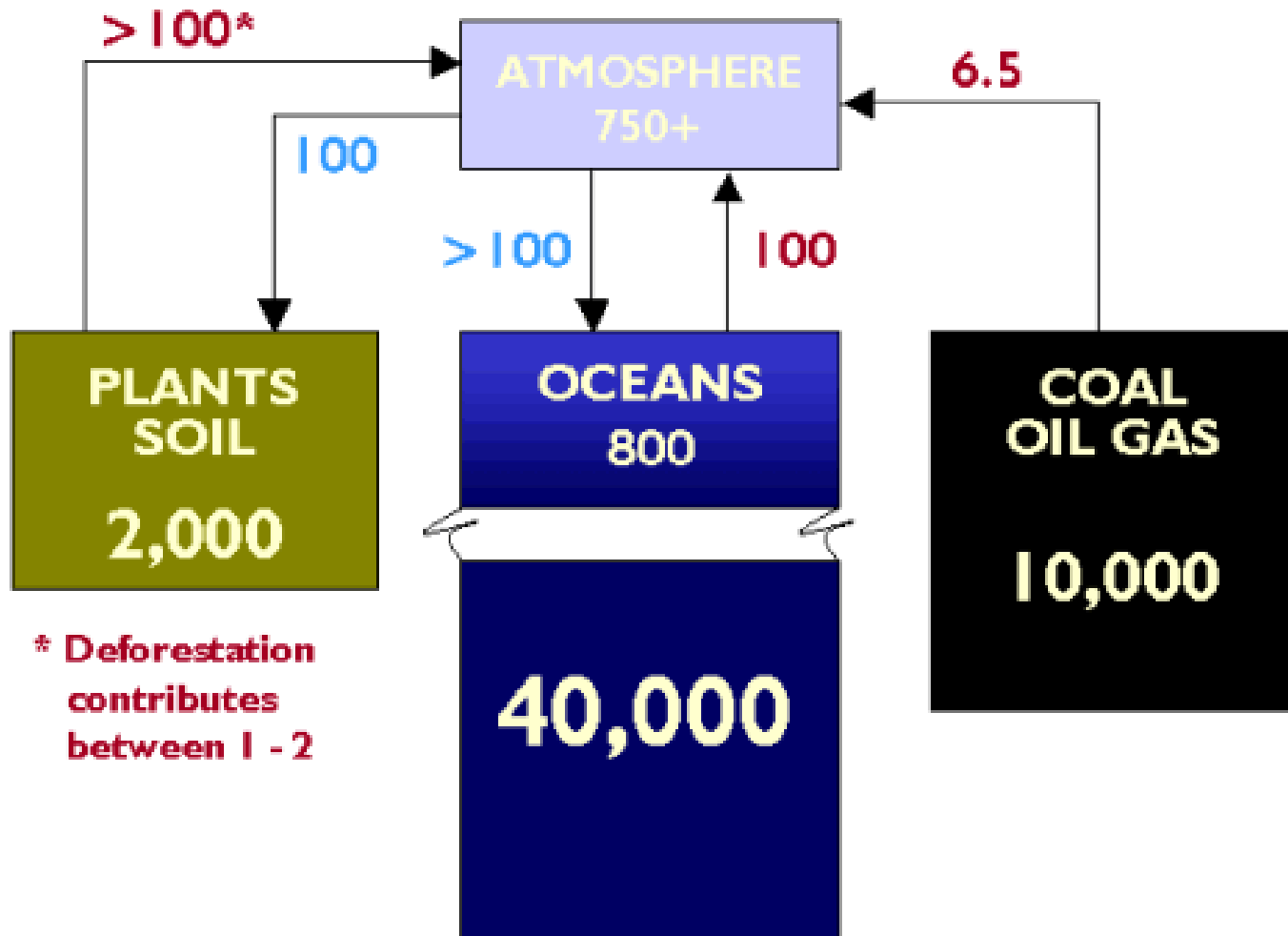
Desenvolvimento dos modelos climáticos



EXEMPLO 3: CARBONO

Global Flows of Carbon

(Petagrams of Carbon/Year)



How much C is there in the atmosphere? We will assume all the carbon is CO₂, and that the mean concentration, [CO₂], is 380 ppm.

