**“ASPECTOS DO COMPORTAMENTO DE GÁS METANO
DISSOLVIDO NA ÁGUA DE RESERVATÓRIOS
BRASILEIROS”**

MARCELO BENTO DA SILVA

Tese de doutoramento apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental.

ORIENTADOR: Prof. Dr. BOHDAN MATVIENKO SIKAR

São Carlos-SP

2004

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da
Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

S586a Silva, Marcelo Bento da
Aspectos do comportamento de gás metano dissolvido
em água de reservatórios brasileiros / Marcelo Bento da
Silva. -- São Carlos, 2004.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.
Área : Ciências da Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Bohdan Matvienko Sikar.

1. Gás metano. 2. Reservatórios hidrelétricos.
3. Efeito estufa. 4. Sensor CH₄. 5. Câmaras de difusão.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **MARCELO BENTO DA SILVA**

Tese defendida e julgada em 07-12-2004 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **BOHDAN MATVIENKO SIKAR (Orientador)**
(Instituto de Química/USP) aprovado

Prof. Titular **HARRY EDMAR SCHULZ**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) Aprovado

Prof. Dr. **DONATO SELJI ABE**
(Instituto Internacional de Ecologia/IIIE) Aprovado

Prof. Dr. **LUIZ OTÁVIO DE SOUZA BULHÕES**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar) APROVADO

Prof. Associado **VALDIR SCHALCH**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADO

Prof. Associado **EVALDO LUIZ GAETA ESPINDOLA**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Ciências da Engenharia Ambiental

Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

"Aconteça o que acontecer,
o tempo e a hora chegam ao fim
dos dias mais difíceis".

William Shakespeare, Macbeth

Dedico este trabalho
a minha mãe Ignês e a
minha irmã Liege.

AGRADECIMENTOS

A DEUS;

Ao amigo e orientador Bohdan Matvienko Sikar pela oportunidade e confiança no desenvolvimento deste trabalho, e pelas valiosas discussões e ensinamentos da ciência e da vida;

A toda minha família pelo constante incentivo: meus pais Irondino e Ignês, meus irmãos Liege e Elcio, aos sobrinhos André e José, cunhado(a) Josué e Geni, tio(a) Zé e Ilca, e aos amigos Paulo (Ibaté), Carlão, Cazuza e Jones;

A Maria Liz...;

Aos amigos(as) os quais tive a feliz oportunidade de conhecer e conviver ao longo do desenvolvimento deste: Simone, Valdir, Davi, Ricardo, Rosa (Botucatu), Patrícia, Cazuza, Cássio, Corina, Dani, Esther (UFSCar), Jorge Kotas, Rinaldo, Rafael, Umberto (CETEPE-USP), Patrícia (EESC), Arthur (UFSCar) e tantos outros;

A amiga Simone e aos amigos Cazuza e Valdir pela disponibilidade nas coletas realizadas na Represa do Lobo, as quais sempre foram uma verdadeira aventura!!!;

Aos professores membros da banca examinadora: Donato Seiji Abe, Harry Edmar Schulz, Luis Otávio de Souza Bulhões e Valdir Schalch pelas contribuições na avaliação do trabalho;

Aos professores do CRHEA-EESC, em especial ao Prof. Tit. Harry Edmar Schulz pelas discussões e interesse pelo trabalho e ao Prof. Ass. Valdir Schalch pela aceitação e orientação no projeto PAE;

A América e Luci pelo auxílio nas análises de laboratório;

A várias pessoas do CRHEA, dentre elas: Janete, Mara, “seu” Maurício, Regina, pela atenção nos assuntos pertinentes e agradável convivência;

Ao Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada da Universidade de São Paulo pela infra-estrutura oferecida;

As diversas pessoas de diferentes instituições de pesquisa das quais tive a oportunidade de conhecer e trabalhar: Ednaldo, Prof. Marco Aurélio, Prof. Luiz Pinguelli e Ayr (UFRJ), Prof. John Maddock (UFF), Ronaldo (ELETROBRAS), Jucá (CHESF), Isabella (ANEEL);

A Elizabeth pelas análises cromatográficas realizadas nas calibrações do sensor CH₄;

Aos barqueiros “seu” Eraldo e “seu” Hermes (CHESF) e Sebastião (LIGHT), que prontamente nos ajudavam a encontrar os pontos de coleta;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida;

Aos colegas do atletismo e das “aventuras” de bicicleta;

A ELETROBRÁS, ANEEL, CHESF, LIGHT e CEMIG.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvii
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xx
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DA PESQUISA.....	xxi
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.OBJETIVO.....	12
3.ÁREAS DE ESTUDO.....	13
3.1 Usina Hidrelétrica de Miranda (UHE-Miranda).....	15
3.2 Usina Hidrelétrica de Xingó (UHE-Xingó).....	18
3.3 Usina Hidrelétrica de Ribeirão das Lages (UHE-Ribeirão das Lages).....	21
3.4 Represa do Lobo.....	24
4.MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 O Sensor de Gás Metano.....	26
4.1.2 Cálculo de Conversão de Pressão Parcial para Fração Molar de um Gás Dissolvido em Água.....	30
4.1.3 Descrição do Arranjo e do Procedimento Experimental Utilizado nas Calibrações do Sensor de Gás Metano.....	32
4.1.4 Produção de Gás Metano Utilizado nas Calibrações do Sensor CH ₄	34
4.1.5 Primeira Calibração do Sensor CH ₄	36
4.1.6 Segunda Calibração do Sensor CH ₄	49
4.2 Câmaras de Difusão.....	58
4.2.1 Tratamento Analítico para Obtenção da Taxa (T) de Variação Temporal da Concentração y.....	63

4.3 Funis de Captura de Bolhas.....	66
4.4 Caracterização das Variáveis Físicas e Químicas.....	70
4.4.1 Oxigênio Dissolvido.....	70
4.4.2 pH.....	70
4.4.3 Temperatura.....	71
4.4.4 Condutividade Elétrica.....	71
4.5 Determinação em Laboratório da Concentração dos Gases CH ₄ e CO ₂ pela Técnica de Cromatografia Gasosa.....	72
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1 UHE-Miranda.....	76
5.1.1 Os Efeitos do Vento e da Radiação em Corpos d'água.....	76
5.1.2 Perfis de Sensor CH ₄ e Câmaras de Difusão.....	79
5.1.3 Funis de Captura de Bolhas.....	84
5.2 UHE-Xingó.....	85
5.2.1 Perfis de Sensor CH ₄ e Câmaras de Difusão.....	85
5.2.2 Funis de Captura de Bolhas.....	96
5.3 UHE-Ribeirão das Lages.....	97
5.3.1 Perfis de Sensor CH ₄ e Câmaras de Difusão.....	97
5.3.2 Funis de Captura de Bolhas.....	104
5.4 Represa do Lobo.....	105
5.4.1 Perfis de Sensor CH ₄ e Câmaras de Difusão.....	105
5.5 Variáveis Físicas e Químicas.....	109
6.CONCLUSÕES.....	111
7.PERSPECTIVAS FUTURAS.....	113
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
APÊNDICE A.....	120
APÊNDICE B.....	143

LISTA DE ABREVIATURAS

UHE: Usina Hidrelétrica

CH₄: gás metano

CO₂: gás carbônico

ppmv: partes por milhão em volume

μm: micrometro

km²: quilômetro quadrado

m: metro

MW: mega Watt

W/m²: Watt por metro quadrado

m³: metro cúbico

S: latitude geográfica Sul

W: longitude geográfica Oeste

mm: milímetro

μmolL⁻¹: micro mol por litro

VDC: tensão em Volts correspondente à corrente contínua

UCH₄ (V): tensão em Volts lida em multímetro correspondente à concentração de gás metano dissolvido em água

U_T (V): tensão em Volts lida em multímetro correspondente à temperatura da água

kPa: quilo Pascal

K: temperatura absoluta Kelvin

mL: mililitro

g: gramas

μmol: micro molar

mV: mili Volt

ln: logaritmo natural

OD (mgL^{-1}): oxigênio dissolvido em miligrama por litro

pH: potencial hidrogeniônico

C (μScm^{-1}): condutividade em micro Siemens por centímetro

T($^{\circ}\text{C}$): temperatura em grau Celsius

PVC: Poli cloreto de vinila

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	<i>Representação esquemática da radiação solar no sistema terrestre.....</i>	<i>2</i>
Figura 2:	<i>Representação esquemática de etapas do metabolismo anaeróbio dos compostos orgânicos complexos com formação de CH₄.....</i>	<i>7</i>
Figura 3:	<i>Perfil de lago mostrando parte da degradação da matéria orgânica depositada no sedimento com conversão em CH₄ e CO₂.....</i>	<i>9</i>
Figura 4:	<i>Mapa de localização geográfica dos reservatórios estudados (fonte: home page EMBRAPA).....</i>	<i>14</i>
Figura 5:	<i>Vista parcial sítio Braço das Palmeiras com parte da vegetação de cerrado afogada.....</i>	<i>15</i>
Figura 6:	<i>Vista aérea da barragem e de parte do reservatório da UHE-Miranda (fonte: home page CEMIG).....</i>	<i>16</i>
Figura 7:	<i>Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: comunicação pessoal ANEEL).....</i>	<i>17</i>
Figura 8:	<i>Vista parcial sítio Uruçu com parte da vegetação de caatinga afogada.....</i>	<i>18</i>
Figura 9:	<i>Vista aérea da barragem e de parte do reservatório da UHE-Xingó (fonte: home page CHESF).....</i>	<i>19</i>
Figura 10:	<i>Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: comunicação pessoal ANEEL).....</i>	<i>20</i>
Figura 11:	<i>Vista aérea da barragem e de parte do reservatório da UHE-Ribeirão das Lages (fonte home page LIGHT).....</i>	<i>22</i>
Figura 12:	<i>Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: comunicação pessoal LIGHT).....</i>	<i>23</i>

Figura 13: <i>Vista aérea da Represa do Lobo</i>	24
Figura 14 <i>Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: CRHEA-USP)</i>	25
Figura 15: <i>Vista frontal do sensor com a membrana</i>	27
Figura 16: <i>Representação explodida do sensor de gás metano (fonte: www.capsun.com)</i>	27
Figura 17: <i>Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado na calibração do sensor CH₄</i>	33
Figura 18: <i>Desenho do esquema de montagem experimental utilizado na produção de gás metano</i>	35
Figura 19: <i>Gráfico de calibração para as três diferentes temperaturas com dados extraídos das Tabelas 6 e 7</i>	39
Figura 20: <i>Curva de tendência das calibrações nas três diferentes temperaturas estudadas</i>	40
Figura 21: <i>Função sigmóide original (esquerda) e função invertida de sinal seguida de rotação de 90°</i>	41
Figura 22: <i>Gráfico da função sigmóide substituída localizada na origem (esquerda) e deslocada fora da sua origem (direita)</i>	42
Figura 23: <i>Curva de calibração experimental-teórico para T= 14°C</i>	47
Figura 24: <i>Curva de calibração experimental-teórico para T= 24°C</i>	47
Figura 25: <i>Curva de calibração experimental-teórico para T= 36°C</i>	48
Figura 26: <i>Gráfico de calibração nas três diferentes temperaturas com dados extraídos da Tabela 10</i>	51
Figura 27: <i>Curva de calibração experimental-teórico para T= 14°C</i>	56
Figura 28: <i>Curva de calibração experimental-teórico para T= 24°C</i>	56
Figura 29: <i>Curva de calibração experimental-teórico para T= 34°C</i>	57

Figura 30: <i>Vista aérea do conjunto de câmaras de equilíbrio (centro), e detalhe câmara-boia flutuando (direita).....</i>	59
Figura 31: <i>Desenho esquemático da câmara de difusão.....</i>	60
Figura 32: <i>Ampola gasométrica para armazenamento e transporte de amostras gasosas com acessórios de utilização.....</i>	61
Figura 33: <i>Conjunto de funis de captura de bolhas em experimento no reservatório.....</i>	67
Figura 34: <i>Perfil de desenho esquemático de funis de captura de bolhas.....</i>	68
Figura 35: <i>Perfil idealizado de concentração de gás metano dissolvido em água em função da profundidade.....</i>	76
Figura 36: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio rio Comprido 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escala logarítmica)..</i>	82
Figura 37: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Braço das Palmeiras 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escala logarítmica).....</i>	82
Figura 38: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio riacho rio Claro.....</i>	83
Figura 39: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Prainha Barragem (escala logarítmica).....</i>	83
Figura 40: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio rio Curituba.....</i>	89
Figura 41: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Carrancas 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita).....</i>	90
Figura 42: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Paliteiro rio São Francisco....</i>	90
Figura 43: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Cachoeira do Lamarão 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escala logarítmica).....</i>	90
Figura 44: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Olho D'águinha.....</i>	91
Figura 45: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Uruçu.....</i>	91

Figura 46: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Xingozinho.....</i>	91
Figura 47: <i>Perfis de sensor CH₄, sítio Ilha do seu Hermes 1 (3^a campanha), em diferentes dias 17/09/02 (esquerda) e 18/09/02 (direita).....</i>	94
Figura 48: <i>Perfis de sensor CH₄, sítio Ilha do seu Hermes 2 (3^a campanha), em diferentes dias 17/09/02 (esquerda) e 18/09/02 (direita) (escala logarítmica).....</i>	94
Figura 49: <i>Perfil de sensor CH₄, barco À deriva.....</i>	95
Figura 50: <i>Perfis de sensor CH₄, sítio 1,6 km da Ilha do seu Hermes (3^a campanha), em diferentes dias 18/09/02 (esquerda) e 19/09/02 (direita) (escalas logarítmicas).....</i>	95
Figura 51: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Uruçu.....</i>	95
Figura 52: <i>Perfis de sensor CH₄, sítio Candinho (1^a campanha), em diferentes dias 17/02/03 (esquerda) e 20/02/03 (direita) (escalas logarítmicas).....</i>	101
Figura 53: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Ilha do Algodão 1^a campanha (esquerda) e 2^a campanha (direita).....</i>	102
Figura 54: <i>Perfil de sensor CH₄, sítio Goiabeira.....</i>	102
Figura 55: <i>Perfis de sensor CH₄, sítio Maria Ferreira 1^a campanha (esquerda) e 2^a campanha (direita) (escalas logarítmicas).....</i>	102
Figura 56: <i>Perfis de sensor CH₄, sítio Candinho (2^a campanha), em diferentes dias 28/07/03 (esquerda) e 31/07/03 (direita) (escalas logarítmicas).....</i>	103
Figura 57: <i>Perfis de sensor CH₄, sítio Perdizes 1^a campanha (esquerda) e 2^a campanha (direita) (escalas logarítmicas).....</i>	108

Figura 58: *Perfis de sensor CH_4 , sítio Barragem 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escalas logarítmicas).....* 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	<i>Período de campanha das coletas aos reservatórios estudados.....</i>	13
Tabela 2:	<i>Informações técnicas do reservatório.....</i>	16
Tabela 3:	<i>Informações técnicas do reservatório.....</i>	19
Tabela 4:	<i>Informações técnicas do reservatório.....</i>	22
Tabela 5:	<i>Informações técnicas da represa.....</i>	25
Tabela 6:	<i>Valores experimentais de UCH_4 (V) e U_T (V) obtidos na primeira calibração do sensor CH_4 a partir de concentração de gás metano previamente preparada.....</i>	37
Tabela 7:	<i>Valores experimentais de UCH_4 (V) e U_T (V) obtidos na primeira calibração do sensor CH_4 a partir de concentração de gás metano previamente preparada.....</i>	38
Tabela 8:	<i>Valores obtidos para a incógnita K_2 nas diferentes concentrações experimentais a partir de K_1 com $\overline{U_T}$ e $\overline{K_2}$ sendo as médias de U_T (V) e K_2 respectivamente.....</i>	43
Tabela 9:	<i>Leituras de tensão UCH_4 (V) e U_T (V) convertidas em concentração de gás metano ($C_{teórico}$) em três diferentes temperaturas.....</i>	46
Tabela 10:	<i>Valores experimentais de UCH_4 (V) e U_T (V) obtidos na segunda calibração a partir de concentrações de gás metano previamente preparadas.....</i>	49
Tabela 11:	<i>Valores obtidos para a incógnita K_2 nas diferentes concentrações experimentais a partir de K_1 com $\overline{U_T}$ e $\overline{K_2}$ sendo as médias de U_T (V) e K_2 respectivamente.....</i>	52

Tabela 12: <i>Leituras de tensão UCH_4 (V) e U_T (V) convertidas em concentração de gás metano ($C_{teórico}$) em três diferentes temperaturas.....</i>	55
Tabela 13: <i>Descrição da equação utilizada na conversão das leituras experimentais de UCH_4 (V) e U_T (V) em concentração (C) (ppm) nas campanhas as UHE's.....</i>	74
Tabela 14: <i>Sítios de amostragem com respectivas coordenadas geográficas.....</i>	75
Tabela 15: <i>Dados 1ª campanha UHE-Miranda, 01 a 05/10/01.....</i>	80
Tabela 16: <i>Dados 2ª campanha UHE-Miranda, 12 a 16/08/02.....</i>	81
Tabela 17: <i>Fluxo ebulitivo (Q) para os gases CH_4 e CO_2, UHE-Miranda.....</i>	84
Tabela 18: <i>Dados 1ª campanha UHE-Xingó, 25/02 a 01/03/02.....</i>	87
Tabela 19: <i>Dados 2ª campanha UHE-Xingó, 01 a 05/04/02.....</i>	88
Tabela 20: <i>Dados 3ª campanha UHE-Xingó, 16 a 20/09/02.....</i>	92
Tabela 21 <i>Fluxo ebulitivo (Q) para os gases CH_4 e CO_2, UHE-Xingó.....</i>	96
Tabela 22: <i>Dados 1ª campanha UHE-Ribeirão das Lages, 17 a 21/02/03.....</i>	98
Tabela 23: <i>Dados 2ª campanha UHE-Ribeirão das Lages, 28/07 a 01/08/03.....</i>	100
Tabela 24: <i>Fluxo ebulitivo (Q) para os gases CH_4 e CO_2, UHE-Ribeirão das Lages.....</i>	104
Tabela 25: <i>Dados 1ª campanha Represa do Lobo, dia 21/11/02.....</i>	106
Tabela 26: <i>Dados 2ª campanha Represa do Lobo, dia 07/03/03.....</i>	107

RESUMO

SILVA, M. B. (2004). “Aspectos do comportamento de gás metano dissolvido em água de reservatórios Brasileiros”. Tese de Doutorado, Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Extensos corpos d’água como reservatórios hidrelétricos, aqui estudados, podem ser fontes consideráveis de gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) devido à decomposição de parte da biomassa da floresta submersa e também pela biomassa alóctone e autóctone.

Este trabalho apresenta concentrações e estimativas de fluxos difusivos e ebulitivos desses gases dissolvidos na coluna d’água, nos reservatórios hidrelétricos de Miranda (MG), Xingó (AL/ SE), Ribeirão das Lages (RJ) e Represa do Lobo (SP) durante o período de outubro de 2001 a agosto de 2003.

Utilizou-se, em perfis verticais, um sensor CH_4 de estado sólido comercial provido de detector de metano semicondutor, cuja superfície, ao adsorver o gás, varia sua resistência interna fornecendo sinal relacionado à concentração de gás. Foram usadas câmaras de troca difusiva na determinação de fluxos de troca de CH_4 e CO_2 na interface água-atmosfera e funis de captura de bolhas para processos ebulitivos. Mediram-se algumas variáveis físicas e químicas.

Os perfis de gás metano dissolvido em água apresentaram elevadas concentrações, geralmente com valores crescentes desde próximo a superfície até a interface água-sedimento. Porém, sumidouros oxidativos presentes na coluna d’água, que consomem o gás metano no seu percurso até a superfície, juntamente com convecções impelidas pelo vento, foram

responsáveis por perfis de diferentes tipos com concentrações alternadas, em consequência dessa ação.

Fluxos difusivos também foram calculados a partir de experimentos de troca difusiva de gases dissolvidos na interface água-atmosfera resultando em emissões de CH_4 e CO_2 para atmosfera, e em alguns casos, absorção de CO_2 pelo reservatório.

ABSTRACT

SILVA, M. B. (2004). “Aspects of dissolved methane behavior in water bodies of Brazilian reservoirs”.

Extended water bodies such as the hydroelectric reservoirs here studied can be greenhouse gas sources (CH_4 and CO_2) due to decay of part of submerged forest biomass and also due to allochthonous and autochthonous organic compounds.

This work presents concentrations, ebullitive and diffusive fluxes of the gases dissolved in the water column in the following reservoirs: Miranda, Xingó, Ribeirão das Lages and Lobo, between October 2001 and August 2003.

In the course of this work methane profiles were determined by a commercial methane sensor, a solid state device, the electrical resistance of which varies as a function of absorbed methane providing a signal related to dissolved gas concentration. Diffusion chambers were used to measure CH_4 and CO_2 exchange rates at the air-water interface; bubble capture funnels were used for ebullitive emission. Some physical and chemical variables were also measured.

Dissolved methane profiles showed high concentrations, generally with increasing values from water surface to sediment. However, the oxidative methane sink in the water column consumes this gas in its upward migration path and together with wind-propelled convection produces different profile types.

Diffusive flux was also calculated from diffusive exchange experiments of these gases at the air-water interface, which showed CH_4 and CO_2 emission, sometimes CO_2 absorption, by the reservoir.