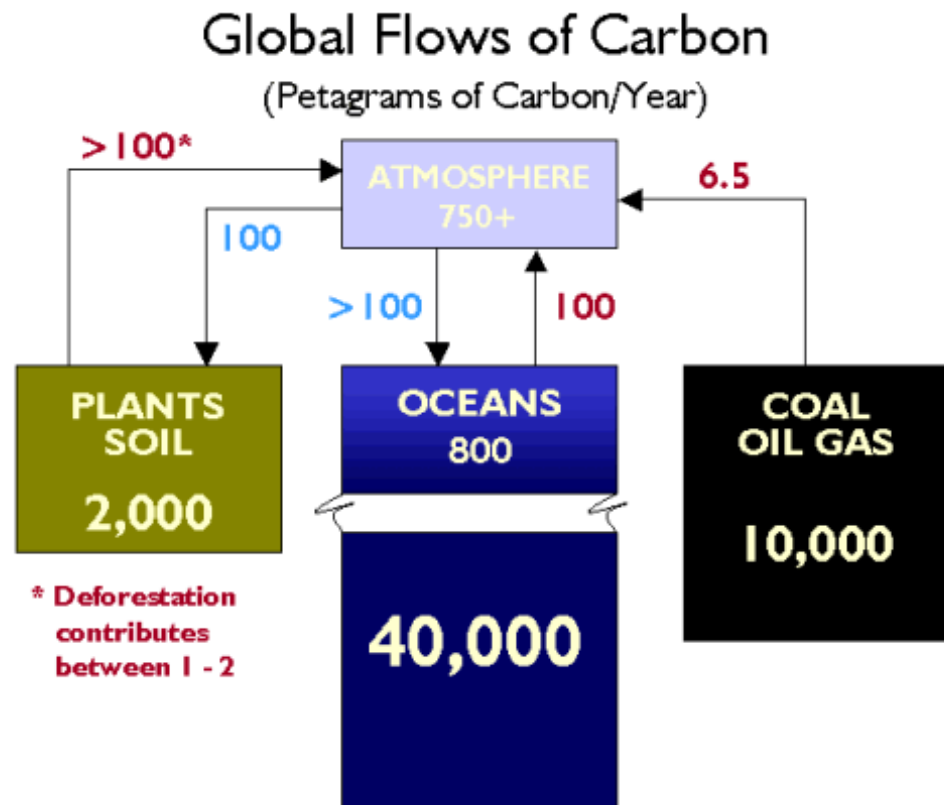
- Burden

$$380 \times 10^{-6} \times 1.8 \times 10^{20} \times 12 = 8.2 \times 10^{17} \text{ gC (as CO}_2\text{)}$$

(350 ppm gives 7.5)

UNITS: [CO₂] x moles air x g/mole = gC

- Major source - Respiration
- Major sink - Photosynthesis



But if the biosphere is in S.S. then the net is zero. The biosphere is actually slight source of CO₂ to the atmosphere because of forest destruction. Story about Brazil with rainforest and U.N. speech.

- Other source - fossil fuels, volcano, oceans
- Other sink - oceans

Lifetime = burden / sources

$$\tau = 7.6 \times 10^{17} / \{(1.5 + 0.05 + 0.05 + 0.0007) \times 10^{17}\} \approx 5 \text{ yr}$$

Can man make much of a change in the burden?

Total reduced (fossil and living) carbon = $142 \times 10^{17} \text{ g}$

$$[\text{CO}_2] = (142 / 7.6) \times 350 \text{ ppm} = 6500 \text{ ppm!}$$

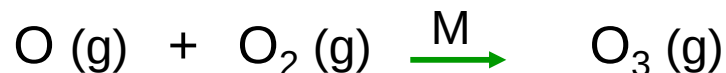
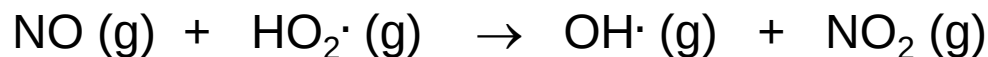
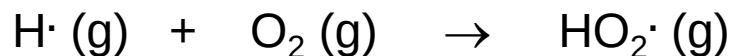
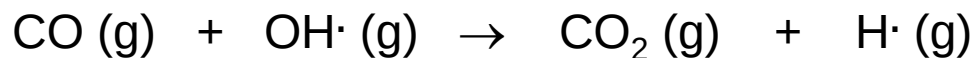
Yes, we can make a big increase.

Compostos contendo enxofre, nitrogênio ou carbono com diferentes estados (ou números) de oxidação.

Estado de oxidação	Espécies de enxofre	Espécies de nitrogênio	Espécies de carbono
+6	H_2SO_4 , SO_4^{2-}	-	-
+5	-	HNO_3 , NO_3^- , N_2O_5	-
+4	SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-}	NO_2	CO_2
+3	-	NO_2^-	COOHCOOH (ácido oxálico)
+2	-	NO	CO , HCOOH (ácido fórmico)
+1	-	N_2O	HCOHCO (aldeído glicólico)
0	S , CH_3SOCH_3	N_2	HCHO (formaldeído)
-1	CH_3SSCH_3	-	H_3CCHO (acetaldeído), C_6H_6 (benzeno)
-2	H_2S , COS , CS_2 , CH_3SCH_3	-	H_3COH (metanol), C_6H_{12} (ciclo hexano)
-3	-	NH_3 , NH_4^+ , RNH_2	H_3CCH_3 (etano)
-4	-	-	CH_4 (metano)

Reação do monóxido de carbono com radical hidroxila

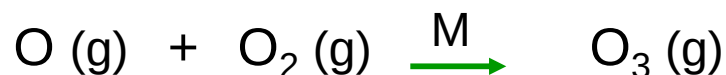
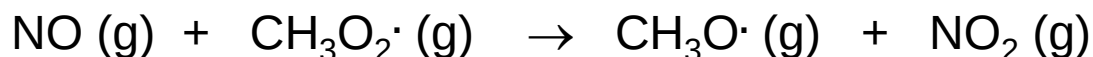
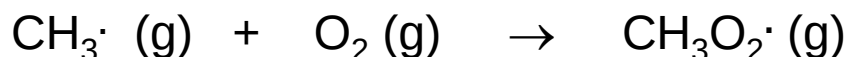
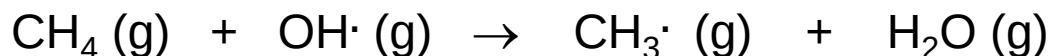
(importante para produzir ozônio na troposfera remota ou livre).