CONTIBUIÇÕES ORIGINAIS DA PESQUISA

-Determinação de perfis de concentração de gás metano em quatro reservatórios hidrelétricos brasileiros desde a superfície até a interface água-sedimento;

-Emissões para atmosfera relacionadas com esses perfis de gás metano nos reservatórios;

-Apresentação de indícios do modo de circulação convectiva da água em reservatórios através das informações de concentração obtidas nos perfis com sensor CH_4 ;

-Estabelecimento de nova equação que descreve o comportamento elétrico do sensor CH_4 em função da concentração do gás dissolvido e temperatura da coluna d'água as condições ambientais dos reservatórios brasileiros.

1.INTRODUÇÃO

Reservatórios são lagos artificiais construídos pelo homem para atender finalidades específicas, sendo importantes ecossistemas com utilizações múltiplas. Apresentam-se com um padrão dinâmico de funcionamento, com rápidas mudanças nos gradientes horizontais e verticais [TUNDISI, 1999]. Portanto, constituem-se como ecossistemas aquáticos intermediários entre rios e lagos ocasionados pela passagem de sistemas lóticos para lênticos [MARGALEF, 1983] tendo por exemplo, variações no tempo de residência da água, temperatura, variáveis físicas e químicas, vazão, e caracteriza-se pela existência de compartimentos de diferentes regiões como a litorânea, limnética, profunda e a da interface água-atmosfera [ESTEVES, 1998].

O estudo da emissão de gases provenientes de corpos d'água para a atmosfera, como, por exemplo de reservatórios de usinas hidrelétricas, tem desencadeado grande interesse por parte da comunidade científica, com vários trabalhos em suas medidas e avaliações, dando destaque para os chamados gases de efeito estufa [ROSA *et al.*, 2004 e 1996], [HUTTUNEN *et al.*, 2002 e 2001], [DELMAS *et al.*, 2001], [MATVIENKO *et al.*, 2000], [DUCHEMIN *et al.*, 2000, 1999 e 1995], [GALY-LACAUX *et al.*, 1999 e 1997], [ST. LOUIS *et al.*, 2000] e [RUDD *et al.*, 1993]. Dentre esses, destacam-se o gás metano (CH_4) e o gás carbônico (CO_2), com proporção na atmosfera terrestre de aproximadamente 1,8 e 360 ppmv (partes por milhão em volume), quantidades estas que atualmente estão aumentando numa taxa de 0,7 a 1,0% e 0,3 a 0,4% ao ano respectivamente [DUCHEMIN *et al.*, 1999].

A atmosfera terrestre apresenta-se como uma camada de gases que envolvem a terra com predominância de nitrogênio (78%), oxigênio (21%), vapor d'água (0 a 2%), argônio (1%), gás carbônico e traços de vários

outros gases como metano, óxido nítrico, ozônio, etc. É no Sol que se encontra a fonte primária de energia para o nosso planeta, que emite radiação eletromagnética principalmente na região da luz visível com comprimento de onda entre 400 e 750 nm, e também na região do infravermelho (IR) com comprimento de onda situada entre 800 e 3000 nm [BAIRD, 2002] e [SEINFELD & PANDIS, 1998]. De toda energia recebida do Sol pelas camadas superiores da atmosfera, cerca de pouco mais da metade é infravermelho, e o restante é luz visível que atravessa a atmosfera terrestre, com parte dela sendo absorvida pela superfície que se aquece (Figura 1).

Figura 1: *Representação esquemática da radiação solar no sistema terrestre.*

Pela Lei de Stefan-Boltzmann, um corpo aquecido emite radiação térmica proporcionalmente à quarta potência de sua temperatura absoluta (Kelvin) [ATKINS, 1994]. Para a maioria dos corpos presentes tanto na superfície quanto na atmosfera terrestre, a emissão de radiação ocorre no infravermelho com comprimento de onda entre 4,0 e 50 μm . A propriedade

da atmosfera que permite a passagem da luz visível, proveniente do sol, mas que, no entanto, aprisiona boa parte do infravermelho emitido pela superfície e atmosfera terrestre é denominada efeito estufa. Graças a esse fenômeno a temperatura média global do ar próximo a superfície é de 15⁰C; caso isso não ocorresse, a temperatura da superfície seria de aproximadamente 18⁰C abaixo de zero, ou seja, o efeito estufa é responsável por um aumento de 33⁰C, sendo determinante no tipo de vegetação que se estabelece para a existência de vida na terra [WUEBBLES, 1994]. Por outro lado, o papel potencialmente crítico que o CH₄ possui nas reações químicas e de transferência de energia que acontecem na atmosfera, numa série complexa de reações de oxidação que levam a mecanismos de produção fotoquímica de espécies como CO, CO₂, H₂O, CH₂O e O₃, modificam o estado químico da atmosfera tanto pela geração destes produtos quanto pelas espécies que são consumidas, podendo dessa forma influenciar o clima da Terra direta ou indiretamente [SEINFELD & PANDIS, 1998] e [CICERONE & OREMLAND, 1988].

Embora a concentração dos chamados gases que contribuem para o efeito estufa seja baixa na atmosfera, tem-se observado um aumento nas últimas duas décadas. Apesar desse aumento estar principalmente relacionado à queima de combustíveis fósseis (sendo essa de longe sua maior contribuidora), a construção de reservatórios artificiais é alvo de especulações, pois o mesmo modifica o sistema atmosfera-biosfera com variações em escala local e regional tornando-se uma possível fonte de gás metano [DELMAS *et al.*, 2001] e [MATVIENKO *et al.*, 2000].

Devido ao conhecimento de que o aumento na concentração de gases de efeito estufa esteja hoje diretamente relacionado às causas antropogênicas, nos encontros internacionais de meio ambiente, com grande destaque ao Protocolo de Kioto firmado em 1997 no Japão, a comunidade internacional, com o Brasil fazendo parte, concordou em

monitorar e eventualmente controlar a emissão desses gases com a redução até 2012 de 5% nos níveis de concentração referentes ao ano de 1990 [BRUMFIEL & KNIGHT, 2003] sendo provável a futura restrição da queima de combustíveis fósseis com grandes conseqüências econômicas.

A atribuição justa das cotas de restrição dependerá do conhecimento e da dinâmica dos mesmos no funcionamento da biosfera, incluindo aí os ambientes aquáticos, em particular os reservatórios hidrelétricos, que no Brasil, somam aproximadamente 400, entre médios e grandes, gerando 95% da eletricidade utilizada. Esses reservatórios possuem um importante papel nessa variação visto que se enquadram no contexto da dinâmica do carbono.

Um exemplo da necessidade desse conhecimento foi o estudo realizado em dois reservatórios hidrelétricos do norte do Canadá, com grande área superficial, onde os resultados encontrados demonstraram que estes extensos corpos d'água não são fontes desprezíveis de CH₄ e CO₂ emitidos para atmosfera [DUCHEMIN *et al.*, 1995]. Ainda nesse raciocínio, alguns pesquisadores sugerem que os sistemas aquáticos continentais são fontes mais importantes de gás metano para atmosfera do que os sistemas marinhos [CICERONE & OREMLAND, 1988].

Nos ecossistemas aquáticos o carbono pode ser encontrado em sua maior parte na forma inorgânica (Equação 1), em equilíbrio com os produtos do ácido carbônico [BIANCHINI Jr., 1999], sendo por exemplo, a própria molécula da água um dos compostos que mais facilmente reage com o CO₂ logo que esse se difunde no meio aquoso [ESTEVES, 1998]:

Já em menor parte encontra-se o carbono na forma orgânica com uma pequena fração desta como constituinte da biota ou ainda em detritos particulados ou dissolvidos [WETZEL, 1993].

Em reservatórios de usinas hidrelétricas, logo após o seu enchimento, ocorre uma intensa queda da folhagem das árvores emersas e também da vegetação de pequeno porte, sendo este material encaminhado para a decomposição nas regiões de maior profundidade do reservatório (região anóxica/sedimento), enquanto que galhos e troncos mais grossos permanecem imunes ao ataque de microorganismos por conterem em sua composição lignina, uma substância polimérica altamente aromática de difícil degradação bioquímica interpenetrando a celulose [BAIRD, 2002].

Na decomposição dessa matéria orgânica depositada no fundo dos ambientes aquáticos tem origem o processo metanogênico. Portanto, esses ciclos nos solos de florestas são alterados pelo enchimento, tornando-se os reservatórios fontes de CH_4 e permanecendo fontes de CO_2 . O metano é o gás orgânico mais abundante na atmosfera terrestre [CICERONE & OREMLAND, 1988] com tempo de residência entre 8 e 12 anos [MANNE & RICHELIS, 2001] e [WAHLEN *et al.*, 1989].

Em estudos de balanço global foi verificado que a entrada líquida de carbono na atmosfera gira em torno de 10^6 toneladas por ano com uma contribuição de origem biogênica totalizando aproximadamente 80% [WAHLEN *et al.*, 1989].

A produção de metano biogênico ocorre através da matéria orgânica em decomposição em muitos ambientes anaeróbios, tais como: fundo de lagos e reservatórios, pântanos, áreas inundáveis, plantações de arroz, estações de tratamento de esgoto e chorume, etc. Em reservatórios, o sedimento é um compartimento importante dos ecossistemas aquáticos continentais. Nele existem duas camadas distintas, uma recente, com grande concentração de matéria orgânica, incluindo aí os compostos

carbônicos, e outra permanente, logo abaixo da biológica, com baixa concentração de matéria orgânica digerível, ou seja, um sistema anaeróbio onde poucos organismos além de bactérias se desenvolvem [ESTEVES, 1998].

A principal via anaeróbia de mineralização do carbono orgânico em sedimentos de reservatório é a metanogênese, que transforma os compostos dessa natureza em gás metano (CH_4), graças à capacidade que algumas bactérias metanogênicas têm em obter energia em ambientes estritamente anaeróbios através, da oxidação dos compostos orgânicos. Aliado a isso, a diversidade fisiológica também possibilita aceptores de elétrons a utilizarem grupos funcionais distintos de acordo com as condições de oxirredução do ambiente [BALLESTER, 1994]. Em ambiente anóxico, tal como em camadas recentes de sedimento aquático, a mineralização segue a rota metanogênica, produzindo os gases metano e carbônico (Figura 2), e no caso de ambiente óxico, a mineralização produz principalmente água e gás carbônico.

Figura 2: *Representação esquemática de etapas do metabolismo anaeróbico dos compostos orgânicos complexos com formação de CH₄.*

Essa rota metanogênica ocorre em duas etapas: na primeira um grupo heterogêneo de bactérias, umas anaeróbias facultativas e outras obrigatórias, denominadas produtoras de ácidos, convertem proteínas, glicídios, carboidratos, gorduras e ácidos graxos via hidrólise e fermentação. Na segunda etapa tem-se a conversão dos compostos orgânicos e álcoois através de reações de oxi-redução em CO₂ e CH₄ [WETZEL, 1993]. Essas bactérias metanogênicas são microorganismos estritamente anaeróbios, ou seja, vivem em compartimentos onde as condições são extremamente redutoras [CICERONE & OREMLAND, 1988].

A obtenção de energia ocorre com produção de metano através da fermentação do acetato e redução do dióxido de carbono. Numa primeira etapa a produção do ácido acético (Equação 2) como principal produto intermediário da fermentação dos compostos orgânicos complexos, com conversão em gás carbônico e metano ou ainda com a oxidação do acetato

a CO_2 e H_2O seguido de posterior redução do dióxido de carbono a metano utilizando-se o hidrogênio como acceptor de elétrons (Equação 3):

Em uma segunda etapa o dióxido de carbono atua como acceptor de hidrogênio (derivado de ácidos orgânicos), reduzindo-se a metano pela sua adição enzimática (Equação 4):

Quando a metanogênese é muito intensa, o gás metano produzido originalmente no sedimento recente segrega-se em bolhas devido a sua baixa solubilidade na água. Com o aumento em tamanho dessas bolhas no interior do sedimento, ocorre o seu rompimento, com liberação para atmosfera. Independentemente das bolhas, o CH_4 da camada intersticial do sedimento difunde-se em direção à interface água-atmosfera. No curso dessa migração, parte dele é oxidado por bactérias na região onde a concentração de O_2 é maior (sumidouro de CH_4), formando CO_2 , enquanto outra parte alcança a superfície e emana para atmosfera (Figura 3). Com isso, tem-se a modulação de perfis verticais de concentração de gás metano nas diferentes regiões da coluna d'água ocasionado pelo processo de oxidação, porém com pouca influência na emissão ou na composição das bolhas.

Diferentemente do metano, o gás carbônico produzido na mineralização dos compostos orgânicos do sedimento ou nas partículas de detritos em suspensão, dissolve-se em água devido a sua alta solubilidade,

não chegando a formar bolhas. Tem-se aí então a difusão em direção a seus sumidouros os quais podem ser dois: organismos fotossintéticos, que o consomem, ou a superfície da água, de onde ele pode emanar.

Nos ecossistemas tropicais, em contraste com o metano, a troca de gás carbônico na interface água-atmosfera pode produzir fluxo líquido tanto da água para a atmosfera como vice-versa. A direção do fluxo pode variar no decorrer de um mesmo dia dependendo da demanda da fotossíntese, a qual é regulada pela incidência de luz solar. Outro fator que também pode influenciar é a disponibilidade de gás carbônico alóctone.

Figura 3: Perfil de lago mostrando parte da degradação da matéria orgânica depositada no sedimento com conversão em CH_4 e CO_2 .

A difusão tanto para o gás metano quanto para o gás carbônico depende da altura da coluna d'água, da pressão hidrostática exercida sobre o sedimento e também da latitude geográfica, visto que essa influencia principalmente na temperatura do ambiente, no tipo de clima e,

conseqüentemente na espécie de vegetação e densidade de biomassa que eventualmente é alagada com o enchimento de um reservatório [MATVIENKO *et al.*, 2000], sem dizer na sua própria oxidação ou ainda nas advecções horizontais [DUCHEMIN *et al.*, 1995].

Na interface água-atmosfera ocorre, por exemplo, difusão de gás metano, no entanto medidas mostraram absorção líquida do CH₄ pela água em regiões temperadas [UTSUMI *et al.*, 1998] e [STRIEGL & MICHMERHUIZEN, 1998], enquanto em regiões tropicais foi observado somente fluxo líquido para atmosfera [MATVIENKO *et al.*, 2000] e [DOS SANTOS, 2000].

Na busca de informações sobre as mudanças globais na atmosfera, diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas nas últimas duas décadas por diferentes grupos de pesquisa em ecossistemas aquáticos, a fim de entender a dinâmica e quantificar os fluxos de gases de efeito estufa CH₄ e CO₂. Dentre essas, destacam-se:

- câmaras de troca difusiva (pequeno volume) para CH₄ e CO₂ na interface água-atmosfera, através de equilíbrio seguido de análise cromatográfica [MATVIENKO *et al.*, 2000];

- câmaras estáticas (grande volume) para CH₄ e CO₂ na interface água-atmosfera, seguido de análise cromatográfica [HUTTUNEM *et al.*, 2002], [ST. LOUIS *et al.*, 2000], [DUCHEMIN *et al.*, 1995] [STRIEGL *et al.*, 1998] e [GALY-LACAUX *et al.*, 1997];

- determinação de emissão de fluxo CH₄ e CO₂ utilizando-se de dois métodos e comparando-os: câmaras estáticas [DUCHEMIN *et al.*, 1999] e camada limite água-atmosfera (Boundary Layer Equation-BLE) [LISS & SLATER, 1974];

- medição de fluxo contínuo de CO₂ utilizando-se o modelo da equação da camada limite água-atmosfera (Thin Boundary Layer-TBL) [SELLERS *et*

al., 1995] com medidas de concentração de gás dissolvido na água, imediatamente acima dela e velocidade do vento;

-amostragem de gases CH_4 e CO_2 para determinação de taxa de ebulição por funis coletores de bolhas do sedimento [MATVIENKO *et al.*, 2000] e [HUTTUNEM *et al.*, 2002 e 2001].

No presente projeto de pesquisa, forte ênfase e interesse são dados ao aprimoramento de novas técnicas de medição e quantificação de gases provenientes de ecossistemas aquáticos. Por feliz coincidência, o início das atividades do programa de monitoramento ambiental coordenado pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) culminou com a aquisição de sensor de estado sólido comercial para determinação de concentração de gás metano dissolvido em água, possibilitando a sua aplicação experimental.

A contribuição com a utilização do equipamento nesse projeto e o levantamento de novas informações pode complementar nesse sentido às técnicas já existentes, e também estudadas nesse trabalho e pelos grupos de pesquisa do CRHEA-EESC/ USP e COPPE/ UFRJ, tais como câmaras de troca difusiva de pequeno volume na interface água-atmosfera e amostragem de gases por funis coletores de bolhas [MATVIENKO *et al.*, 2000], fornecendo subsídios para um melhor entendimento através de determinações experimentais de perfis verticais de gás metano na coluna d'água desde a interface água-atmosfera passando pelas regiões mais profundas até a interface água-sedimento, onde essas informações são escassas ou mesmo inexistentes.

2.OBJETIVO

Este projeto de pesquisa teve como objetivo principal analisar as formas de carbono gasoso (CH_4 e CO_2) dissolvidos em água de reservatório, com grande ênfase em medidas de gás metano, através da utilização de sensor de estado sólido comercial, a fim de estabelecer perfis de concentração na coluna d'água. Para tal, alguns objetivos específicos foram estabelecidos:

- Calibração de sensor CH_4 em laboratório mediante amostras gasosas de metano com concentrações previamente conhecidas em três diferentes temperaturas, para elaboração de equação representativa de leituras em ppmv (partes por milhão em volume);
- Verificação e comparação de resultados experimentais obtidos pelo sensor CH_4 em sítios estudados em reservatórios com métodos tradicionais encontrados em literatura;
- Avaliação de desempenho em perfis verticais, onde as concentrações podem variar consideravelmente;
- Estabelecimento de metodologia que permita a aplicação e a contribuição de novas informações no estudo da emissão de gases de efeito estufa em reservatórios hidrelétricos.

3.ÁREAS DE ESTUDO

Este trabalho foi desenvolvido em diferentes reservatórios hidrelétricos, tendo sido apoiado pela Eletrobrás e Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) através do programa nacional de monitoramento ambiental, em cooperação com a COPPE/UFRJ, onde parte das determinações experimentais relatadas foi compartilhada por pesquisadores de ambas instituições (CRHEA-EESC/USP e COPPE/UFRJ). A escolha destes reservatórios, exceto a represa do Lobo, deu-se em conjunto com a ANEEL, tendo em vista o interesse desta no método de medidas do sensor de estado sólido comercial para gás metano, aliado à verificação em diferentes ambientes de métodos já existentes para determinação de concentração de gases dissolvidos em água. Essas determinações totalizaram nove campanhas experimentais nos reservatórios de Xingó, Miranda, Ribeirão das Lages e Represa do Lobo, sendo distribuídas entre os anos de 2001 a 2003, compreendendo, assim, séries temporais nos diferentes períodos de chuva e de seca, como segue descrito abaixo na Tabela 1.

Tabela 1: *Período de campanha das coletas aos reservatórios estudados*

UHE	Período
Miranda	01/10/01-05/10/01
Xingó	25/02/02-29/02/02
Xingó	01/04/02-05/04/02
Miranda	12/08/02-16/08/02
Xingó	16/09/02-20/09/02

Tabela 1: *Período de campanha das coletas aos reservatórios estudados*

UHE	Período
Represa do Lobo	21/11/02
Ribeirão das Lages	17/02/03-21/02/03
Represa do Lobo	07/03/03
Ribeirão das Lages	28/07/03-01/08/03

Na Figura 4 pode-se observar a localização geográfica no território brasileiro dos reservatórios pesquisados.

Figura 4: *Mapa de localização geográfica dos reservatórios estudados*
(fonte: home page EMBRAPA).

3.1 Usina Hidrelétrica de Miranda (UHE-Miranda)

A usina hidrelétrica de Miranda pertence à Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG), estando situada na região do triângulo mineiro, próximo aos municípios de Araguari/ MG e Uberlândia/ MG com coordenadas geográficas $18^{\circ} 54'S$ de latitude e $48^{\circ} 02'W$ de longitude. Sua obra foi iniciada no ano 1990 com o fechamento das comportas da barragem e o enchimento da represa no ano de 1997, contando com três unidades geradoras de energia. Tem como seu principal tributário o rio Araguari e sua bacia enquadra-se como de chuva tropical. Apresenta duas fases climatológicas predominantes, com estação seca entre os meses de junho a agosto e a estação chuvosa entre dezembro e março. A área do reservatório inundou a vegetação de Cerrado, Cerradão (Figuras 5 e 6).

Figura 5: *Vista parcial sítio Braço das Palmeiras com parte da vegetação de cerrado afogada.*

Figura 6: *Vista aérea da barragem e de parte do reservatório da UHE-Miranda (fonte: home page CEMIG).*

Na Tabela 2 são fornecidas as principais informações técnicas do reservatório da UHE-Miranda:

Tabela 2: *Informações técnicas do reservatório*

Área de superfície	50,6 km ²
Altitude média	705 m
Comprimento máximo	55 km
Capacidade instalada	408 MW
Densidade de potência	7,7 W/ m ²
Profundidade máxima	60 m
Profundidade média	22 m
Volume	1120x10 ⁶ m ³

No mapa da Figura 7 destacam-se os sítios de amostragem do reservatório da UHE-Miranda.