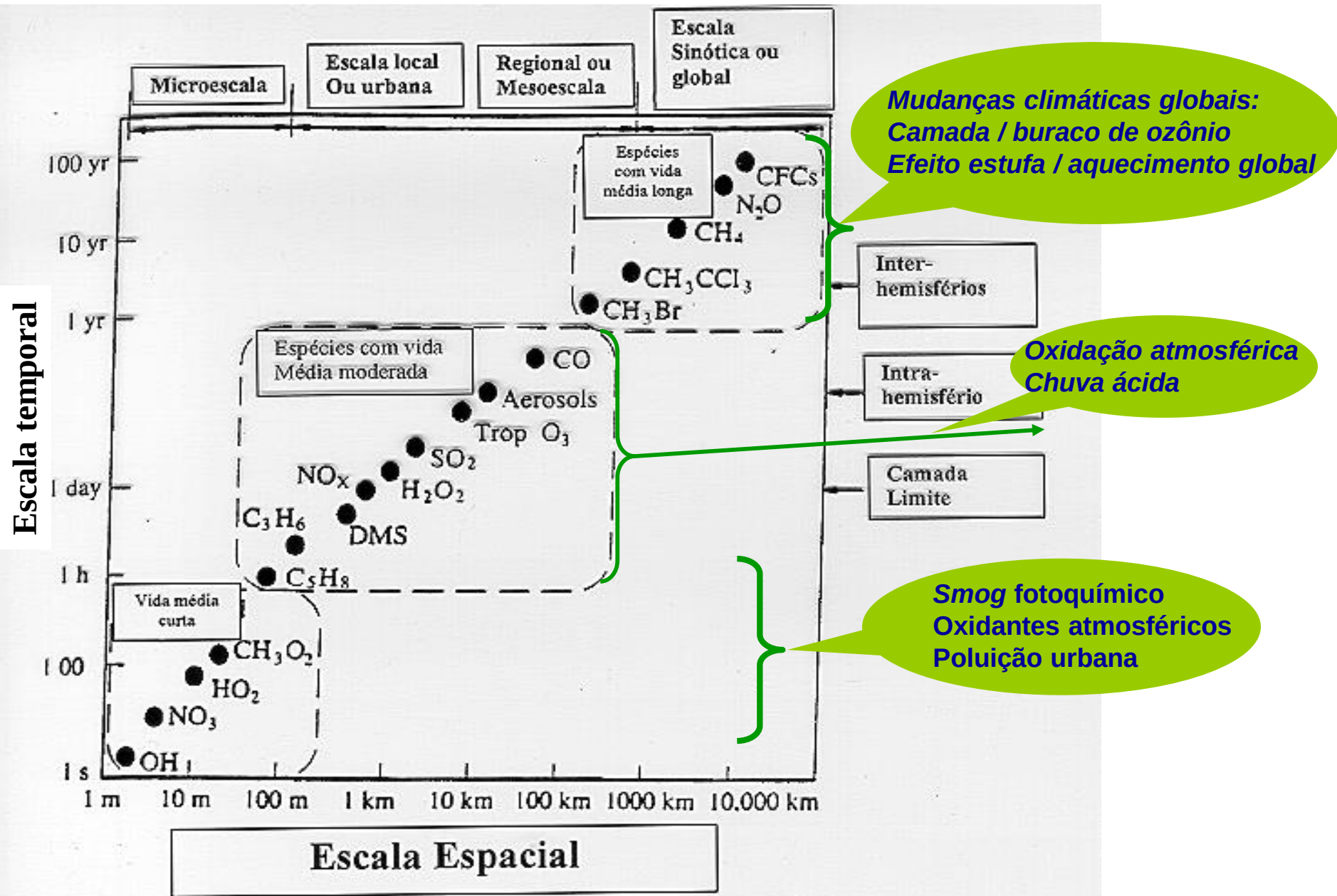
As reações acima não interferem na relação de estado foto-estacionário, e além da contribuição para produção de ozônio, também produzem dióxido de carbono.

Na troposfera livre a reação entre CO e OH[·] controla o tempo de vida do CO entre 28 e 110 dias.

Reação do metano com radical hidroxila (importante para produzir ozônio na troposfera remota ou livre).



O gás metano com razão de mistura ~1,8 ppm é o composto orgânico volátil mais abundante da atmosfera terrestre. Na troposfera livre seu tempo de vida devido reação com OH· é de 8 a 12 anos.



Escalas temporal e espacial da variabilidade dos constituintes atmosféricos (Seinfeld e Pandis, 1998)