Figura 7: *Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: comunicação pessoal ANNEL).*

3.2 Usina Hidrelétrica de Xingó (UHE-Xingó)

A usina hidrelétrica de Xingó pertence à Companhia Hidrelétrica do São Francisco (CHESF) que controla a geração de energia no rio São Francisco. Está situado no baixo curso da bacia do São Francisco entre os estados de Alagoas e Sergipe, próximo aos municípios de Piranhas/ AL e Canindé do São Francisco/ SE, com coordenadas geográficas $9^{\circ} 36'S$ de latitude e $37^{\circ} 48'W$ de longitude. Está encravado em um grande *canyon* do São Francisco e trabalha praticamente a fio d'água, ou seja, com vazões teoricamente iguais de entrada e saída. O clima da região é seco e quente, sendo o trimestre mais chuvoso entre os meses maio-junho e o mais seco entre setembro-novembro. Tem a caatinga como vegetação predominante, onde em alguns braços laterais pode-se observar as áreas inundadas dessa vegetação (Figuras 8 e 9). O funcionamento da UHE-Xingó iniciou-se em 1994. Seu principal afluente é o rio São Francisco.

Figura 8: *Vista parcial sítio Uruçu com parte da vegetação de caatinga afogada.*

Figura 9: *Vista aérea da barragem e de parte do reservatório da UHE-Xingó (fonte: home page CHESF).*

Na Tabela 3 são fornecidas as principais informações técnicas do reservatório da UHE-Xingó:

Tabela 3: *Informações técnicas do reservatório*

Área de superfície	60 km ²
Altitude média	130 m
Comprimento máximo	60 km
Capacidade instalada	3000 MW
Densidade de potência	50 W/ m ²
Profundidade máxima	140 m
Profundidade média	63 m
Volume	3800x10 ⁶ m ³

No mapa da Figura 10 destacam-se os sítios de amostragem do reservatório da UHE-Xingó.

Figura 10: *Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: comunicação pessoal ANEEL).*

3.3 Usina Hidrelétrica de Ribeirão das Lages (UHE-Ribeirão das Lages)

A usina hidrelétrica de Ribeirão das Lages pertence à companhia LIGHT Serviços de Eletricidade S.A., estando situada no estado do Rio de Janeiro entre os municípios de Pirai e Rio Claro, com coordenadas geográficas $22^{\circ} 42'S$ de latitude e $43^{\circ} 53'W$ de longitude.

A primeira barragem levantada nesse reservatório data de 1908. As águas do reservatório provêm de afluência natural do Ribeirão das Lages e da adução das águas do rio Pirai através de túnel. Além da geração de energia elétrica, o mesmo contribui para o abastecimento da cidade do Rio de Janeiro. Essa adução é feita através da Usina de Fontes, passando a água por etapa de tratamento antes de sua entrada na rede de distribuição. Apresenta em seu entorno várias formações e fragmentos de mata atlântica. O clima é tropical de altitude com inverno marcado por acentuada diminuição da temperatura média do ar nos meses de junho a agosto. Destaca-se como maior reservatório de água doce do estado do Rio de Janeiro (Figura 11).

Figura 11: *Vista aérea da barragem e de parte do reservatório da UHE-Ribeirão das Lages (fonte: home page LIGHT).*

Na Tabela 4 são fornecidas as principais informações técnicas do reservatório da UHE-Ribeirão das Lages:

Tabela 4: *Informações técnicas do reservatório*

Área de superfície	30 km ²
Altitude média	410 m
Comprimento máximo	20 km
Capacidade Instalada	132 MW
Densidade de potência	4,4 W/ m ²
Profundidade máxima	40 m
Profundidade média	15 m
Volume	450x10 ⁶ m ³

No mapa da Figura 12 destacam-se os sítios de amostragens do reservatório da UHE-Ribeirão das Lages.

Figura 12: *Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: comunicação pessoal LIGHT).*

3.4 Represa do Lobo

A represa do Lobo foi o reservatório base da pesquisa, onde se encontra, em uma de suas margens o Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA-EESC/ USP) (Figura 13). Está localizada na região central do estado de São Paulo, entre os municípios de Itirapina e Brotas, com coordenadas geográficas $22^{\circ} 10'S$ de latitude e $47^{\circ} 54'W$ de longitude. Teve sua construção realizada em 1939 para a produção de energia elétrica através do represamento do ribeirão do Lobo, rio Itaqueri e córrego das Perdizes. A vegetação predominante nessa região é o cerrado, com mata galeria em áreas de solos úmidos. O clima é caracterizado com períodos secos entre os meses de maio-outubro e úmido de novembro-março. O tempo médio de residência da água no reservatório é de aproximadamente 20 dias.

Figura 13: *Vista aérea da represa do Lobo.*

Na Tabela 5 são fornecidas as principais informações técnicas da Represa do Lobo:

Tabela 5: *Informações técnicas da represa*

Área de superfície	6,8 km ²
Altitude média	705 m
Comprimento máximo	8 km
Capacidade instalada	~ 30 MW
Densidade de potência	~ 4,4 W/ m ²
Profundidade máxima	12 m
Profundidade média	3 m
Volume	22x10 ⁶ m ³

No mapa da Figura 14 destacam-se os dois sítios de amostragem da Represa do Lobo.

Figura 14: *Mapa de localização dos sítios de amostragem (fonte: CRHEA-USP).*

4.MATERIAIS E MÉTODOS

Dentre os propósitos das campanhas, um deles foi testar o método de medidas do sensor de gás metano, equipamento esse adquirido pela ANEEL, aliado à determinação de taxas de liberação gasosa através de câmaras de difusão, funis de captura de bolhas liberadas espontaneamente para os gases metano e dióxido de carbono e variáveis físicas e químicas em reservatórios hidroelétricos brasileiros. A seguir tem-se um relato das técnicas e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

4.1 O Sensor de Gás Metano

O sensor de gás metano comercial fabricado pela ASD Sensortechnik GmbH consiste de um cilindro confeccionado em aço inoxidável, com 50 mm de diâmetro e 160 mm de comprimento, sendo utilizado suspenso por cabo coaxial (50 metros de comprimento) na posição vertical dentro da água, fornecendo concentração de gás metano dissolvido em água. Na base do cilindro (Figura 15) há uma membrana que permite a passagem de gás metano dissolvido na água, mas exclui a água de sua cavidade interna. Acima dessa membrana, encontra-se alojado o detector de metano (Figura 16) constituído por um semicondutor cuja superfície, ao adsorver o gás, varia sua resistência interna, fornecendo um sinal relacionado à concentração do gás. Essa adsorção sobre o semicondutor é reversível, ou seja, quando o sensor é levado a ambiente com menor concentração de gás, tem-se a difusão através da membrana no sentido oposto da cavidade, portanto, para água. Com a diminuição da pressão parcial do gás na cavidade ocorre a desorção desse gás na superfície do semicondutor.

Figura 15: *Vista frontal do sensor com a membrana.*

Figura 16: *Representação explodida do sensor de gás metano (fonte: www.capsun.com).*

A aquisição do equipamento sensor de gás metano se deu junto ao nosso grupo no final do ano de 2000. As primeiras medições ocorreram na represa do Lobo em março de 2001 com os dados de concentração de gás metano dissolvido em água (μmolL^{-1}) e temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$) coletados em computador portátil através de programa computacional específico desenvolvido pelo fabricante. Esse modo de operação não se mostrou conveniente, mesmo fornecendo diretamente as medidas de interesse, pois geralmente o tempo de coleta em um determinado sítio escolhido ultrapassava o tempo de autonomia da bateria do computador portátil, o que durava aproximadamente 1 hora, forçando-nos a levar a campo um gerador de tensão 115 Volts movido à gasolina. Descartamos esse arranjo experimental devido a pouca praticidade (liberação de gás e intenso barulho).

Uma segunda opção fornecida pelo fabricante, foi à aquisição de informações em saída de dados analógica, utilizando-se somente de bateria de automóvel 12 Volts, com dados do sensor adquiridos em dois multímetros digitais tensão VDC correspondente um à concentração de gás CH_4 dissolvido em água U_{CH_4} (V) e outro à temperatura U_T (V), e posteriormente convertidos em concentração de gás em (μmolL^{-1}) através de Equação 5:

$$C = \exp \left\{ 1,754 \ln \left[(2,072 - 1,185 U_T) \times \left(\frac{1}{U_{\text{CH}_4}} - \frac{1}{1,371 + 9,004 \exp \left(-\frac{U_T}{0,433} \right)} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

O sensor de estado sólido possui um detector de gás metano localizado em uma cavidade interna logo atrás de uma membrana permeável ao gás, mas não a água (Figura 15). O gás metano dissolvido na

água se difunde através da membrana estabelecendo, na cavidade, a pressão parcial de CH_4 correspondente à sua concentração. Dependendo da pressão parcial do gás, tem-se a geração dos sinais de saída U_{CH_4} (V) e U_T (V), lidos em multímetro como uma relação inversa a essa pressão parcial do gás. Como essa pressão parcial é função de três variáveis (concentração, temperatura e salinidade), considerando-se nesse caso somente as duas primeiras, não se deve esperar que a Equação 1 forneça concentração de gás metano dissolvido na água (μmolL^{-1}), mas apenas a pressão parcial, parâmetro ao qual o detector de metano é sensível. Uma vez determinada essa pressão parcial, pode-se obter a concentração a partir de equação empírica relacionando-se a fração molar do gás CH_4 dissolvido na água em equilíbrio com a pressão parcial gasosa e com a temperatura (T) (explicação mais detalhada no item 4.1.2).

Ainda segundo afirmação do fabricante do sensor, essa equação era válida somente para temperatura na água até $T = 20^\circ\text{C}$, sendo que as temperaturas observadas nos trabalhos em reservatório foram na maioria das vezes na faixa entre $T = 22^\circ\text{C}$ e 35°C . Isso causou impedimento experimental na utilização da mesma, pois dentro do termo exponencial ocorre um logaritmo natural ($\ln$) em cujo argumento consta como fator a diferença $(2,072 - 1,185U_T)$. Por exemplo, para um valor experimental de $U_T = 1,75$ (V) correspondente aproximadamente a $T = 19^\circ\text{C}$ essa diferença se anulava e sendo esse um fator, conseqüentemente a parte da equação que este fator multiplica. Qualquer que fosse o valor da leitura U_{CH_4} (V) a equação produziria resultado nulo para a concentração (C). Diante desses impedimentos experimentais fomos levados à realização de calibração do aparelho seguido de desenvolvimento de nova equação adequada para a faixa de temperatura observada experimentalmente.

4.1.2 Cálculo de Conversão de Pressão Parcial para Fração Molar de um Gás Dissolvido em Água

Em equilíbrio, a pressão parcial P de um gás dissolvido em água é igual à pressão parcial desse gás na atmosfera com a qual a água está em contato através da sua superfície. Uma maneira de relacionar esse equilíbrio é através de equação empírica (Equação 6) da solubilidade da fração molar (x) de gases dissolvidos em água para uma pressão parcial de 101,3 kPa como função da temperatura (T) em (K), por exemplo (SANDLER, 1989).

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C(\ln T) + DT \quad (6)$$

onde as constantes para o gás metano dissolvido em água doce são:

$$A = -416,159$$

$$B = 15.557,563$$

$$C = 65,255$$

$$D = -0,062$$

sendo válido para temperatura entre 275 e 328 K.

No equilíbrio, a pressão parcial que um gás dissolvido em água exerce sobre a atmosfera é igual à pressão parcial deste gás contido na atmosfera. Por exemplo, foi medido em sítio de estudo com câmaras de equilíbrio de 150 mL de volume (essas câmaras foram utilizadas nas campanhas realizadas neste trabalho, e seu volume é considerado desprezível se comparado com o volume de um reservatório hidrelétrico), uma concentração final de CH_4 igual a 1,96 ppm, de uma pressão atmosfera de 99 kPa (obtida em barômetro digital). Para uma temperatura da água igual 24°C (obtida em termômetro analógico) ou 297K, calculou-se através

da Equação 6 a fração molar (x) igual a $2,379 \times 10^{-5}$ que corresponde ao CH_4 dissolvido na água em equilíbrio com uma pressão parcial de 101,3 kPa. Sendo que existe um determinado número de moles y de CH_4 por litro de água de solução, sua fração molar é:

$$x = \frac{y}{(z + y)} \quad (7)$$

onde y: número de moles de CH_4 ,

z: número de moles de H_2O em 1 litro ($z = 1000\text{g} / 18\text{g} = 55,6$),

e considerando que o número de moles y de CH_4 no denominador da Equação 7 é desprezível quando comparado ao número de moles da água, teremos a Equação 8:

$$x = \frac{y}{55,6} \quad (8)$$

finalmente ajustando-se a fração molar (x) acima para a pressão parcial de CH_4 no sítio de amostragem, que foi de 1,96 ppm da pressão atmosférica total ali reinante medida em barômetro igual a 99 kPa, obtém-se a concentração C de gás metano dissolvido em água (Equação 9), dada aqui como molaridade:

$$C = 2,379 \times 10^{-5} \times 55,6 \times 1,96 \times 10^{-6} \times \frac{99}{101,3} \quad (9)$$

$$C = 0,0025 \mu\text{M}$$

4.1.3 Descrição do Arranjo e do Procedimento Experimental Utilizado nas Calibrações do Sensor de Gás Metano

O desenvolvimento de uma equação vinculando pressão parcial às leituras de U_{CH_4} e U_T (V) foi realizado com a calibração do sensor CH_4 . Para tal, foi construído e montado um arranjo experimental constituído de um tanque de “PVC” para termostatização da água com 130 mm de diâmetro e 400 mm de altura, onde em seu interior se encontrava uma câmara de calibração cilíndrica de ferro galvanizado com 80 mm de diâmetro e 120 mm de comprimento, tendo uma de suas extremidades aberta, possuindo vedação feita por anel de viton (o-ring) entre a parede da câmara e o cilindro do sensor, e a outra fechada com tampa rosqueável.

Na parte superior da câmara de calibração, logo abaixo da tampa rosqueável, encontrava-se um septo de silicone para injeção do gás metano e do outro lado, um duto para manômetro. No interior da câmara, dispôs-se o sensor verticalmente (Figura 17) porém, com membrana apontada para cima, posição essa inversa à usada nas medições em campo. Esse artifício foi utilizado para que a membrana ficasse submersa em água e ao mesmo tempo com um volume livre (headspace) de metano na pressão parcial desejada. O conjunto câmara de calibração-sensor também foi disposto na posição vertical no tanque de termostatização por um suporte circular vazado.

Uma vez montado o arranjo experimental, iniciava-se o experimento no instante em que a temperatura da água do tanque de termostatização atingisse o valor desejado, o que era controlado por termômetro (tanto para seu aquecimento quanto para resfriamento), injetando-se na câmara de calibração aproximadamente 100 mL de mistura de gás metano (previamente preparado e de concentração determinada em análise cromatográfica) por meio de seringa através do septo de silicone. O

conjunto câmara de calibração-sensor permanecia submerso em água dentro do tanque de termostatização durante a aquisição dos dados.

Figura 17: *Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado na calibração do sensor CH_4 .*

Após a injeção do gás na câmara de calibração, anotava-se de minuto em minuto os valores U_{CH_4} (V) e U_T (V) lidos em multímetro até a estabilização, o que durava aproximadamente 20 minutos. Considerava-se atingido o equilíbrio quando a variação das últimas duas medidas fosse menor ou igual a 10 mV. Obtinha-se dessa forma, os valores de tensão U_{CH_4} (V) e U_T (V) para diferentes concentrações experimentais de gás metano dissolvido em água (C) em (ppm) em função de temperaturas distintas.

4.1.4 Produção de Gás Metano Utilizado nas Calibrações do Sensor CH₄

O gás metano foi produzido para a utilização nas calibrações do sensor de CH₄. Partindo-se de massas iguais (10 gramas) de acetato de sódio (CH₃COONa) e hidróxido de sódio (NaOH) (Equação 10), em tubo reator provido de tubo flexível de transferência fazia-se a mistura dos sais seguidos de aquecimento em aquecedor elétrico (Figura 18).

A reação iniciava-se em T= 270⁰C com vigoroso desprendimento de gás metano. Desprezava-se o gás gerado durante os primeiros minutos da reação para que fosse purgado todo o ar contido no tubo reator e no duto de escoamento de gás, e em seguida recolhia-se o gás metano em gasômetros previamente preenchidos com água. Uma vez preenchido o volume do gasômetro pelo gás metano era possível usá-lo no preparo das diluições. Para se retirar o gás metano do gasômetro, puncionava-se a extremidade do septo de silicone utilizando-se de seringa graduada. Analisando o gás produzido, determinava-se sua pureza o que normalmente era melhor que 98%, sendo a impureza ar. O padrão assim produzido era diluído para o uso nas calibrações.

Figura 18: *Desenho do esquema de montagem experimental utilizado na produção de gás metano.*

4.1.5 Primeira Calibração do Sensor CH₄

Com o objetivo de representar matematicamente o comportamento da variação da concentração de gás CH₄ dissolvido em água (C) (ppm) em função de leituras de tensão UCH₄(V) e U_T (V), estipularam-se inicialmente diferentes concentrações e temperaturas experimentais simulando uma possível faixa de trabalho encontrada em reservatório. Partindo-se de que a concentração (C) pudesse ser representada por um polinômio de terceira ordem em UCH₄ (V) e segunda ordem em U_T (V) (Equação 11), gerou-se um sistema matricial de 12 equações:

$$C = [a_0 + a_1 UCH_4 + a_2 (UCH_4)^2 + a_3 (UCH_4)^3] \times [b_0 + b_1 U_T + b_2 (U_T)^2] \quad (11)$$

onde C representava a concentração de gás metano dissolvido em água (ppm);

a₀, a₁, a₂, a₃, b₀, b₁, b₂ coeficientes dos polinômios;

UCH₄ (V) a tensão lida em multímetro correspondente à concentração do gás;

U_T (V) a tensão lida em multímetro correspondente à temperatura da água.

Através das concentrações conhecidas de gás metano injetado na câmara de calibração e obtendo-se os respectivos valores experimentais de UCH₄ (V) e U_T (V) (Tabela 6), montou-se o sistema matricial, resolvendo-o em programa computacional MATLAB R12 que forneceu os coeficientes do polinômio da Equação 11.

Tabela 6: *Valores experimentais de U_{CH_4} (V) e U_T (V) obtidos na primeira calibração do sensor CH_4 a partir de concentração de gás metano previamente preparada*

T ($^{\circ}$ C)	C (ppm)	ln C	U_{CH_4} (V)	U_T (V)
24	125	4,828	1,972	1,90
	240	5,481	1,899	1,87
	605	6,405	1,774	1,90
	2040	7,621	1,600	1,89
	6300	8,748	1,331	1,94
	22500	10,021	1,127	1,84
	71100	11,172	0,892	1,90
36	265	5,580	1,398	2,34
	600	6,397	1,296	2,33
	1875	7,536	1,154	2,31
	6300	8,748	1,003	2,34
	24500	10,106	0,870	2,32
	76860	11,250	0,838	2,37

O ajuste realizado pelo programa computacional calculou os valores desses coeficientes para uma faixa de concentração entre 240 a 76860 ppm. Porém, fora dessa faixa de estudo a equação não reproduziu os valores medidos, mostrando-se insatisfatória. Por exemplo, para as tensões U_{CH_4} (V) e U_T (V) que correspondiam à concentração de $C = 125$ ppm (Tabela 6) determinada por cromatografia, quando substituída na Equação 6 forneceu um valor de $C = -831 \times 10^2$ ppm. Uma possível explicação para essa enorme divergência entre os valores experimental e teórico pode ser atribuído pela escolha da ordem do polinômio que não abrangeu suficiente informação para a convergência dos resultados ou ainda por um conhecimento limitado

das ferramentas de ajuste do programa computacional. Foi então descartado o método do polinômio em contrapartida ao método fenomenológico, considerando-se a adsorção do gás metano sobre o semicondutor de estado sólido. Com isso, decidiu-se por estudar o comportamento do sensor em função de variações da concentração de gás metano em três diferentes temperaturas, utilizando-se o mesmo arranjo e procedimento experimental (Figura 17), porém aplicando-se uma nova representação matemática. Essa ampliação na faixa de temperatura com $T = 14^{\circ}\text{C}$ possibilitou incorporar ao método fenomenológico um melhor entendimento do seu funcionamento com mais informações para sua descrição.

Conhecendo-se os valores previamente estabelecidos de concentração de gás metano introduzido na câmara de calibração para as temperaturas $T = 24^{\circ}\text{C}$ e $T = 36^{\circ}\text{C}$ (Tabela 6) e incluindo-se $T = 14^{\circ}\text{C}$, obteve-se os valores experimentais de U_{CH_4} (V) e U_T (V) nessa temperatura (Tabela 7) gerando-se gráficos de concentração experimental $\ln C$ (ppm) versus tensão U_{CH_4} (V) nas três diferentes temperaturas (Figura 19).

Tabela 7: *Valores experimentais de U_{CH_4} (V) e U_T (V) obtidos na primeira calibração do sensor CH_4 a partir de concentração de gás metano previamente preparada*

$T (^{\circ}\text{C})$	C (ppm)	$\ln C$	U_{CH_4} (V)	U_T (V)
14	220	5,394	2,634	1,42
	620	6,430	2,454	1,43
	1870	7,534	2,196	1,42
	6590	8,793	1,883	1,42
	29630	10,297	1,448	1,43
	79940	11,289	1,149	1,43

Figura 19: *Gráfico de calibração para as três diferentes temperaturas com dados extraídos das Tabelas 6 e 7.*

Uma observação no comportamento do gráfico da Figura 19 evidenciou a influência da temperatura na concentração C (ppm) sendo nítida a tendência de crescimento na leitura da variável U_{CH_4} (V) com a diminuição da concentração C (ppm) da amostra estudada e um decrescimento de U_{CH_4} (V) com o aumento da temperatura U_T (V). Um possível esboço gráfico desse comportamento para as três temperaturas é mostrado na Figura 20:

Figura 20: Curva de tendência das calibrações nas três diferentes temperaturas estudadas.

Isso nos levou a realização de uma representação matemática que pudesse descrever tal observação para obtenção da equação de determinação da concentração de gás metano dissolvido em água. Partindo-se inicialmente de uma função sigmóide (Equação 12):

$$y = \exp\left(\frac{-K}{x}\right) \quad (12)$$

e considerando-se algumas modificações, transformou-se o valor original de x para $-y$ ($x \rightarrow -y$) e o valor de y para x ($y \rightarrow x$) (Equação 13) representando uma rotação de 90° no plano das coordenadas xy :

$$x = \exp\left(\frac{-K}{-y}\right) \quad (13)$$

Dessa forma, obteve-se a mesma função sigmóide que continuou localizada na origem do plano das coordenadas xy (Figura 21).

Figura 21: *Função sigmóide original (esquerda) e função invertida de sinal seguida de rotação de 90° .*

Posteriormente, substituiu-se x por $x-v$ ($x \rightarrow x-v$) e y por $y-y_{\max}$ ($y \rightarrow y-y_{\max}$) (Equação 14):

$$x - v = K_1 \exp\left(\frac{K_2}{y - y_{\max}}\right) \quad (14)$$

o que resultou em uma sigmóide com coordenadas localizadas fora da origem (Figura 22):

Figura 22: Gráfico da função sigmóide substituída localizada na origem (esquerda) e deslocada fora da sua origem (direita).

Pode-se observar nessa passagem a introdução do parâmetro K_1 na Equação 14, que foi feito para ajustar a amplitude da sigmóide. A incógnita $y_{\max}$ representa o máximo valor de concentração C (ppm), enquanto V o mínimo valor da leitura de UCH_4 (V). Assim, fazendo-se as substituições finais de y por $\ln C$ ($y \rightarrow \ln C$), $y_{\max}$ por $\ln C_{\max}$ ($y_m \rightarrow \ln C_{\max}$) e x por UCH_4 ($x \rightarrow UCH_4$) obteve-se a Equação 15:

$$\ln(UCH_4 - V) = \ln K_1 + \left(\frac{K_2}{\ln C - \ln C_{\max}} \right) \quad (15)$$

Com a finalidade de determinar as incógnitas K_1 e K_2 (Equação 15), isolou-se K_2 (Equação 16) e utilizando-se valores de tensão UCH_4 (V) e C (ppm) (Tabelas 6 e 7) e fazendo-se de valores iniciais para a incógnita K_1 (“chutes”) com $V = 0,810$ (V) e $C_{\max} = 10^6$ (ppm) obteve-se valores de K_2

para cada concentração experimental C (ppm) nas três diferentes temperaturas (Tabela 8).

$$K_2 = \ln\left(\frac{UCH_4 - V}{K_1}\right) \times \ln\left(\frac{C}{C_{\max}}\right) \quad (16)$$

Tabela 8: *Valores obtidos para a incógnita K_2 nas diferentes concentrações experimentais a partir de K_1 com $\overline{U_T}$ e $\overline{K_2}$ sendo as médias de U_T (V) e K_2 respectivamente*

T ($^{\circ}$C)	C (ppm)	UCH₄ (V)	U_T (V)	p/ K₁= 3,781; K₂
14	220	2,634	1,42	6,139
	620	2,454	1,43	6,151
	1870	2,196	1,42	6,304
	6590	1,883	1,42	6,325
	29630	1,448	1,43	6,262
	79940	1,149	1,43	6,093
			$\overline{U_T}=1,425$	$\overline{K_2}=6,212; s=1,560$
24	125	1,972	1,90	10,604
	240	1,899	1,87	10,375
	605	1,774	1,90	10,127
	2040	1,600	1,89*	9,699*
	6300	1,331	1,94	10,043
	22500	1,127	1,84*	9,405*
	71100	0,892	1,90	10,128
			$\overline{U_T}=1,902$	$\overline{K_2}=10,255; s=2,254$

Tabela 8: Valores obtidos para a incógnita K_2 nas diferentes concentrações experimentais a partir de K_1 com $\overline{U_T}$ e $\overline{K_2}$ sendo as médias de U_T (V) e K_2 respectivamente

T (°C)	C (ppm)	U _{CH₄} (V)	U _T (V)	p/ $K_1=3,781$; K_2
36	265	1,398	2,34	15,327
	600	1,296	2,33	15,220
	1875	1,154	2,31	15,052
	6300	1,003	2,34	15,075
	24500	0,870	2,32	15,368
	76860	0,838	2,37*	12,587*
			$\overline{U_T}=2,328$	$\overline{K_2}=15,208$; s=0,941

*valores não utilizados para obtenção da média

Através de otimização do desvio padrão (s) para os valores de K_2 , encontrou-se finalmente o valor para a incógnita K_1 o qual convergiu nas três temperaturas estudadas em 3,781. Essa foi uma coincidência notável da constante K_1 ser a mesma para as três temperaturas. De fato (posteriormente a quinta campanha), utilizando-se o sensor CH₄ na determinação de perfis, inclusive na vizinhança do sedimento anóxico, suas propriedades se alteraram e a constante K_1 passou também a ser função da temperatura.

Em uma otimização adicional, o valor da incógnita V que era de 0,810 passou a ser 0,829. Como foi observado experimentalmente pelo gráfico da Figura 19 a dependência da incógnita K_2 com a temperatura, decidiu-se fazer um tratamento analítico partindo-se da média dos valores de K_2 ($\overline{K_2}$) e U_T (V) ($\overline{U_T}$) obtido em cada diferente temperatura (Tabela 8) e utilizando-se de um polinômio de segunda ordem com três equações

em três incógnitas. Determinaram-se os coeficientes do polinômio da incógnita K_2 em função da tensão U_T (V) (Equação 17), dependência essa observada experimentalmente nas três diferentes temperaturas ($T = 14, 24$ e 36°C).

$$K_2 = 3,590 - 3,133U_T + 3,489(U_T)^2 \quad (17)$$

Finalmente obteve-se a Equação 18 de representação do comportamento experimental do sensor CH_4 , que foi utilizada nas campanhas das UHE-Xingó e UHE-Miranda para determinação da concentração de gás metano dissolvido em água:

$$C = \exp \left[13,816 + \left(\frac{3,590 - 3,133U_T + 3,489(U_T)^2}{\ln \left(\frac{UCH_4 - 0,829}{3,781} \right)} \right) \right] \quad (18)$$

onde C = concentração de gás metano dissolvido em água (C) em (ppm);

13,816 corresponde ao $\ln$ da concentração máxima de CH_4 (C_{max}) (pressão parcial 10^6 ppm CH_4);

UCH_4 (V) e U_T (V) as tensões experimentais lidas em multímetro.

Assim, através dos valores experimentais de tensão UCH_4 (V) e U_T (V) e utilizando-se a Equação 18, obteve-se as concentrações de gás metano dissolvido em água $C_{\text{teórico}}$ (ppm) (Tabela 9).

Tabela 9: Leituras de tensão U_{CH_4} (V) e U_T (V) convertidas em concentração de gás metano ($C_{teórico}$) em três diferentes temperaturas

T (0C)	U_{CH_4} (V)	U_T (V)	C_{exp} (ppm)	$C_{teórico}$ (ppm)
14	2,634	1,42	220	236
	2,454	1,43	620	615
	2,196	1,42	1870	2310
	1,883	1,42	6590	7950
	1,448	1,43	29630	31740
	1,149	1,43	79940	79801
24	1,972	1,90	125	193
	1,899	1,87	240	383
	1,774	1,90	605	624
	1,600	1,89	2040	1710
	1,331	1,94	6300	5140
	1,127	1,84	22500	22531
	0,892	1,90	71100	82204
36	1,398	2,34	265	300
	1,296	2,33	600	688
	1,154	2,31	1875	2243
	1,003	2,34	6300	6808
	0,870	2,32	24500	35534
	0,838	2,37	76860	73614

É interessante observar que os valores obtidos nessa primeira calibração forneceram uma ótima concordância entre as concentrações C_{exp} (método cromatográfico) e $C_{teórico}$ (Equação 18), com exceção do valor teórico $C = 35534$ ppm em $T = 36^0C$ que variou aproximadamente 45% da

concentração experimental, enquanto que os demais não ultrapassaram 14% de diferença. A seguir são mostrados os gráficos gerados a partir desses valores experimentais e teóricos de calibração (Figuras 23, 24 e 25).

Figura 23: Curva de calibração experimental-teórico para $T = 14^{\circ}C$.

Figura 24: Curva de calibração experimental-teórico para $T = 24^{\circ}C$.

Figura 25: Curva de calibração experimental-teórico para $T = 36^{\circ}C$.

Tendo-se chegado empiricamente à equação de representação do sensor comercial e obtidos diversos perfis de concentração de CH_4 dissolvido em água em reservatórios, observou-se em monitoramento de rotina realizado em laboratório entre a terceira e quarta campanha, que o sensor comercial apresentou alteração em seu comportamento quanto à variável U_{CH_4} (menor valor de tensão U_{CH_4} (V)).

A necessidade de ajuste foi resolvida a partir de observações experimentais em reservatório tomando-se medidas de tensão V em diferentes sítios de estudo da UHE-Xingó com o sensor tocando o fundo do lago (sedimento), medidas essas que convergiram para o valor de 0,600 (V) substituindo-se 0,829 (V) na Equação 18 obtendo-se a Equação 19. Uma possível explicação para essa variação foi a reação com compostos gasosos sulfurados também encontrados no sedimento, “envenenando-o”, o que pode ter modificado as suas características originais.

$$C = \exp \left[13,816 + \left(\frac{3,590 - 3,133U_T + 3,489(U_T)^2}{\ln \left(\frac{UCH_4 - 0,600}{3,781} \right)} \right) \right] \quad (19)$$

4.1.6 Segunda Calibração do Sensor CH₄

A segunda calibração do sensor CH₄ foi uma tentativa de adequar o sensor às condições experimentais, uma vez que em campanha realizada à represa do Lobo na data de 21/11/02, observaram-se leituras de tensão UCH₄ (V) que substituídas nas Equações 18 ou 19 forneciam concentrações incorretas. Utilizou-se o mesmo arranjo experimental (Figura 17) descrito na primeira calibração, em três diferentes temperaturas variando-se a concentração de gás CH₄ injetado na câmara de calibração obtendo-se dessa forma valores experimentais de tensão UCH₄ (V) e U_T (V) (Tabela 10).

Tabela 10: *Valores experimentais de UCH₄ (V) e U_T (V) obtidos na segunda calibração a partir de concentrações de gás metano previamente preparadas*

T (°C)	C (ppm)	ln C	UCH ₄ (V)	U _T (V)
14	1,97	0,678	5,705	1,43
	123	4,812	5,689	1,41
	922	6,827	5,685	1,44
	10904	9,297	5,075	1,43
	67745	11,124	4,401	1,42
24	1,83	0,604	4,842	1,86
	62	4,127	4,687	1,85
	1160	7,056	4,372	1,84
	7238	8,887	3,521	1,86
	87312	11,377	2,116	1,90

Tabela 10: *Valores experimentais de UCH_4 (V) e U_T (V) obtidos na segunda calibração a partir de concentrações de gás metano previamente preparadas*

T ($^{\circ}$ C)	C (ppm)	ln C	UCH_4 (V)	U_T (V)
34	1,99	0,688	4,020	2,28
	13	2,565	4,140	2,28
	1644	7,405	3,925	2,29
	10130	9,223	2,842	2,30
	65805	11,095	2,083	2,28
	158000	11,970	1,504	2,26

Esses valores experimentais de tensão UCH_4 (V) registrados nessa segunda calibração confirmaram o que se havia observado na represa do Lobo, ou seja, uma considerável variação na escala de leitura de tensão UCH_4 (V), podendo isso estar relacionado com uma não completa desorção de moléculas de CH_4 pelo detector semicondutor de estado sólido, fato esse que já poderia ter ocorrido anteriormente ou ainda uma alteração no tempo de vida útil do semicondutor resultando numa mudança em suas propriedades físicas e químicas. Assim, partindo-se de valores experimentais de tensão UCH_4 (V) e U_T (V) nas três diferentes temperaturas de estudo ($T=14$, 24 e 34° C), geraram-se gráficos de concentração experimental ln C (ppm) versus tensão UCH_4 (V) (Figura 26), sendo possível verificar mesmo tendo ocorrido a variação na escala de tensão UCH_4 (V), o comportamento semelhante demonstrado na primeira calibração, com a tendência de crescimento na leitura da variável UCH_4 (V) com a diminuição da concentração C (ppm) para todas as três temperaturas e vice-versa.

Figura 26: Gráfico de calibração nas três diferentes temperaturas com dados extraídos da Tabela 10.

Seguindo essa confirmação e partindo-se inicialmente da função sigmóide (Equação 12), realizaram-se as várias transformações matemáticas, chegando-se a Equação 15 com a finalidade de determinar as incógnitas K_1 e K_2 . Para isso, isolou-se K_2 e utilizando-se valores de tensão U_{CH_4} (V) e concentração C (ppm) (Tabela 10) e valendo-se de valores iniciais para a incógnita K_1 (“chutes”) tendo $V = 0,790$ (V) e $C_{\text{máx}} = 10^6$ (ppm), obteve-se valores de K_2 (Equação 16) para cada concentração experimental C (ppm) nas três diferentes temperaturas (Tabela 11).

$$y = \exp\left(\frac{-K}{x}\right) \quad (12)$$

$$\ln(U_{CH_4} - V) = \ln K_1 + \left(\frac{K_2}{\ln C - \ln C_{\text{máx}}} \right) \quad (15)$$

$$K_2 = \ln\left(\frac{UCH_4 - V}{K_1}\right) \times \ln\left(\frac{C}{C_{\max}}\right) \quad (16)$$

Tabela 11: Valores obtidos para a incógnita K_2 nas diferentes concentrações experimentais a partir de K_1 com $\overline{U_T}$ e $\overline{K_2}$ sendo as médias de U_T (V) e K_2 respectivamente

T (°C)	C (ppm)	UCH ₄ (V)	U _T (V)	p/ K ₁ = 5,551 K ₂
14	1,97	5,705	1,43	1,599
	123	5,689	1,41	1,125
	922	5,685	1,44	0,879
	10904	5,075	1,43	1,170
	67745	4,401	1,42	1,158
			$\overline{U_T}=1,426$	$\overline{K_2}=1,186$; s=21,889
				p/ K ₁ = 5,331 K ₂
24	1,83	4,842	1,86	3,624
	62	4,687	1,85	3,036
	1160	4,372	1,84	2,688
	7238	3,521	1,86	3,297
	87312	2,116	1,90	3,393
			$\overline{U_T}=1,862$	$\overline{K_2}=3,208$; s=11,187

Tabela 11: Valores obtidos para a incógnita K_2 nas diferentes concentrações experimentais a partir de K_1 com $\overline{U_T}$ e $\overline{K_2}$ sendo as médias de U_T (V) e K_2 respectivamente

T (°C)	C (ppm)	U _{CH₄} (V)	U _T (V)	p/ $K_1= 4,423$ K_2
34	1,99	4,020	2,28	4,123
	13	4,140	2,28	3,126
	1644	3,925	2,29	2,207
	10130	2,842	2,30	3,527
	65805	2,083	2,28	3,347
	158000	1,504	2,26	3,365
			$\overline{U_T}=2,282$	$\overline{K_2}=3,283$; s=19,088

É possível observar nessa segunda calibração (Tabela 11) diferentemente da primeira, que a incógnita K_1 apresentou-se com diferentes valores nas três temperaturas estudadas. Essa divergência, aliada à deriva apresentada pelo sensor comercial, levou-nos a constatar que K_1 passou a depender da temperatura, fazendo-nos expressar essa dependência através de polinômio de segundo grau em função da tensão U_T (V) também para a incógnita K_1 já que na primeira calibração esse tratamento foi somente utilizado para K_2 . Com os valores de K_1 e a média dos valores de U_T (V) ($\overline{U_T}$) obtido em cada diferente temperatura (Tabela 11) e utilizando-se da Equação 20, determinou-se os coeficientes do polinômio para essa incógnita em função da tensão U_T (V):

$$K_1 = 1,150 + 5,840U_T - 1,930(U_T)^2 \quad (20)$$

O mesmo tratamento analítico foi considerado para a incógnita K_2 , utilizando-se da média dos valores de K_2 ($\overline{K_2}$) e U_T (V) ($\overline{U_T}$) nas três diferentes temperaturas (Tabela 11) através do mesmo polinômio de segunda ordem, obtendo-se a Equação 21:

$$K_2 = -19,205 + 21,708U_T - 5,194(U_T)^2 \quad (21)$$

Com a determinação das incógnitas K_1 e K_2 em função da tensão U_T (V), obteve-se nessa segunda calibração a Equação 22 de representação do comportamento do sensor CH_4 , utilizada nos perfis de metano obtidos nas campanhas da UHE-Ribeirão das Lages e Represa do Lobo:

$$C = \exp \left[13,816 - \left(\frac{19,205 - 21,708U_T + 5,194(U_T)^2}{\ln \left(\frac{UCH_4 - 0,790}{1,150 + 5,840U_T - 1,930(U_T)^2} \right)} \right) \right] \quad (22)$$

onde C = concentração de gás metano dissolvido em água (C) (ppm);

13,816 corresponde ao $\ln$ da concentração máxima de CH_4 (C_{max}) (pressão parcial 10^6 ppm CH_4);

UCH_4 (V) e U_T (V) as tensões experimentais lidas em multímetro.

Assim, através dos valores experimentais de tensão UCH_4 (V) e U_T (V) e utilizando-se a Equação 22, obteveram-se as concentrações de gás metano dissolvido em água $C_{teórico}$ (ppm) (Tabela 12).

Tabela 12: Leituras de tensão U_{CH_4} (V) e U_T (V) convertidas em concentrações de gás metano ($C_{teórico}$) em três diferentes temperaturas

T ($^{\circ}$ C)	U_{CH_4} (V)	U_T (V)	C_{exp} (ppm)	$C_{teórico}$ (ppm)
14	5,705	1,43	1,97	48
	5,689	1,41	123	172
	5,685	1,44	922	40
	5,075	1,43	10904	9220
	4,401	1,42	67745	69443
24	4,842	1,86	1,83	9
	4,687	1,85	62	44
	4,372	1,84	1160	403
	3,521	1,86	7238	8380
	2,116	1,90	87312	92471
36	4,020	2,28	1,99	31
	4,140	2,28	13	8
	3,925	2,29	1644	66
	2,842	2,30	10130	13678
	2,083	2,28	65805	69318
	1,504	2,26	158000	163929

Os valores obtidos nessa segunda calibração não apresentaram nenhuma concordância para a faixa de baixas concentrações estudadas entre a C_{exp} (método cromatográfico) e $C_{teórico}$ (Equação 22), enquanto que para a faixa intermediária e alta, observou-se pequenas variações porém com predominância de uma boa concordância. Essa verificação foi importante para confirmar a suspeita da possível mudança nas propriedades físicas e químicas do sensor comercial tendo como consequência a grande

discordância para as baixas concentrações. A seguir são mostrados os gráficos gerados a partir desses valores experimentais e teóricos de calibração (Figuras 27, 28 e 29).

Figura 27: Curva de calibração experimental-teórico para $T = 14^{\circ}C$.

Figura 28: Curva de calibração experimental-teórico para $T = 24^{\circ}C$.

Figura 29: *Curva de calibração experimental-teórico para $T = 34^{\circ}C$.*

4.2 Câmaras de Difusão

Uma parcela significativa dos gases gerados em reservatórios não se segrega em bolhas, mas fica dissolvido na água e quando chega à superfície por difusão pode ser emitido por emanção. Essa emanção dos gases CH_4 e CO_2 foi determinada através de um conjunto composto por três câmaras de difusão (Figuras 30 e 31) as quais não permite a entrada de gases em forma de bolha devido ao fundo circular da extremidade inferior, que mesmo estando aberto durante o experimento protege a câmara de possíveis bolhas providas do sedimento, além de atuar como um sistema de contrapeso para as câmaras permanecerem submersas durante a troca difusiva.

No sítio de estudo escolhido, desligava-se o motor do barco para a completa dissipação dos gases liberados pela sua combustão uma vez que esses podiam contaminar o experimento, e ancorava-o. Utilizando-se de uma bomba manual cilíndrica, provida de pistão, aspirava-se um volume de ar de aproximadamente 600 mL a cerca de três centímetros da interface água-atmosfera onde uma amostra inicial chamada de 1C0 (com o número 1 representando o primeiro experimento da campanha e 0 o tempo nulo de equilíbrio) era imediatamente transferida a um gasômetro para posterior análise cromatográfica. Iniciava-se a transferência de ar da bomba para cada câmara nos diferentes tempos com intervalo de um minuto entre eles (primeiramente $T = 12, 6$ e 3 minutos), onde através de um tubo flexível de transferência ligado à bomba e à câmara simultaneamente, essa já submersa e completamente preenchida com água, injetava-se 150 mL de volume de ar provocando com isso a expulsão do mesmo volume de água do seu interior. O tempo da equilíbrio era então iniciado com a válvula da câmara fechada e o tubo flexível de transferência desconectado. Com isso, a câmara difusiva amarrada à bóia de sustentação passava a flutuar

livremente a 30 centímetros da superfície d'água (a bóia garantia essa uniformidade), preso no barco pela extremidade oposta da corda.

Figura 30: *Vista aérea lateral do conjunto de câmaras de equilíbrio (centro), e detalhe câmara-bóia flutuando (direita).*

Figura 31: *Desenho esquemático da câmara de difusão.*

Decorrido o tempo de três minutos da câmara (1C3), dava-se início ao procedimento de recolhimento da amostra de ar da câmara, fechando-a ainda em baixo d'água e conectando à válvula o tubo flexível de plástico e esse por sua vez ao tubo de transferência (inoxidável) do gasômetro. Assim, abria-se a válvula da câmara de difusão e pressionando-se o seu fundo cilíndrico para cima, expulsava a amostra de ar da câmara para o gasômetro. Simultaneamente, o pistão do gasômetro, com auxílio manual do extrator e da pressão nele exercida, deslizava pela parede de vidro da ampola gasométrica até o seu preenchimento total (aproximadamente 30 mL) pela amostra gasosa, sendo então a válvula do gasômetro fechada ao seu final e esse tampado.

A Figura 32 ilustra os detalhes da ampola gasométrica para transporte das amostras gasosas utilizadas no experimento. Esse procedimento era realizado posteriormente para as amostras 1C6 ($t = 6$

minutos) e 1C12 ($t = 12$ minutos), onde uma vez as amostras armazenadas, essas estavam prontas para serem transportadas para o laboratório e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa, o que nos permitia quantificar as taxas de trocas gasosas entre a água e a atmosfera. Uma observação importante é que ao utilizar porções do mesmo ar da bomba em todas as três equilibrações, assegura-se que os três experimentos da câmara de difusão tivessem a mesma concentração em seu tempo inicial. Caso não se procedesse dessa forma, a determinação das constantes ficaria incerta.

Figura 32: *Ampola gasométrica para armazenamento e transporte de amostras gasosas com acessórios de utilização.*

No experimento das câmaras de difusão, cria-se no interior da mesma uma simulação do que ocorre na interface água-atmosfera, ou seja, a variação da concentração inicial dos gases CH_4 e CO_2 através da sua absorção ou emissão. Para quantificar a medida desses gases nas câmaras, foram realizadas as análises cromatográficas em processo de separação de gases utilizando-se um cromatógrafo modelo U-13. Através do cromatograma calculava-se a concentração dos gases CH_4 e CO_2 (ppm)

presentes em cada amostra, e a taxa de troca gasosa T (ppm min^{-1}), que pode ser entendida como a taxa de crescimento ou decrescimento da concentração do gás no interior da câmara. Com a taxa de troca gasosa, chega-se ao fluxo de carbono Q ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) na forma de gás trocado entre a interface água-atmosfera. Assim, para chegarmos à taxa de troca gasosa (T) e conseqüentemente ao fluxo de carbono (Q), é necessário uma descrição do tratamento analítico, que foi utilizado nesse trabalho.

4.2.1 Tratamento Analítico para Obtenção da Taxa (T) de Variação Temporal da Concentração y

Considerando-se a situação experimental em que uma câmara confina um volume fixo de ar sobre a superfície da água, de modo que os gases dissolvidos na água emanem da água enriquecendo esse volume de ar, para se estabelecer a dependência temporal da concentração y de algum gás, nesse caso o CH₄, no volume confinado de ar fez-se a hipótese de que a taxa de emissão (dy/dt) na interface água-atmosfera seja proporcional à diferença das pressões parciais do gás metano na água (C) e no volume confinado (y). Então a variação temporal (dy/dt) da concentração na câmara será também proporcional a essa diferença entre a concentração de gás na superfície da água (C) e a concentração de gás y (ppm) no interior da câmara de difusão:

$$\frac{dy}{dt} = k(C - y) \quad (23)$$

onde k é a constante de proporcionalidade.

Se o volume da câmara for suficientemente pequeno em relação ao volume da represa, então a concentração (C) não é afetada pelas pequenas quantidades de gás metano que emanam do reservatório para entrar na câmara. Neste caso, a concentração (C) pode ser considerada constante.

A Equação 23 é uma equação diferencial linear de primeira ordem, tendo a solução geral (Equação 24):

$$y(t) = C + Ae^{-kt} \quad (24)$$

com A sendo a constante arbitrária de integração;
e k a constante de proporcionalidade.

Pode-se estabelecer dessa forma a taxa de variação temporal da concentração y , através da determinação das incógnitas C , A e k que descrevem as condições físicas do ar e da água, partindo-se dos dados experimentais de concentração fornecidos via cromatografia (y_i), equilibradas durante $t= 0, 3$ e 6 minutos respectivamente:

$$y_0, t= 0; \quad y_3, t= 3 \quad \text{e} \quad y_6, t= 6$$

Usando esses três pares de valores de $y(t)$ e substituindo-os na Equação 24 teremos um sistema de três equações em três incógnitas, sendo possível sua resolução. Porém, na prática foi verificado que os resultados obtidos nos experimentos de difusão incluem uma flutuação aleatória, relativamente pequena mas suficiente para perturbar essa resolução algébrica. Assim, é feita uma equilibração adicional com $t= 12$ minutos, tendo-se portanto, quatro equações que são resolvidas por ajuste estatístico para se obter as incógnitas.

Uma vez determinadas as incógnitas C , A e k , pôde-se encontrar a taxa de variação temporal (dy/dt). A derivada dessa variação temporal da concentração de gás metano na câmara (dy/dt) é uma medida da taxa instantânea da emanção do gás metano dissolvido na água do reservatório para o volume de ar confinado na câmara.

Como se pode observar a partir da Equação 25, essa emanção decresce exponencialmente com o tempo, pois o volume de ar confinado se satura de gás metano com o passar do tempo. Mas, se (dy/dt) for calculado para o instante quando $t= 0$ (Equação 26) esse efeito de saturação não terá ainda se manifestado. Em outras palavras, no instante $t= 0$ a emanção de gás metano será aquela que prevalecia antes da instalação da câmara:

$$y(t) = C + Ae^{-kt} \quad (24)$$

$$\frac{dy}{dt} = -Ake^{-kt} \quad (25)$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = -Ak \quad (26)$$

Uma vez determinado a variação temporal $T(\text{ppm min}^{-1}) = (dy/dt)$ ou $T = -Ak$, pode-se determinar o fluxo difusivo $Q (\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1})$ (Equação 27) que prevalece no primeiro instante da instalação da câmara:

$$Q = \frac{T[\text{ppm min}^{-1}] \times 10^{-6} [\text{ppm}^{-1}] \times V_{ar} [\text{mL}] \times f [\text{min d}^{-1}] \times MM [\text{mgmmol}^{-1}]}{A_{cam} [\text{m}^2] \times V_{molar} [\text{mLmmol}^{-1}]} \quad (27)$$

onde T é a taxa de variação temporal (ppm min^{-1});

V_{ar} o volume de ar introduzido na câmara (150 mL);

f o fator de conversão (1440 min d^{-1});

MM a massa molecular (mg mmol^{-1}) do gás em estudo sendo 44 mg mmol^{-1} para o CO_2 e 16 mg mmol^{-1} para o CH_4 ;

A_{cam} a área da interface água-atmosfera da câmara ($51 \times 10^{-4} \text{ m}^2$);

e V_{molar} o volume molar (mL mmol^{-1}) do gás, no dia da análise, determinado a partir da Lei dos Gases $PV=nRT$, sendo P obtida em barômetro digital.

4.3 Funis de Captura de Bolhas

O gás metano é gerado quase que exclusivamente no sedimento anóxico. Fração muito pequena é produzido no interior anóxico de partículas de detritos no processo de sua sedimentação. Esse gás metano gerado no sedimento é expelido molecularmente pelas bactérias para a água podendo atingir níveis de supersaturação, quando ocorre a segregação em bolhas. Essas bolhas se desprendem periodicamente do sedimento subindo à superfície, vindo a competir com o escape difusivo do gás metano que migra na direção da superfície.

É comum a fração do metano liberada por ebulição ser ligeiramente maior do que a que difunde e consegue alcançar a superfície. Mas, grande parte desse gás metano que se difunde pela coluna d'água, é oxidado quando passa pela zona óxica, podendo variar entre 70 a 99% da sua concentração próxima ao sedimento [SIDALGIS-GALLI *et al.*, 2004].

Neste trabalho, os funis de captura de bolhas foram utilizados nas coletas do gás liberado espontaneamente do sedimento que não se dissolveu em água mas segregou-se em bolhas, possibilitando a quantificação do transporte ebulitivo. O gás metano, sendo pouco solúvel em água, excede facilmente o seu ponto de saturação, segregando-se nessas bolhas que periodicamente ascendem à superfície liberando CH₄.

Esses funis “invertidos” (Figura 33) são confeccionados em lona e sustentados por armação de aço zincado. Cada funil cobre uma área de 0,38 m² e seu vértice possui um frasco graduado de coleta de gás conectado por sistema de rosca.

No experimento, geralmente é utilizado um conjunto de quatro a cinco funis para cada sítio de estudo, com espaçamento de dois metros entre eles. Esses são então submersos aproximadamente a meio metro da superfície da água por poitas, com os frascos graduados preenchidos com

água e conectados ao vértice do funil, sendo flutuados por bóias de sustentação que lhe garantem a posição vertical e também sinalização (Figura 34). A água contida no frasco é gradativamente deslocada pelas bolhas ascendentes capturadas resultando em acúmulo de gás no frasco graduado de coleta, em um período de amostragem de aproximadamente 24 horas. Quando terminado esse período de amostragem, os frascos ainda embaixo d'água são retirados do vértice dos funis, fechados e medido seu volume, sendo essa amostra levada ao laboratório para análise cromatográfica.

Figura 33: *Conjunto de funis de captura de bolhas em experimento no reservatório.*

Figura 34: Perfil de desenho esquemático de funil de captura de bolhas.

Para as análises em laboratório, utilizou-se cromatógrafo para gases modelo U-13. Através do cromatograma, calculava-se a concentração dos gases CH_4 e CO_2 (ppm) presentes em cada amostra e a partir daí o fluxo ebulitivo Q ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de carbono liberado na forma de bolha, utilizando-se a Equação 28:

$$Q = \frac{V_{\text{bolhas}} [\text{mL}] \times f_{\text{gas}} \times MM [\text{mgmmol}^{-1}] \times 24 [\text{hd}^{-1}]}{A_{\text{funil}} [\text{m}^2] \times V_{\text{molar}} [\text{mLmmol}^{-1}] \times t [\text{h}]} \quad (28)$$

onde V_{bolhas} é o volume acumulado no frasco coletor graduado (mL);
 f_{gas} a fração do gás de interesse contido no volume acumulado no frasco coletor graduado (mL de gás por mL de amostra);

MM a massa molecular (mg mmol^{-1}) do gás em estudo sendo 44 mg mmol^{-1} para o CO_2 e 16 mg mmol^{-1} para o CH_4 ;

A_{funil} a área do funil ($0,38 \text{ m}^2$);

V_{molar} o volume ocupado (ml mmol^{-1}) pelo gás no dia da análise, a partir da Lei dos Gases $PV=nRT$, sendo P obtida em barômetro digital; e t o tempo correspondente ao experimento em campo (h).

As estações de amostragem para colocação dos funis de captura de bolhas foram escolhidas em campo de acordo com a profundidade e a distância entre os sítios. Paralelamente a instalação dos funis, realizava-se no mesmo sítio de estudo, perfil de sensor de gás metano, medida de câmaras de difusão bem como velocidade do vento e temperatura do ar e água.

4.4 Caracterização das Variáveis Físicas e Químicas

Algumas variáveis físicas e químicas foram monitoradas e analisadas fornecendo informações importantes sobre o ecossistema, onde se utilizou uma sonda multiparâmetro Horiba modelo U-10.

4.4.1 Oxigênio Dissolvido

Os níveis de O_2 dissolvido indicam a capacidade de um sistema aquático em manter a vida aquática. A concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água é um bom indicador de decomposição da biomassa e conseqüente geração de gases de efeito estufa, principalmente em reservatórios recentemente inundados, pois esta variável química está relacionada ao processo de respiração/fotossíntese e decomposição da matéria orgânica.

4.4.2 pH

O potencial hidrogeniônico de uma solução define seu caráter ácido, básico ou neutro. Por exemplo, o CO_2 dissolvido em águas naturais de maneira geral apresenta-se combinado com outros compostos como por metais alcalinos terrosos, gerando o ácido carbônico, íons hidrogênio e bicarbonatos. A ocorrência de valores muito baixos de pH pode ser conseqüência de altas concentrações de ácidos orgânicos dissolvidos na água provenientes da decomposição metanogênica, enquanto que valores altos poderiam indicar intensa fotossíntese que consome CO_2 liberando os contra-íons alcalinos.

4.4.3 Temperatura

A temperatura da água é um fator que influencia a grande maioria dos processos físicos, químicos e biológicos assim como os processos de solubilidade dos gases dissolvidos. Uma elevada temperatura faz diminuir a solubilidade dos gases na água, por exemplo o oxigênio dissolvido, além de aumentar a taxa de transferência desses para atmosfera. Influencia diretamente também no processo de respiração dos organismos vivos na coluna d'água como outros processos de oxidação das bactérias sobre a matéria orgânica via decomposição, onde a elevada temperatura acelera a velocidade de reação. Deve-se ressaltar ainda que as variações de temperatura são partes do regime climático normal onde os sistemas aquáticos apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificações verticais.

4.4.4 Condutividade Elétrica

Condutividade elétrica é a propriedade da água em conduzir corrente elétrica através da atividade iônica. Quanto maior for a quantidade de minerais dissolvidos na água, maior será o seu valor. Está associada à água pela dependência com a temperatura e também com a presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em cátions e ânions. Fornece informações sobre a concentração de nutrientes, o que auxilia no entendimento dos processos de geração de gases.

4.5 Determinação em Laboratório da Concentração dos Gases CH₄ e CO₂ pela Técnica de Cromatografia Gasosa

Para determinação da concentração dos gases CH₄ e CO₂ coletados através das câmaras de difusão e funis de captura de bolhas e também nas duas calibrações do sensor CH₄, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa.

Nessa técnica, a amostra injetada na coluna estacionária do cromatógrafo e a separação das substâncias existentes na amostra estão ligadas a fatores internos do aparelho como: velocidade do gás de arraste, tipo da fase estacionária e temperatura na coluna.

Cada substância contida na amostra possui diferente afinidade à fase estacionária, e avança na coluna com velocidade diferente. Assim, chega à saída em tempo diferente das demais. Na saída da coluna existe um detector capaz de determinar a presença de substâncias diferentes do gás de arraste. Esse gás de arraste, que pode ser os gases hélio, argônio ou nitrogênio tem como propriedades: não reagir com as substâncias da amostra e também com a coluna.

Nesse trabalho, utilizou-se um cromatógrafo comercial para gases Modelo U-13 equipado com um detector de ionização de chama para análise do CH₄ e um detector de condutividade térmica para análise do CO₂, e duas colunas: um de tamis molecular 5A e outra de polímero poroso (Heyesep D ou Porapac Q). A coluna de tamis molecular é usada para determinar ar contido em padrões concentrados de CH₄ e CO₂ e estabelecer seu grau de pureza para fins de preparação dos padrões diluídos.

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados experimentais do estudo de gases de efeito estufa nos reservatórios de Miranda (CEMIG), Xingó (CHESF), Ribeirão das Lages (LIGHT) e Represa do Lobo.

É relatado o primeiro estudo realizado com sensor de estado sólido comercial na determinação de perfis de concentração de CH_4 dissolvido em água. Também foram realizados estudos utilizando-se câmaras de difusão e funis de captura de bolhas para CH_4 e CO_2 e variáveis físicas e químicas. Totalizaram-se nove campanhas de amostragem aos reservatórios entre os anos de 2001 e 2003, sendo duas na UHE-Miranda, três na UHE-Xingó, duas na UHE-Ribeirão das Lages e duas na Represa do Lobo.

Para se avaliar a emissão de gás metano em cada um dos reservatórios estudados, elegeu-se o procedimento por amostragens em diversos sítios com as medidas seguidas por uma rotina bem estabelecida, com as campanhas ocorrendo quando possível em intervalos temporais de seis meses em distintas estações sazonais.

É importante salientar que devido a flutuações ocorridas no sensor de estado sólido comercial entre as campanhas, as leituras experimentais de tensão U_{CH_4} (V) e U_T (V) foram convertidas em concentração de gás metano (C) (ppm) utilizando-se equações obtidas a partir de diferentes calibrações que são reapresentadas abaixo, sendo discriminado na Tabela 13 o período e a respectiva equação para cada campanha:

$$C = \exp \left[13,816 + \left(\frac{3,590 - 3,133U_T + 3,489(U_T)^2}{\ln \left(\frac{U_{\text{CH}_4} - 0,829}{3,781} \right)} \right) \right] \quad (18)$$

$$C = \exp \left[13,816 + \left(\frac{3,590 - 3,133U_T + 3,489(U_T)^2}{\ln \left(\frac{UCH_4 - 0,600}{3,781} \right)} \right) \right] \quad (19)$$

$$C = \exp \left[13,816 - \left(\frac{19,205 - 21,708U_T + 5,194(U_T)^2}{\ln \left(\frac{UCH_4 - 0,790}{1,150 + 5,840U_T - 1,930(U_T)^2} \right)} \right) \right] \quad (22)$$

Tabela 13: *Descrição da equação utilizada na conversão das leituras experimentais de UCH_4 (V) e U_T (V) em concentração (C) (ppm) nas campanhas as UHE's*

UHE	Campanha	Período	Equação
Miranda	1 ^a	01 a 05/10/01	18
Xingó	1 ^a	25/02 a 01/03/02	18
Xingó	2 ^a	01 a 05/04/02	18
Miranda	2 ^a	12 a 16/08/02	19
Xingó	3 ^a	16 a 20/09/02	19
Lobo	1 ^a	21/11/02	22
Ribeirão das Lages	1 ^a	17 a 21/02/03	22
Lobo	2 ^a	07/03/03	22
Ribeirão das Lages	2 ^a	28/07 a 01/08/03	22

Na Tabela 14 estão relacionados os sítios de amostragem estudados nos reservatórios das UHE's.

Tabela 14: *Sítios de amostragem com respectivas coordenadas geográficas*

UHE	Sítio	Coordenadas Geográficas
Xingó	rio Curituba	9 ⁰ 36'39''S 37 ⁰ 52'54''W
	Carrancas	9 ⁰ 36'57''S 37 ⁰ 48'45''W
	Paliteiro rio São Francisco	9 ⁰ 36'40''S 37 ⁰ 48'34''W
	Cachoeira do Lamarão	9 ⁰ 32'02''S 37 ⁰ 56'49''W
	Olho D'água	9 ⁰ 31'57''S 37 ⁰ 54'59''W
	Uruçu	9 ⁰ 33'32''S 37 ⁰ 50'18''W
	Xingozinho	9 ⁰ 32'18''S 38 ⁰ 01'12''W
	Ilha do seu Hermes 1	9 ⁰ 35'56''S 37 ⁰ 49'45''W
	Ilha do seu Hermes 2	9 ⁰ 35'55''S 37 ⁰ 49'45''W
	À deriva	9 ⁰ 35'49''S 37 ⁰ 49'51''W
	1,6 km da IH	9 ⁰ 35'21''S 37 ⁰ 50'29''W
Miranda	rio Comprido	18 ⁰ 53'51''S 47 ⁰ 59'41''W
	Braço das Palmeiras	18 ⁰ 56'59''S 47 ⁰ 59'52''W
	riacho rio Claro	19 ⁰ 06'37''S 47 ⁰ 50'54''W
	Praia Barragem	18 ⁰ 57'04''S 48 ⁰ 01'18''W
Ribeirão das Lages	Candinho	22 ⁰ 42'18''S 43 ⁰ 53'20''W
	Ilha do Algodão	22 ⁰ 43'50''S 43 ⁰ 54'49''W
	Goiabeira	22 ⁰ 43'17''S 43 ⁰ 54'18''W
	Maria Ferreira	22 ⁰ 47'58''S 43 ⁰ 55'31''W
Represa do Lobo	Perdizes	22 ⁰ 10'57''S 47 ⁰ 53'49''W
	Barragem	22 ⁰ 10'15''S 47 ⁰ 54'15''W

5.1 UHE-Miranda

5.1.1 Os Efeitos do Vento e da Radiação em Corpos d'água

Na ausência de vento se pode esperar um perfil estável, no tempo como mostra a Figura 35:

Figura 35: Perfil idealizado de concentração de gás metano dissolvido em água em função da profundidade.

Nesse perfil idealizado existe uma estabilidade térmica quando a superfície da água recebe radiação solar. Geralmente, a superfície da água permanece alguns graus mais quente que o fundo do reservatório e isso estabiliza o corpo da água contra a convecção. Durante a noite, a superfície da água se esfria e introduz uma tendência a convecção da camada superficial. Foi observado pelo nosso grupo em campanhas realizadas a noite, decréscimos de $3^{\circ}C$ de temperatura, o que é insuficiente para causar instabilidade térmica.

Na situação de perfil idealizado onde a convecção da água é ausente, a concentração de gás metano dissolvido em função da profundidade pode ser deduzida a partir das seguintes características:

-a principal fonte de gás metano é o sedimento anóxico, por exemplo a uma profundidade de 15 metros. A camada de água nessa região também é anóxica ou com concentração de oxigênio dissolvido menor que $0,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$;

-na profundidade entre 6 e 8 metros, se encontra o limite inferior da camada eufótica, com concentração de oxigênio dissolvido tipicamente entre $1 \text{ e } 2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$;

-a intensidade de luz é mais presente entre a superfície da água e a profundidade de 6 metros, fazendo com que as algas do fitoplâncton liberem oxigênio no processo de fotossíntese resultando em um possível aumento da concentração desse gás na camada superficial da água que é tipicamente de $10 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, podendo tornar-se supersaturada em oxigênio dissolvido.

Ainda nessa situação de perfil idealizado, o gás metano gerado no sedimento difunde-se através da coluna d'água impelido pelo seu gradiente de concentração. Se não houvesse sumidouros desse gás metano nesse percurso difusivo, o perfil de concentração deveria variar linearmente entre a máxima concentração no sedimento (10^6 ppm) e a concentração no ar (aproximadamente 2 ppm). Mas existe aí um sumidouro oxidativo intercalando esse sistema, onde a presença de oxigênio desde o limite da camada eufótica até a superfície d'água permite que as bactérias do fitoplâncton oxidem esse gás metano em seu caminho difusivo em direção a superfície (Equação 29):

Assim, esse sumidouro diminui a concentração do gás metano dissolvido na água fazendo com que o perfil deixe de ser linear para se mostrar com “quebra”. Perfis desse tipo foram comuns nas medidas realizadas nos

reservatórios pesquisados e podem ser observados, por exemplo, nas Figuras 36 (direita), 46, 50 (esquerda) e 54. A proporção de gás metano oxidado nesse percurso pode variar entre 70 e 99% da sua concentração próxima ao sedimento [SIDALGIS-GALLI *et al.*, 2004].

Por outro lado, se houver por exemplo forte convecção impelida pelo vento, uma situação extrema seria a perfeita homogeneização da coluna d'água resultando numa concentração essencialmente uniforme na extensão do perfil, isto é, a mesma concentração em todas profundidades. Essa situação é aproximada nos perfis das Figuras 53 (esquerda), 55 (esquerda) e 57 (esquerda).

Entre esses dois extremos de perfil certamente podem haver outros, onde a convecção é pouco intensa e atinge a camada superficial não muito profunda, por exemplo, na Figura 48 (esquerda), com a convecção limitada aos 10 metros superiores da coluna d'água, levando água da superfície para aquela profundidade e vice-versa. Já nos perfis que se apresentam com efeitos de pequena convecção, a limitação acontece a uma faixa de profundidade de aproximadamente 10 metros (Figura 37 (esquerda)).

5.1.2 Perfis de Sensor CH₄ e Câmaras de Difusão

Nas determinações de perfis de sensor CH₄ realizadas em quatro sítios de amostragem, pode-se observar elevadas concentrações (C) de gás metano dissolvido em água com destaque para os sítios rio Comprido, Braço das Palmeiras e riacho rio Claro (1ª campanha) (Tabela 15). Com o aumento da profundidade em direção ao sedimento, somente no sítio Braço das Palmeiras (2ª campanha) (Tabela 16) ocorreram valores crescentes de concentração (C) desde próximo a superfície até a interface água-sedimento. Nos demais sítios verificaram-se valores crescentes alternando com decrescentes.

Estimativas da emissão de fluxo difusivo (Q) para a atmosfera foram calculadas a partir da concentração desses gases dissolvidos na água na interface água-atmosfera, obtidas através de câmaras de difusão e variaram na faixa de 3,72 a 61,04 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e -12002 a 3363 mg CO₂ m⁻² d⁻¹ com a ocorrência de absorção de CO₂ nos sítios Braço das Palmeiras, rio Comprido e Prainha Barragem (2ª campanha) (Apêndice A) (Tabelas 30 a 32). O valor médio da emissão de fluxo difusivo (Q) foi de 19,94 mg CH₄ m⁻² d⁻¹. Emissões desses gases determinados em dois reservatórios hidrelétricos do Canadá, mostraram valores de fluxo difusivo (Q) na faixa de 5 a 10 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e de 500 a 1000 mg CO₂ m⁻² d⁻¹ [DUCHEMIN *et al.*, 1995], enquanto que medições realizadas no reservatório da hidrelétrica Petit Saut na Guiana Francesa resultaram em fluxo difusivo (Q) na faixa de 120 a 3240 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ [GALY LACAUX *et al.*, 1997].

Nas Tabelas 15 e 16 são apresentados valores experimentais de tensão UCH₄ (V) e U_T (V) convertidos respectivamente pelas Equações 18 e 19 em concentração (C) de gás metano dissolvido em água de reservatório. Tem-se aí também a concentração (C) de CH₄ obtido com câmaras de difusão e seu fluxo difusivo (Q).

Tabela 15: *Dados 1ª campanha UHE-Miranda, 01 a 05/10/01*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
rio	0,3	1,359	1,79	9448	*	*
Comprido	0,5	1,334	1,79	10567		
02/10/01	1,0	1,330	1,79	10758		
10:10	2,0	1,342	1,78	10682		
	4,0	1,336	1,76	12024		
	4,5	1,290	1,75	15334		
	5,0	1,288	1,74	16144		
	5,5	1,307	1,74	14889		
	6,0	1,334	1,74	13274		
Braço das	0,3				14,90	14,75
Palmeiras	0,5	1,363	1,82	8028		
02/10/01	1,0	1,367	1,82	7881		
16:50	2,0	1,384	1,81	7657		
	4,0	1,399	1,80	7515		
	8,0	1,332	1,76	12235		
	16,0	1,442	1,64	13482		
riacho	0,3				56,97	61,04
rio	0,5	1,173	1,78	22770		
Claro	1,0	1,155	1,78	24739		
03/10/01	2,0	1,141	1,76	28428		
09:35	4,0	1,173	1,74	26525		

*valores desconsiderados, variabilidade “S” ≥ 5% (Apêndice A)

Tabela 16: *Dados 2ª campanha UHE-Miranda, 12 a 16/08/02*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Braço das	0,3				10,66	12,80
Palmeiras	0,5	1,998	1,80	91		
13/08/02	1,0	1,940	1,80	133		
13:35	2,0	1,911	1,79	175		
	4,0	1,900	1,76	244		
	8,0	1,648	1,73	1217		
	10,0	1,086	1,69	17848		
rio	0,3	1,728	1,74	751	3,98	7,37
Comprido	0,5	1,732	1,74	735		
13/08/02	1,0	1,735	1,74	724		
15:05	2,0	1,725	1,74	763		
	4,0	1,724	1,73	826		
	5,0	1,705	1,72	980		
	6,0	1,680	1,72	1112		
	6,5	0,934	1,74	27722		
Prainha	0,3	1,872	1,75	313	3,90	3,72
Barragem	1,0	1,793	1,75	490		
15/08/02	2,0	1,797	1,75	479		
10:55	5,0	1,962	1,75	182		
	10,0	1,929	1,75	223		
	20,0	2,008	1,70	214		
	40,0	0,823	1,70	52422		
	45,0	0,807	1,70	56538		
	49,0	0,786	1,70	62612		

Nas Figuras 36 a 39 pode-se observar a variação da concentração (C) de gás metano dissolvido na água em função da profundidade para os diferentes sítios com dados extraídos das Tabelas 15 e 16.

Figura 36: Perfis de sensor CH_4 , sítio rio Comprido 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escala logarítmica).

Figura 37: Perfis de sensor CH_4 , sítio Braço das Palmeiras 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escala logarítmica).

Figura 38: Perfil de sensor CH_4 , sítio riacho rio Claro.

Figura 39: Perfil de sensor CH_4 , sítio Prainha Barragem (escala logarítmica).

5.1.3 Funis de Captura de Bolhas

Os resultados obtidos através de funis de captura de bolhas na UHE-Miranda evidenciaram intensidades de fluxo ebulitivo (Q) para CH₄ muito superiores a CO₂ em todos os sítios estudados além de sinalizar a forte dependência com a profundidade. Em um mesmo sítio, quanto menor a profundidade, maior o fluxo e vice-versa (Tabela 17). O valor médio da emissão de fluxo ebulitivo (Q) foi de 15,55 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e 0,79 mg CO₂ m⁻² d⁻¹.

Tabela 17: Fluxo ebulitivo (Q) para os gases CH₄ e CO₂, UHE-Miranda

Sítio/ dia	Prof. (m)	Nº de funis	Tempo (h)	Volume (mL)	Q (mgCH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	Q (mgCO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
Braço das Palmeiras 02/10/01	3	3	27,5	700	8,60	4,50
Rio Comprido 02/10/01	6	3	24,2	100	28,30	0,10
	20	3	22,3	705	0,46	0,55
Braço das Palmeiras 13/08/02	3	3	22,1	620	36,40	0,19
	6	3	23,4	230	15,60	0,09
Rio Comprido 13/08/02	3	3	23,1	320	23,60	0,16
	6	3	23,4	460	19,90	0,08

5.2 UHE-Xingó

5.2.1 Perfis de Sensor CH₄ e Câmaras de Difusão

Nas determinações de perfis de sensor CH₄ realizadas em onze sítios de amostragem, pode-se observar elevadas concentrações (C) de gás metano dissolvido em água de reservatório destacando-se os sítios rio Curituba (1ª campanha) (Tabela 18), Olho D'aguinha e Uruçu (2ª campanha) (Tabela 19). Dos sítios que foram estudados tanto na 1ª como 2ª campanha (Tabelas 18 e 19), o sítio Carrancas não apresentou grande variação no perfil de concentração (C), enquanto o sítio Cachoeira do Lamarão mostrou-se com elevada concentração (C) na interface água-sedimento observada na 2ª campanha.

Na 3ª campanha a UHE-Xingó, foi dada ênfase a amostragens comparativas em sítios próximos uns dos outros com distância menor que 3 km fazendo-se réplicas diárias (Tabela 20). Observaram-se aí, pequenas variações ou quase nenhuma nas concentrações (C) de gás metano dissolvido em água. Uma exceção foi o sítio Ilha do seu Hermes 2 (dia 17/09/02) que apresentou a maior concentração desses perfis com decréscimo a partir de 1 metro até a profundidade de 9 metros onde já próximo do sedimento em 13 metros registrou sua máxima concentração. O sítio Uruçu apresentou diminuição nas medidas de perfil de concentração (C) em relação à 2ª campanha mas na interface água-sedimento registrou valor muito próximo (Tabela 20). É interessante relatar que nesse sítio foi possível a observação in situ de enorme evolução de gás metano em forma de bolhas durante a realização do experimento.

A alternância de valores de concentração em um mesmo perfil também foi verificada em vários dos sítios estudados, sugerindo nesses assim como nos da UHE-Miranda a existência de zonas de depleção.

As estimativas da emissão de fluxo difusivo (Q) para a atmosfera, variaram na faixa de 0,90 a 256,00 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e -8690 a 1655 mg CO₂ m⁻² d⁻¹ (sinal negativo representa absorção) com a ocorrência de absorção de CO₂ nos sítios rio Curituba, Paliteiro rio São Francisco e Cachoeira do Lamarão (1ª campanha) (Apêndice A) (Tabelas 33, 35 e 36), Carrancas e Olho D'aguinha (2ª campanha) (Apêndice A) (Tabelas 37 e 38) e todos os sítios da 3ª campanha (Apêndice A) (Tabelas 42 a 49), com exceção dos sítios Ilha do seu Hermes 1 (dia 18/09/02) e Uruçu. Os sítios rio Curituba e Uruçu apresentaram saturação de gás metano na interface água-atmosfera. Os valores encontrados foram respectivamente 142,2 e 37,3 vezes maiores do que a concentração de equilíbrio na atmosfera adjacente. As emissões de fluxo difusivo (Q) calculadas nesses sítios foram 256,00 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ para rio Curituba (Tabela 18) e 67,20 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ para Uruçu (Tabela 19). O valor médio da emissão de fluxo difusivo (Q) calculada foi de 25,74 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ porém, excetuando-se os valores desses dois sítios o valor médio diminui em cerca de 7,5 vezes passando a 3,45 mg CH₄ m⁻² d⁻¹.

Os valores experimentais de tensão UCH₄ (V) e U_T (V) convertidos em perfis de concentração (C) de gás metano dissolvido em água de reservatório são apresentados nas Tabelas 18 e 19 (Equação 18) e Tabela 20 (Equação 19). Tem-se aí também a concentração (C) de CH₄ obtido com câmaras de difusão e seu fluxo difusivo (Q).

Tabela 18: *Dados 1ª campanha UHE-Xingó, 25/02 a 01/03/02*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
rio Curituba	0,3				163,00	256,00
26/02/02	0,5	1,072	2,16	8457		
13:52	2,0	1,000	2,13	16305		
	4,0	1,004	2,10	17707		
	6,0	1,042	2,04	17078		
	8,0	0,981	2,00	29918		
Carrancas	0,3				4,10	2,95
27/02/02	1,0	1,883	2,07	80		
14:15	2,0	1,859	2,06	103		
	3,0	1,858	2,04	123		
	4,0	1,862	2,04	120		
	5,0	1,862	2,03	130		
	6,0	1,865	2,03	128		
	10,0	1,856	2,00	174		
	12,5	1,608	2,00	793		
Paliteiro rio	0,3				3,14	2,79
S. Francisco	2,0	2,076	2,06	21		
27/02/02	4,0	1,987	2,03	55		
15:40	5,5	1,792	2,00	262		
Cachoeira do	0,3				*	*
Lamarão	1,0	1,924	2,33	5		
28/02/02	2,0	1,945	2,32	4		
10:50	3,0	1,721	2,32	29		

*valores desconsiderados, variabilidade “S” ≥ 5% (Apêndice A)

Tabela 19: *Dados 2ª campanha UHE-Xingó, 01 a 05/04/02*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Carrancas	0,3				*	*
02/04/02	0,5	1,812	1,96	317		
09:40	2,0	1,822	1,95	323		
	4,0	1,910	1,94	204		
	8,0	1,840	1,93	339		
	11,0	1,733	1,93	633		
Olho	0,3				4,04	6,75
D'aguinha	0,5	1,032	1,97	23598		
02/04/02	1,0	1,010	1,96	28146		
14:47	2,0	1,013	1,96	27605		
	4,0	1,025	1,94	27443		
	5,5	0,894	1,94	72889		
Uruçu	0,3				25,60	67,20
03/04/02	0,5	1,026	1,98	23646		
10:34	1,0	1,010	1,97	27183		
	2,0	1,014	1,96	27427		
	4,0	1,026	1,95	26327		
	5,5	0,885	1,94	79967		
Cachoeira	0,3				6,12	6,16
do Lamarão	0,5	1,926	1,99	120		
03/04/02	1,0	1,934	1,99	114		
12:36	1,5	1,936	1,99	112		
	3,0	0,964	1,97	37332		

*valores desconsiderados, variabilidade “S” ≥ 5% (Apêndice A)

Tabela 19: *Dados 2ª campanha UHE-Xingó, 01 a 05/04/02*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Xingozinho	0,3				4,16	3,48
03/04/02	0,5	1,801	2,00	248		
15:05	1,0	1,797	2,00	254		
	2,0	1,782	1,99	302		
	4,0	1,759	1,99	347		
	8,0	1,722	1,98	468		
	10,0	1,403	1,96	3162		

Nas Figuras 40 a 46 pode-se observar a variação da concentração (C) de gás metano dissolvido na água em função da profundidade para os diferentes sítios com dados extraídos das Tabelas 18 e 19.

Figura 40: *Perfil de sensor CH₄, sítio rio Curituba.*

Figura 41: *Perfis de sensor CH_4 , sítio Carrancas 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita).*

Figura 42: *Perfil de sensor CH_4 , sítio Paliteiro rio São Francisco.*

Figura 43: *Perfil de sensor CH_4 , sítio Cachoeira do Lamarão 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escala logarítmica).*

Figura 44: Perfil de sensor CH_4 , sítio Olho D'água.

Figura 45: Perfil de sensor CH_4 , sítio Uruçu.

Figura 46: Perfil de sensor CH_4 , sítio Xingozinho.

Tabela 20: *Dados 3ª campanha UHE-Xingó, 16 a 20/09/02*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Ilha do seu	0,3	2,072	1,92	16	2,49	0,90
Hermes 1	1,0	2,082	1,90	18		
17/09/02	2,0	2,062	1,90	21		
09:43	2,5	2,001	1,89	37		
Ilha do seu	0,3	1,511	1,86	999	3,30	2,96
Hermes 2	1,0	1,645	1,85	516		
17/09/02	2,0	1,722	1,84	359		
10:28	4,0	1,729	1,84	345		
	9,0	1,728	1,83	375		
	13,0	1,108	1,83	8628		
Ilha do seu	0,3	2,157	1,89	11	2,47	1,40
Hermes 1	1,0	2,163	1,89	10		
18/09/02	2,0	2,168	1,88	11		
09:39	2,5	2,145	1,88	14		
Àderiva	0,3	2,420	1,88	1	4,61	4,46
18/09/02	2,0	2,123	1,86	20		
10:17	4,0	2,095	1,86	25		
	8,0	2,062	1,84	39		
	15,0	2,035	1,82	58		
1,6 km da	0,3	2,347	1,89	2	3,64	3,73
Ilha do seu	2,0	2,340	1,88	2		
Hermes	6,0	2,298	1,87	4		
18/09/02	8,0	2,295	1,85	5		
12:17	12,0	0,945	1,85	17153		

Tabela 20: *Dados 3ª campanha UHE-Xingó, 16 a 20/09/02*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Ilha do seu	0,3	2,173	1,88	11	2,76	1,98
Hermes 2	2,0	2,132	1,86	19		
18/09/02	4,0	2,113	1,85	24		
14:08	8,0	2,111	1,85	25		
	32,0	0,991	1,82	15576		
	50,0	0,968	1,84	15980		
1,6 km da	0,3	2,203	1,88	8	4,53	3,78
Ilha do seu	2,0	2,204	1,88	8		
Hermes	6,0	2,240	1,86	8		
19/09/02	8,0	2,247	1,86	7		
08:47	12,0	1,046	1,89	8742		
Uruçu	0,3	1,287	1,92	2200	12,20	21,60
19/09/02	1,0	1,257	1,91	2727		
09:59	2,0	1,256	1,90	2905		
	4,0	1,267	1,89	2911		
	5,5	0,700	1,89	63226		

Nas Figuras 47 a 51 pode-se observar a variação da concentração (C) de gás metano dissolvido na água em função da profundidade para os diferentes sítios com dados extraídos da Tabela 20.

Figura 47: *Perfis de sensor CH₄, sítio Ilha do seu Hermes 1 (3^a campanha), em diferentes dias 17/09/02 (esquerda) e 18/09/02 (direita).*

Figura 48: *Perfis de sensor CH₄, sítio Ilha do seu Hermes 2 (3^a campanha), em diferentes dias 17/09/02 (esquerda) e 18/09/02 (direita) (escala logarítmica).*

Figura 49: Perfil de sensor CH₄, barco À deriva.

Figura 50: Perfis de sensor CH₄, sítio 1,6 km da Ilha do seu Hermes (3ª campanha), em diferentes dias 18/09/02 (esquerda) e 19/09/02 (direita) (escalas logarítmicas).

Figura 51: Perfil de sensor CH₄, sítio Uruçu.

5.2.2 Funis de Captura de Bolhas

Os resultados obtidos através de funis de captura de bolhas na UHE-Xingó evidenciaram da mesma maneira que na UHE-Miranda intensidades de fluxo ebulitivo (Q) para CH₄ muito superiores a CO₂ em todos os sítios estudados além de sinalizar a forte dependência com a profundidade (Tabela 21). Os sítios rio Curituba e principalmente Uruçu registraram os maiores valores de fluxo ebulitivo (Q) assim como nos experimentos para determinação de fluxo difusivo (Q). O valor médio da emissão de fluxo ebulitivo (Q) foi de 124,15 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e 1,21 mg CO₂ m⁻² d⁻¹.

Tabela 21: Fluxo ebulitivo (Q) para os gases CH₄ e CO₂, UHE-Xingó

Sítio/ dia	Prof. (m)	Nº de funis	Tempo (h)	Volume (mL)	Q CH ₄ (mgCH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	Q CO ₂ (mgCO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
rio	6	4	25,1	1000	94,90	1,60
Curituba	8	2	23,3	50	18,50	0,02
26/02/02						
Uruçu	5	3	22,1	910	455,00	6,79
03/04/02	11	3	22,4	900	423,00	1,18
Olho	19	3	21,3	305	1,84	0,05
D'águinta						
04/04/02						
IH 1	5	4	22,6	2	0,01	0
17/09/02	45	2	22,7	0	0	0
IH 1	45	2	21,80	0	0	0
18/09/02						

5.3 UHE-Ribeirão das Lages

5.3.1 Perfis de Sensor CH₄ e Câmaras de Difusão

Nos estudos realizados em quatro sítios de amostragem para determinação de perfis de sensor CH₄, pode-se observar elevadas concentrações (C) de gás metano dissolvido em água de reservatório em todos os sítios (Tabelas 22 e 23), principalmente na interface água-sedimento destacando-se os sítios Candinho (1ª e 2ª campanhas) (Tabelas 22 e 23) e Maria Ferreira (1ª campanha) (Tabela 22).

Na 2ª campanha, realizou-se amostragem comparativa no sítio Candinho (Tabela 23) registrando-se concentração (C) nula de gás metano dissolvido em água no dia 28/07/03 para faixa de profundidade 0,3 a 8,0 metros, enquanto que no perfil do dia 31/07/03 houve registro de concentração (C) com decréscimo desde a superfície até 8,0 metros de profundidade.

As emissões de fluxo difusivo (Q) para a atmosfera variaram na faixa de 0,24 a 22,30 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e -8264 a 2391 mg CO₂ m⁻² d⁻¹ com a ocorrência de absorção de CO₂ nos sítios Candinho, Ilha do Algodão, Maria Ferreira e Candinho (1ª campanha) (Apêndice A) (Tabelas 50, 51, 53 e 54) e Maria Ferreira (2ª campanha) (Apêndice A) (Tabela 57). O valor médio da emissão de fluxo difusivo (Q) foi de 6,18 mg CH₄ m⁻² d⁻¹.

Nas Tabelas 22 e 23 são apresentados valores experimentais de tensão UCH₄ (V) e U_T (V) convertidos pela Equação 22 em concentração (C) de gás metano dissolvido em água de reservatório. Tem-se aí também a concentração (C) de CH₄ obtido com câmaras de difusão e seu fluxo difusivo (Q).

Tabela 22: *Dados 1ª campanha UHE-Ribeirão das Lages, 17 a 21/02/03*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Candinho	0,3	3,194	2,00	10516	5,54	6,37
17/02/03	1,0	3,125	2,00	12457		
16:30	2,0	3,098	1,99	13715		
	4,0	3,088	1,99	14037		
	8,0	3,060	1,83	26583		
	16,0	2,824	1,73	58952		
	50,0	1,975	1,68	183837		
Ilha do	0,3	2,850	1,99	23409	3,42	2,51
Algodão	1,0	2,803	1,99	25682		
17/02/03	2,0	2,794	1,99	26134		
17:40	4,0	2,774	1,99	27160		
	8,0	3,054	1,83	26880		
	16,0	3,145	1,74	34302		
Goiabeira	0,3	3,233	2,04	8282	3,24	8,23
18/02/03	1,0	3,175	2,04	9663		
10:30	2,0	3,174	2,02	10339		
	3,0	3,156	2,01	11179		
	4,0	3,171	2,01	10769		
	5,0	3,175	2,00	11027		
	8,0	3,241	1,90	13736		
	9,0	2,590	1,86	52494		

Tabela 22: *Dados 1ª campanha UHE-Ribeirão das Lages, 17 a 21/02/03*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Maria	0,3	2,626	2,18	26100	9,08	22,30
Ferreira	1,0	2,522	2,15	33287		
18/02/03	2,0	2,490	2,06	39799		
15:28	4,0	2,405	2,04	47471		
	5,5	1,865	1,96	115973		
Candinho	0,3	3,499	2,18	2007	3,87	3,65
20/02/03	1,0	3,540	2,15	1943		
14:00	2,0	3,528	2,06	3076		
	4,0	3,462	2,04	4201		
	8,0	3,605	1,86	6681		
	9,0	3,622	1,83	7594		
	10,0	3,288	1,81	18597		
	11,0	1,796	1,81	160866		

Tabela 23: *Dados 2ª campanha UHE-Ribeirão das Lages, 28/07 a 01/08/03*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Candinho	0,3	5,292	1,87	0	1,92	0,24
28/07/03	1,0	5,362	1,86	0		
11:15	2,0	5,410	1,85	0		
	4,0	5,460	1,85	0		
	8,0	5,523	1,84	0		
	16,0	2,843	1,84	37476		
	50,0	1,110	1,82	333811		
Ilha do	0,3	4,190	1,72	3074	3,78	3,06
Algodão	1,0	3,754	1,71	12018		
29/07/03	2,0	3,618	1,69	18857		
16:00	4,0	3,632	1,68	19648		
	8,0	3,576	1,66	25333		
	16,0	3,432	1,66	32999		
Maria	0,3	3,980	2,15	198	19,70	8,57
Ferreira	1,0	3,860	2,15	413		
31/07/03	2,0	3,800	2,15	575		
11:00	4,0	3,720	2,15	867		
	8,0	3,660	2,15	1153		
	10,0	1,160	1,98	273510		

Tabela 23: *Dados 2ª campanha UHE-Ribeirão das Lages, 28/07 a 01/08/03*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Candinho	0,3	4,819	1,77	55	1,94	0,32
31/07/03	1,0	4,912	1,77	25		
15:53	2,0	4,980	1,77	13		
	4,0	5,195	1,73	3		
	8,0	5,293	1,71	1		
	16,0	2,880	1,71	59452		
	50,0	1,698	1,73	210085		

Nas Figuras 52 a 56 pode-se observar a variação da concentração (C) de gás metano dissolvido na água em função da profundidade para os diferentes sítios com dados extraídos das Tabelas 22 e 23.

Figura 52: *Perfis de sensor CH₄, sítio Candinho (1ª campanha), em diferentes dias 17/02/03 (esquerda) e 20/02/03 (direita) (escalas logarítmicas).*

Figura 53: Perfis de sensor CH_4 , sítio Ilha do Algodão 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (esquerda).

Figura 54: Perfil de sensor CH_4 , sítio Goiabeira.

Figura 55: Perfis de sensor CH_4 , sítio Maria Ferreira 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escalas logarítmicas).

Figura 56: *Perfis de sensor CH₄, sítio Candinho (2^a campanha), em diferentes dias 28/07/03 (esquerda) e 31/07/03 (direita) (escalas logarítmicas).*

5.3.2 Funis de Captura de Bolhas

Na UHE-Ribeirão das Lages, o sítio Candinho apresentou baixa intensidade nas medidas de fluxo ebulitivo (Q) para CH₄ e CO₂ obtidos através de funis de captura de bolhas (Tabela 24). O valor médio da emissão de fluxo ebulitivo (Q) foi de 1,24 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e 0,28 mg CO₂ m⁻² d⁻¹.

Tabela 24: Fluxo ebulitivo (Q) para os gases CH₄ e CO₂, UHE-Ribeirão das Lages

Sítio/ dia	Prof. (m)	Nº de funis	Tempo (h)	Volume (mL)	Q CH ₄ (mgCH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	Q CO ₂ (mgCO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
Candinho	5	4	24,2	40	4,41	0,96
17/02/03	30	2	23,5	25	0,20	0,03
Candinho	20	3	22,9	50	0,28	0,09
19/02/03						
Candinho	5	4	22,0	70	1,46	0,25
28/08/03	30	4	21,5	35	0,16	0,09

5.4 Represa do Lobo

5.4.1 Perfis de Sensor CH₄ e Câmaras de Difusão

Foram realizados perfis de sensor CH₄ em dois sítios de amostragem registrando-se elevadas concentrações (C) de gás metano dissolvido em água de reservatório com destaque para o sítio Barragem (1^a e 2^a campanhas), especialmente na interface água-sedimento. Com o aumento da profundidade em direção ao sedimento, somente o sítio Perdizes (1^a campanha) (Tabela 25) apresentou valores crescentes alternando com decrescentes entre a faixa superficial e 6,0 metros, já próximo à interface água-sedimento vindo aumentar novamente.

Estimativas da emissão de fluxo difusivo (Q) para a atmosfera foram calculadas a partir da concentração desses gases dissolvidos na água na interface água-atmosfera, obtidas através de câmaras de difusão e variaram na faixa de 3,79 a 142,00 mg CH₄ m⁻² d⁻¹ e 24 a 576 mg CO₂ m⁻² d⁻¹. O valor médio da emissão de fluxo difusivo (Q) foi de 50,86 mg CH₄ m⁻² d⁻¹.

Nas Tabelas 25 e 26 são apresentados valores experimentais de tensão UCH₄ (V) e U_T (V) convertidos pela Equação 22 em concentração (C) de gás metano dissolvido em água de reservatório. Tem-se aí também a concentração (C) de CH₄ obtido com câmaras de difusão e seu fluxo difusivo (Q).

Tabela 25: *Dados 1ª campanha Represa do Lobo, dia 21/11/02*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Perdizes	0,3	3,256	1,98	9659	5,91	6,80
21/11/02	1,0	3,212	1,97	11192		
09:10	2,0	3,201	1,96	11925		
	3,0	3,183	1,93	13917		
	4,0	3,005	1,89	23460		
	5,0	3,069	1,88	21457		
	6,0	3,146	1,85	20730		
	6,5	2,814	1,84	39317		
Barragem	0,3	3,961	2,02	643	4,76	3,79
21/11/02	1,0	3,385	1,99	6557		
13:38	2,0	3,012	1,95	18870		
	3,0	2,780	1,93	31459		
	4,0	2,741	1,88	38962		
	5,0	2,723	1,86	42681		
	6,0	2,615	1,82	57092		
	7,0	2,501	1,80	71252		
	8,0	2,458	1,80	75443		
	9,0	2,037	1,79	128959		

Tabela 26: *Dados 2ª campanha Represa do Lobo, dia 07/03/03*

Sítio/ dia/ horário	Prof. (m)	Sensor CH ₄			Câmara de difusão CH ₄	
		UCH ₄ (V)	U _T (V)	C (ppm)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)
Barragem	0,3	3,952	2,00	780	*	*
07/03/03	1,0	3,622	1,98	3297		
10:25	2,0	3,526	1,96	4961		
	3,0	3,458	1,95	6353		
	4,0	3,291	1,94	10344		
	5,0	3,284	1,91	11917		
	6,0	3,295	1,89	12656		
	7,0	3,004	1,89	23506		
	8,0	2,911	1,87	30005		
	9,0	2,461	1,84	66936		
	10,0	1,761	1,82	163921		
Perdizes	0,3	3,729	2,11	1057	115,00	142,00
07/03/03	1,0	3,624	2,09	1854		
12:15	2,0	3,296	2,03	5788		
	3,0	3,290	2,01	7764		
	4,0	2,341	2,00	8194		
	5,0	2,064	1,99	11808		
	6,0	1,680	1,98	58077		
	7,0	0,934	1,96	89345		

*valores desconsiderados, variabilidade “S” ≥ 5% (Apêndice A)

Nas Figuras 57 e 58 pode-se observar a variação da concentração (C) de gás metano dissolvido na água em função da profundidade para os diferentes sítios com dados extraídos das Tabela 25 e 26.

Figura 57: Perfis de sensor CH_4 , sítio Perdizes 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escalas logarítmicas).

Figura 58: Perfil de sensor CH_4 , sítio Barragem 1ª campanha (esquerda) e 2ª campanha (direita) (escalas logarítmicas).

5.5 Variáveis Físicas e Químicas

As variáveis físicas e químicas observadas nas águas dos reservatórios estudados se apresentaram com características bastante específicas refletindo o comportamento e a combinação de diversos fatores como por exemplo, a localização geográfica para temperatura ou metabolismo interno do reservatório para oxigênio dissolvido, pH e condutividade (Figuras 59 a 81) (Apêndice B).

As concentrações de oxigênio dissolvido nas águas superficiais portanto, com metabolismo predominantemente aeróbio mostraram-se intensas enquanto que nas regiões mais profundas, com metabolismo essencialmente anaeróbio evidenciaram bruscas reduções. As variações ocorreram na faixa de concentração 0,08 a 7,84 mgL⁻¹ (UHE-Miranda), 1,83 a 8,63 mgL⁻¹ (UHE-Xingó), 0,04 a 8,90 mgL⁻¹ (UHE-Ribeirão das Lages) e 0,04 a 8,09 mgL⁻¹ (Represa do Lobo). De maneira geral, as medidas demonstraram que a fotossíntese tende a suprir o oxigênio consumido na decomposição da matéria orgânica em suspensão, estabelecendo o quadro geral das águas superficiais estarem com concentrações intensas de oxigênio dissolvido.

Os valores de pH ficaram na faixa de 6,19 a 8,17 (UHE-Miranda), 7,52 a 8,85 (UHE-Xingó), 5,58 a 7,46 (UHE-Ribeirão das Lages) e 5,24 a 7,17 (Represa do Lobo). O perfil de pH resulta da ação de dois mecanismos, fotossíntese e a metanogênese. Na fotossíntese, o gás carbônico dos bicarbonatos de cálcio e magnésio dissolvidos na água é continuamente transformado em produtos orgânicos não iônicos, por exemplo carboidratos. O resultado disso é o aumento do pH devido à liberação dos contra-íons cálcio e magnésio que elevam a alcalinidade do meio aquático. Já na metanogênese ocorre uma fase ácida na qual a manipulação do oxigênio dentro dos compostos orgânicos gera ácidos

orgânicos como por exemplo os ácidos pirúvico e acético. Esses tendem a baixar o pH onde se processa a metanogênese isto é, principalmente dentro do sedimento tendo como consequência valores de pH próximo à interface água-sedimento entre 5 e 6, e a diminuição do pH na água das camadas mais profundas.

As temperaturas observadas durante os períodos de amostragem, permitiram estabelecer a existência do processo de convecção gerado pela ação do vento. Na ausência desse, as águas da zona eufótica se aqueciam devido à absorção da luz solar. Como a intensidade de luz decresce com o aumento da profundidade até o limite da zona eufótica, ocorria aí, um gradiente de temperatura com água mais quente na superfície em contraste com mais fria no fundo.

Os valores de condutividade elétrica foram mais elevados nas águas da UHE-Xingó apresentando-se na faixa de 103,0 a 243,0 μScm^{-1} enquanto que nas demais se registrou valores na faixa de 12,0 a 39,0 μScm^{-1} (UHE-Miranda), 20,0 a 39,0 μScm^{-1} (UHE-Ribeirão das Lages) e 7,0 a 20,0 μScm^{-1} (Represa do Lobo). Em determinados sítios, valores mais altos foram encontrados nas águas próximos a interface água-sedimento.

6.CONCLUSÕES

Diante do exposto nesta pesquisa e de acordo com os objetivos propostos, pôde-se concluir que:

-as calibrações e a determinação de novas equações para o sensor CH_4 de estado sólido foram realizadas com sucesso, e a sua utilização em reservatórios hidrelétricos possibilitou a obtenção de informações importantes da concentração de gás metano dissolvido na coluna d'água desde a região anóxica do sedimento até a interface água-atmosfera. Essas informações revelaram comportamentos dos mais variados tendo como fatores influentes, o regime do vento, a radiação solar e as variáveis físicas e químicas;

-o sensor CH_4 possivelmente não manteve a calibração devido ao “envenenamento” por absorção de compostos não prontamente desorvidos (mercaptanas). Após o envenenamento, houve uma diminuição da sensibilidade as baixas concentrações do gás dissolvido na água;

-a existência de sumidouros de gás metano ao longo de seu percurso na coluna d'água explica a diminuição na concentração desse gás dissolvido em direção à interface água-atmosfera;

-em todos os reservatórios estudados o CO_2 foi mais emitido por difusão, porém em algumas medições ocorreu absorção pelo corpo d'água do reservatório, possivelmente via fotossíntese da produção primária, enquanto que o gás metano foi sempre emitido tanto pelo processo de difusão molecular quanto pelo ebulitivo;

-a constatação da presença de diferentes tipos de perfis de concentração de gás metano em função da convecção, poderá ser útil na construção de modelos de liberação difusiva para a atmosfera, ou ainda sugerir o estudo dos agentes dessa convecção para explicar o transporte de gás metano do sedimento para a atmosfera, bem como sua permanência e oxidação na coluna d'água.

7.PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta pesquisa demonstrou-se a importância da utilização de novas técnicas experimentais no levantamento de informações de gases dissolvidos em água de reservatório, e de fato foram medidos a existência de vários tipos de perfis de concentração de gás metano dissolvido em água.

Sua utilização se mostrou promissora, porém permite melhoras. Por exemplo, a eliminação da câmara de ar existente entre a membrana e o detector CH_4 passando a ter contato direto, diminuindo portanto o tempo de equilíbrio nas medições do sensor CH_4 .

As câmaras de difusão chamadas “dinâmicas” que no presente trabalho foram utilizadas em larga escala (não mais em fase experimental), confirmaram bom desempenho em vista que fornecem não apenas o fluxo difusivo de gases (CH_4 e CO_2), mas também a concentração desses gases dissolvidos na interface água-atmosfera. Existe, portanto, a possibilidade de continuidade de sua utilização.

8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W. (1994). *Physical Chemistry*. 5° Ed. Oxford University Press. Oxford, 1031 p.

BAIRD, C. (2002). *Química Ambiental*. Tradução: Maria A. Recio e Luiz Carlos M. Carrera. 2° Ed. Bookman. Porto Alegre, 622 p.

BALLESTER, M. V. R. (1994). *Dinâmica de gases biogênicos (CH_4 , O_2 e CO_2) em ecossistemas aquáticos da planície de inundação do Rio Mogi-Guaçu (Estação Ecológica de Jataí, São Paulo)*. Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais- UFSCar. Tese de Doutorado. São Carlos, 169 p.

BIANCHINI Jr., I. (1999). *Aspectos do processo de decomposição nos ecossistemas aquáticos continentais*. Perspectivas da limnologia no Brasil. Editor: M. L. M. Pompêo. São Luis, 191 p.

BRUMFIEL, G. & KNIGHT, J. (2003). The long road from Kyoto (Nature in context). *Nature*, **426**, 756.

CICERONE, R. J. & OREMLAND, R. S. (1988). Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles*, **2**, 299-327.

CHANTON, J. P.; MARTENS, C. S. & KELLEY, C. A. (1989). Gas transport from methane-saturated, tidal freshwater and wetland sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **34**, 807-819.

DELMAS, R.; GALY-LACAUX, C. & RICHARD, S. (2001). Emissions of greenhouse gases from the tropical hydroelectric reservoir of Petit Saut (French Guyana) compared with emissions from thermal alternatives. *Global Biogeochem. Cycles*, **15**, 993-1003.

DICKINSON, R. E. & CICERONE, R. J. (1986). Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature*, **319**, 109-114.

DOS SANTOS, M. A. (2000). *Inventário de emissões de gases de efeito estufa derivadas de hidrelétricas*. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético-Coppe/ UFRJ. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, 147 p.

DUCHEMIN, E.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; QUEIROZ, A. G.; ALMEIDA, D. C.; PEREIRA, H. C. & DEZINCOURT, J. (2000). Comparison of greenhouse gas emission from an old tropical reservoir with those other reservoirs worldwide. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **27**, 1391-1395.

DUCHEMIN, E.; LUCOTTE, M. & CANUEL, R. (1999). Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 350-357.

DUCHEMIN, E.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R. & CHAMBERLAND, A. (1995). Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochem. Cycles*, **9**, 529-540.

ESTEVEES, F. A. (1998). *Fundamentos de Limnologia*. 2º Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 602 p.

GALY-LACAUX, C.; DELMAS, R.; KOUADIO, G.; RICHARD, S. & GOSSE, P. (1999). Long-term greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical forest regions. *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, 503-517.

GALY-LACAUX, C.; DELMAS, R.; JAMBERT, C.; DUMESTRE, J. F.; LABROUE, L.; RICHARD, S. & GOSSE, P. (1997). Gaseous emissions and oxygen consumption in hydroelectric dams: A case study in French Guyana. *Global Biogeochem. Cycles*, **11**, 471-483.

HUTTUNEN, J. T.; VÄISÄNEN, T. S.; HELLSTEN, S. K.; HEIKKINEN, M.; NYKÄNEN, H.; JUNGNER, H.; NISKANEN, A.; VIRTANEN, M. O.; LINDQVIST, O. V.; NENONEN, O. S. & MARTIKAINEN, P. J. (2002). Fluxes of CH₄, CO₂, and N₂O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biogeochem. Cycles*, **16**, 1-17.

HUTTUNEN, J. T.; LAPPALAINEN, K. M.; SAARIJÄRVI, E.; VÄISÄNEN, T. & MARTIKAINEN, P. J. (2001). A novel sediment gas sampler and a subsurface gas collector used for measurement of the ebullition of methane and carbon dioxide from a eutrophied lake. *Sci. Total Environ.*, **266**, 153-158.

JOYCE, J. & JEWELL, P. (2003). Physical controls on methane ebullition from reservoir and lakes. *Environmental & Engineering Geoscience*, **IX**, 167-178.

MANNE, A. S. & RICHEL, R. G. (2001). An alternative approach to establishing trade-offs among greenhouse gases. *Nature*, **410**, 675-677.

MARGALEF, R. (1983). *Limnología*. Ediciones Omega. Barcelona, 1010 p.

MATVIENKO, B.; SIKAR, E.; PINGUELLI ROSA, L.; DOS SANTOS, M. A.; DE FELIPPO, R. & CLIMBERIS, A. C. P. (2000). Gas release from a reservoir in the filling stage. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **27**, 1415-1419.

ROSA, L. P.; DOS SANTOS, M. A.; MATVIENKO, B.; SANTOS, E. O. & SIKAR, E. (2004). Greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical regions. *Climate Change*, **66**, 9-21.

ROSA, L. P.; SCHAEFFER, R. & DOS SANTOS, M. A. (1996). Are hydroelectric dams in the Brazilian Amazon significant sources of "greenhouse" gases? *Environ. Conserv.*, **23**, 2-6.

RUDD, J. W. M.; HARRIS, R.; KELLY, C. A. & HECHY, R. E. (1993). Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? *Ambio*, **22**, 246-248.

SANDLER, S. I. (1989). *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 2º Ed. John Wiley & Sons. New York, 622 p.

SEINFELD, J. H. & PANDIS, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*. Ed. John Wiley & Sons. New York, 1326 p.

SIDAGIS-GALLI, C. V.; ADAMS, D. D.; ABE, D. S.; SIKAR, E. & TUNDISI, J. G. (2004). Sediment CH₄ and CO₂ concentrations and diffuse emission fluxes related to limnological factors in the Lobo-Broa reservoir, São Paulo state, Brazil. SIL- XXIX Congress Lahti Finland, *Book of Abstracts*. Finland, August 8-14, 2004.

ST. LOUIS, V. L.; KELLY, C. A.; DUCHEMIN, E.; RUDD, J. W. M. & ROSENBERG, D. M. (2000). Reservoir surfaces of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate. *Bioscience*, **50**, 766-775.

STRIEGL, R. G. & MICHMERHUIZEN, C. M. (1998). Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two north-central Minnesota lakes. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 1519-1529.

TUNDISI, J. G. (1999). *Reservatórios como sistemas complexos : teoria, aplicações e perspectivas para usos múltiplos*. Ecologia de reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais. Editor: Raoul Henry. Fundibio: Fapesp. Botucatu, 800 p.

UTSUMI, M.; NOJIRI, Y.; NAKAMURA, T.; NOZAWA, T.; OTSUKI, A.; TAKAMURA, N.; WATANABE, M. & SEKI, H. (1998). Dynamics of dissolved methane and methane oxidation in dimitric Lake Nojiri during winter. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 10-17.

WETZEL, R. G. (1993). *Limnologia*. Tradução: Maria José Boavita. 2⁰ Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 919 p.

WAHLEN, M.; TANAKA, N.; HENRY, R.; DECK, B.; ZEGLEN, J.; VOGEL, J. S.; SOUTHON, J.; SHEMESH, A.; FAIRBANKS, R. & BROECKER, W. (1989). Carbon-14 in methane sources in atmospheric methane: the contribution from fossil carbon. *Science*, **245**, 286-290.

WUEBBLES, D. J. (1994). *Global climate change due to radiatively active gases*. In Global Atmospheric Chemical Change, Edited By C. N. Hewitt and W. T. Sturges. 1⁰ Ed. Chapman & Hall. London, 470 p.

APÊNDICE A

LISTA DE TABELAS

Tabela 27: <i>Sítio rio Comprido, UHE-Miranda, dia 02/10/01, horário 10:32.....</i>	123
Tabela 28: <i>Sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 02/10/01, horário 17:04.....</i>	124
Tabela 29: <i>Sítio riacho rio Claro, UHE-Miranda, dia 03/10/01, horário 10:09.....</i>	124
Tabela 30: <i>Sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 13/08/02, horário 11:20.....</i>	125
Tabela 31: <i>Sítio rio Comprido, UHE-Miranda, dia 13/08/02, horário 15:16.....</i>	125
Tabela 32: <i>Sítio Prainha Barragem, UHE-Miranda, dia 15/08/02, horário 09:56.....</i>	126
Tabela 33: <i>Sítio rio Curitiba, UHE-Xingó, dia 26/02/02, horário 10:32.....</i>	127
Tabela 34: <i>Sítio Carrancas, UHE-Xingó, dia 27/02/02, horário 13:56.....</i>	127
Tabela 35: <i>Sítio Paliteiro rio São Francisco, UHE-Xingó, dia 27/02/02, horário 15:37.....</i>	128
Tabela 36: <i>Sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 28/02/02, horário 11:40.....</i>	128
Tabela 37: <i>Sítio Carrancas, UHE-Xingó, dia 02/04/02, horário 09:10.....</i>	129
Tabela 38: <i>Sítio Olho D'aguinha, UHE-Xingó, dia 02/04/02, horário 14:30.....</i>	129
Tabela 39: <i>Sítio Uruçu, UHE-Xingó, dia 03/04/02, horário 10:16.....</i>	130

Tabela 40: <i>Sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 03/04/02, horário 12:19.....</i>	130
Tabela 41: <i>Sítio Xingozinho, UHE-Xingó, dia 03/04/02, horário 14:22.....</i>	131
Tabela 42: <i>Sítio Ilha do seu Hermes 1, UHE-Xingó, dia 17/09/02, horário 09:25.....</i>	131
Tabela 43: <i>Sítio Ilha do seu Hermes 2, UHE-Xingó, dia 17/09/02, horário 09:49.....</i>	132
Tabela 44: <i>Sítio Ilha do seu Hermes 1, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 09:25.....</i>	132
Tabela 45: <i>Sítio a deriva, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 10:17..</i>	133
Tabela 46: <i>Sítio 1,6 km da IH, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 12:17.....</i>	133
Tabela 47 <i>Sítio Ilha do seu Hermes 2, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 13:54.....</i>	134
Tabela 48: <i>Sítio 1,6 km da IH, UHE-Xingó, dia 19/09/02, horário 08:35.....</i>	134
Tabela 49: <i>Sítio Uruçu, UHE-Xingó, dia 19/09/02, horário 09:44.....</i>	135
Tabela 50: <i>Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03, horário 16:12.....</i>	136
Tabela 51: <i>Sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03, horário 16:54.....</i>	136
Tabela 52: <i>Sítio Goiabeira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03, horário 11:23.....</i>	137
Tabela 53: <i>Sítio Maria Ferreira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03, horário 15:32.....</i>	137
Tabela 54: <i>Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 20/02/03, horário 14:39.....</i>	138

Tabela 55: <i>Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 28/07/03,</i> <i>horário 10:58.....</i>	138
Tabela 56: <i>Sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia</i> <i>29/07/03, horário 16:12.....</i>	139
Tabela 57: <i>Sítio Maria Ferreira, UHE-Ribeirão das Lages, dia</i> <i>31/07/03, horário 11:50.....</i>	139
Tabela 58: <i>Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 31/07/03,</i> <i>horário 15:38.....</i>	140
Tabela 59: <i>Sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 21/11/02, horário</i> <i>09:10.....</i>	141
Tabela 60: <i>Sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 21/11/02, horário</i> <i>13:38.....</i>	141
Tabela 61: <i>Sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 07/03/03, horário</i> <i>10:25.....</i>	142
Tabela 62: <i>Sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 07/03/03, horário</i> <i>12:15.....</i>	142

APÊNDICE A

Dados de concentração (C) e fluxo (Q) para CH₄ e CO₂ obtidos com câmaras de difusão (Tabelas 27 a 62) nos reservatórios UHE-Miranda, Xingó, Ribeirão das Lages e Represa do Lobo. Para diminuir a incerteza dos resultados das emissões de CH₄ e CO₂ adotou-se o critério de exclusão quando a variabilidade “S” $\geq$ 5%.

A partir da campanha a UHE-Ribeirão das Lages, passamos a utilizar também ajuste linear da concentração y em função do tempo t ($y = a + bt$). Um conjunto de concentrações correspondente a equilibrações 0, 3, 6 e 12 minutos deve apresentar uma seqüência monotônica, seja crescente ou decrescente de concentrações em função do tempo. Porém, devido a não homogeneidade da água, há casos em que a monotonicidade não é obedecida, como acontece nos dados das Tabelas 55, 57 e 58.

Tabela 27: *Sítio rio Comprido, UHE-Miranda, dia 02/10/01, horário 10:32*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,10	28,46	352	3363
3	3,58		426	
6	8,67		540	
12	8,23		464	
	S= 6,05%		S= 3,52%	
	$y = 9,62 - 7,89e^{(-0,19t)}$		$y = 495,92 - 147,72e^{(-0,42t)}$	

Tabela 28: *Sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 02/10/01, horário 17:04*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,80	14,75	339	5122
3	3,24		360	
6	4,48		279	
12	8,63		446	
S= 1,85%			S= 8,16%	
y= 14,90-13,49e ^(-0,06t)			y= 361,67-22,67e ^(-4,21t)	

Tabela 29: *Sítio riacho rio Claro, UHE-Miranda, dia 03/10/01, horário 10:09*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,12	61,04	313	1249
3	7,70		378	
6	13,06		374	
12	30,45		413	
S= 2,08%			S= 1,28%	
y= 56,97-56,67e ^(-0,06t)			y= 412,61-96,88e ^(-0,24t)	

Tabela 30: *Sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 13/08/02, horário 11:20*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,94	12,80	388	-4100
3	2,85		400	
6	3,66		395	
12	6,45		333	
S= 1,79%			S= 3,51%	
y= 10,66-9,0e ^(-0,06t)			y= 376,0+12,0e ^(-4,83t)	

Tabela 31: *Sítio rio Comprido, UHE-Miranda, dia 13/08/02, horário 15:16*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,74	7,37	453	-12002
3	2,57		402	
6	2,87		430	
12	3,54		426	
S= 0,85%			S= 1,28%	
y= 3,98-2,22e ^(0,13t)			y= 419,0+33,67e ^(-5,04t)	

Tabela 32: *Sítio Prainha Barragem, UHE-Miranda, dia 15/08/02, horário 09:56*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,50	3,72	427	-1082
3	1,87		383	
6	2,02		361	
12	2,81		313	
	S= 1,32%		S= 0,63%	
	y= 3,90-2,44e ^(0,06t)		y= 260,0+166,0e ^(0,09t)	

Tabela 33: *Sítio rio Curitiba, UHE-Xingó, dia 26/02/02, horário 10:32*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	4,92	256	304	-686
3	22,43		268	
6	41,94		292	
12	89,40		205	
S= 1,73%			S= 8,96%	
$y= 163,63-163,64e^{(-0,06t)}$			$y= 111,28+196,09e^{(-0,05t)}$	

Tabela 34: *Sítio Carrancas, UHE-Xingó, dia 27/02/02, horário 13:56*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,09	2,95	245	300
3	2,16		234	
6	2,48		275	
12	3,07		249	
S= 1,27%			S= 2,69%	
$y= 4,10-2,12e^{(-0,05t)}$			$y= 257,78-16,19e^{(-0,25t)}$	

Tabela 35: *Sítio Paliteiro rio São Francisco, UHE-Xingó, dia 27/02/02, horário 15:37*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,69	2,79	270	-606
3	2,12		260	
6	2,07		244	
12	2,61		253	
S= 1,65%			S= 0,92%	
$y = 3,14 - 1,42e^{(-0,07t)}$			$y = 249,05 + 21,56e^{(-0,38t)}$	

Tabela 36: *Sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 28/02/02, horário 11:40*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	3,09	0	257	-2585
3	1,76		171	
6	2,71		197	
12	3,17		142	
S= 9,98%			S= 6,15%	
$y = 2,55 + 0,54e^{(-2,95t)}$			$y = 155,36 + 98,72e^{(-0,36t)}$	

Tabela 37: *Sítio Carrancas, UHE-Xingó, dia 02/04/02, horário 09:10*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,43	0	321	-1955
3	2,24		275	
6	2,17		266	
12	2,38		258	
S= 5,09%			S= 0,28%	
$y = 2,28 + 9,41 \times 10^{-3} e^{(2,13t)}$			$y = 259,0 + 61,9 e^{(-0,43t)}$	

Tabela 38: *Sítio Olho D'aguinha, UHE-Xingó, dia 02/04/02, horário 14:30*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,61	6,75	240	-1036
3	2,14		226	
6	2,77		170	
12	3,31		162	
S= 0,70%			S= 4,41%	
$y = 4,04 - 2,46 e^{(-0,10t)}$			$y = 133,0 + 111,0 e^{(-0,13t)}$	

Tabela 39: *Sítio Uruçu, UHE-Xingó, dia 03/04/02, horário 10:16*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,03	67,20	255	794
3	7,30		273	
6	13,54		296	
12	18,72		299	
S= 1,11%			S= 0,62%	
$y = 25,6 - 23,9e^{(-0,10t)}$			$y = 305,0 + 51,1e^{(-0,21t)}$	

Tabela 40: *Sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 03/04/02, horário 12:19*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,89	6,16	265	-1188
3	2,26		220	
6	2,60		207	
12	4,01		120	
S= 1,77%			S= 136%	
$y = 6,12 - 4,40e^{(-0,05t)}$			$y = 4,25 + 264,0e^{(-0,06t)}$	

Tabela 41: *Sítio Xingozinho, UHE-Xingó, dia 03/04/02, horário 14:22*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,08	3,48	261	374
3	2,19		267	
6	2,64		281	
12	3,16		278	
S= 1,14%			S= 0,59%	
$y = 4,16 - 2,17e^{(-0,06t)}$			$y = 281,0 - 20,8e^{(-0,24t)}$	

Tabela 42: *Sítio Ilha do seu Hermes 1, UHE-Xingó, dia 17/09/02, horário 09:25*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,97	0,90	392	-430
3	2,01		381	
6	2,12		368	
12	2,25		343	
S= 0,42%			S= 0,38%	
$y = 2,49 - 0,54e^{(-0,06t)}$			$y = 304,0 - 90,0e^{(-0,06t)}$	

Tabela 43: *Sítio Ilha do seu Hermes 2, UHE-Xingó, dia 17/09/02, horário 09:49*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,85	2,96	387	-842
3	2,13		358	
6	2,33		337	
12	2,74		310	
S= 0,40%			S= 0,05%	
y= 3,30-1,47e ^(-0,08t)			y= 282,0+105,0e ^(-0,11t)	

Tabela 44: *Sítio Ilha do seu Hermes 1, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 09:25*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,76	1,40	382	802
3	1,93		394	
6	1,97		393	
12	2,20		490	
S= 0,58%			S= 1,69%	
y= 2,47-0,71e ^(-0,07t)			y= 609,0-242,0e ^(-0,05t)	

Tabela 45: *Sítio a deriva, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 10:17*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,95	4,46	426	-1118
3	2,11		411	
6	2,67		348	
12	3,34		328	
S= 1,25%			S= 2,23%	
$y = 4,61 - 2,77e^{(-0,06t)}$			$y = 277,0 + 155,0e^{(-0,10t)}$	

Tabela 46: *Sítio 1,6 km da IH, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 12:17*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,81	3,73	393	-617
3	2,13		356	
6	2,43		369	
12	2,92		311	
S= 0,40%			S= 2,53%	
$y = 3,64 - 1,85e^{(-0,08t)}$			$y = 251,0 + 140,0e^{(-0,06t)}$	

Tabela 47: *Sítio Ilha do seu Hermes 2, UHE-Xingó, dia 18/09/02, horário 13:54*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,84	1,98	409	-8690
3	2,09		375	
6	2,14		404	
12	2,44		377	
S= 0,72%			S= 1,51%	
$y = 2,76 - 0,91e^{(-0,08t)}$			$y = 385,0 + 23,8e^{(-4,94t)}$	

Tabela 48: *Sítio 1,6 km da IH, UHE-Xingó, dia 19/09/02, horário 08:35*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,02	3,78	432	-747
3	2,19		421	
6	2,52		432	
12	3,28		436	
S= 1,26%			S= 0,64%	
$y = 4,53 - 2,62e^{(-0,05t)}$			$y = 430,0 - 2,42e^{(-4,17t)}$	

Tabela 49: *Sítio Uruçu, UHE-Xingó, dia 19/09/02, horário 09:44*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,90	21,60	455	1655
3	3,93		424	
6	5,44		450	
12	8,30		507	
	S= 0,66%		S= 3,24%	
	y= 12,20-10,40e ^(-0,08t)		y= 460,0-4,79e ^(-4,68t)	

Tabela 50: *Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03, horário 16:12*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,72	6,37	400	-1452
3	2,11		409	
6	2,75		291	
12	3,79		345	
S= 1,10%			S= 5,55%	
y= 5,54-3,94e ^(-0,06t)			y= 320,0+89,4e ^(-0,23t)	

Tabela 51: *Sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03, horário 16:54*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,71	2,51	319	-8264
3	1,74		289	
6	1,90		308	
12	2,52		285	
S= 1,82%			S= 1,48%	
y= 3,42-1,83e ^(-0,05t)			y= 294,0+25,0e ^(-4,60t)	

Tabela 52: *Sítio Goiabeira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03, horário 11:23*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,91	8,23	346	2391
3	2,68		346	
6	2,83		376	
12	3,20		334	
S= 1,02%			S= 2,17%	
y= 3,24-1,31e ^(-0,24t)			y= 352,0-6,0e ^(-5,55t)	

Tabela 53: *Sítio Maria Ferreira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03, horário 15:32*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,65	22,30	343	-89
3	5,52		343	
6	5,72		337	
12	8,03		342	
S= 2,42%			S= 0,32%	
y= 9,08-6,26e ^(-0,14t)			Y= 340,0+3,12e ^(-0,40t)	

Tabela 54: *Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 20/02/03, horário 14:39*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,14	3,65	285	-1154
3	2,36		258	
6	2,82		241	
12	3,19		242	
S= 0,85%			S= 0,55%	
$y = 3,87 - 1,77e^{(-0,08t)}$			$y = 239,0 + 46,0e^{(-0,35t)}$	

Tabela 55: *Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 28/07/03, horário 10:58*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,98	0,24	404	1547
3	1,84		446	
6	1,95		470	
12	2,05		482	
			S= 0,13%	
$y = 1,92 + 0,01t$			$y = 487,0 + 83,20e^{(-0,25t)}$	

Tabela 56: *Sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia 29/07/03, horário 16:12*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,89	3,06	374	103733
3	2,10		911	
6	2,31		417	
12	2,84		419	
S= 0,95%			S= 17,3%	
$y = 3,78 - 1,95e^{(-0,06t)}$			$y = 582,0 - 208,0^{(-6,66t)}$	

Tabela 57: *Sítio Maria Ferreira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 31/07/03, horário 11:50*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	14,8	8,57	375	-295
3	15,4		285	
6	16,1		330	
12	17,5		304	
S= 0,37%				
$y = 19,7 - 5,05e^{(-0,06t)}$			$y = 344,2 - 3,94t$	

Tabela 58: *Sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 31/07/03, horário 15:38*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	1,90	0,32	327	969
3	2,07		418	
6	1,93		412	
12	2,09		499	
	y= 1,94+0,01t		y= 346,0+12,95t	

Tabela 59: *Sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 21/11/02, horário 09:10*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,09	6,80	491	108
3	2,56		454	
6	3,30		516	
12	4,27		494	
S= 0,87%			S= 2,28%	
$y = 5,91 - 3,92e^{(-0,07t)}$			$y = 448,0 + 3,0e^{(-4,66t)}$	

Tabela 60: *Sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 21/11/02, horário 13:38*

CH ₄			CO ₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,05	3,79	440	24
3	2,26		395	
6	2,55		396	
12	3,41		434	
S= 1,35%			S= 1,92%	
$y = 4,76 - 2,82e^{(-0,05t)}$			$y = 408,0 + 31,7e^{(-5,22t)}$	

Tabela 61: *Sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 07/03/03, horário 10:25*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,29	122,00	357	576
3	7,27		376	
6	6,31		407	
12	8,43		443	
S= 5,02%			S= 1,87%	
$y = 7,44 - 5,15e^{(-0,94t)}$			$y = 499,0 - 137,0e^{(-0,06t)}$	

Tabela 62: *Sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 07/03/03, horário 12:15*

CH₄			CO₂	
Tempo (min)	C (ppm)	Q (mg CH ₄ m ⁻² d ⁻¹)	C (ppm)	Q (mg CO ₂ m ⁻² d ⁻¹)
0	2,35	142,00	377	191
3	10,80		399	
6	16,30		367	
12	56,80		414	
S= 3,11%			S= 1,70%	
$y = 115,0 - 117,0e^{(-0,05t)}$			$y = 447,0 - 70,3e^{(-0,04t)}$	

APÊNDICE B

LISTA DE FIGURAS

Figura 59: <i>Perfil sítio rio Comprido, UHE-Miranda, dia 02/10/01 (1ª campanha)</i>	145
Figura 60: <i>Perfil sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 02/10/01 (1ª campanha)</i>	146
Figura 61: <i>Perfil sítio riacho rio Claro, UHE-Miranda, dia 03/10/01 (1ª campanha)</i>	146
Figura 62: <i>Perfil sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 14/08/02 (2ª campanha)</i>	147
Figura 63: <i>Perfil sítio Rio Comprido, UHE-Miranda, dia 13/08/02 (2ª campanha)</i>	147
Figura 64: <i>Perfil sítio Prainha Barragem, UHE-Miranda, dia 15/08/02 (2ª campanha)</i>	148
Figura 65: <i>Perfil sítio rio Curitiba, UHE-Xingó, dia 26/02/02 (1ª campanha)</i>	149
Figura 66: <i>Perfil sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 28/02/02 (1ª campanha)</i>	149
Figura 67: <i>Perfil sítio Olho D'aguinha, UHE-Xingó, dia 02/04/02 (2ª campanha)</i>	150
Figura 68: <i>Perfil sítio Uruçu, UHE-Xingó, dia 03/04/02 (2ª campanha)</i>	150
Figura 69: <i>Perfil sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 03/04/02 (2ª campanha)</i>	151
Figura 70: <i>Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03 (1ª campanha)</i>	152
Figura 71: <i>Perfil sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03 (1ª campanha)</i>	152

Figura 72	<i>Perfil sítio Goiabeira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03 (1ª campanha).....</i>	153
Figura 73:	<i>Perfil sítio Maria Ferreira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03 (1ª campanha).....</i>	153
Figura 74:	<i>Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 20/02/03 (1ª campanha).....</i>	154
Figura 75:	<i>Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 28/07/03 (2ª campanha).....</i>	154
Figura 76:	<i>Perfil sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia 29/07/03 (2ª campanha).....</i>	155
Figura 77:	<i>Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 31/07/03 (2ª campanha).....</i>	155
Figura 78:	<i>Perfil sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 21/11/02 (1ª campanha).....</i>	156
Figura 79:	<i>Perfil sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 21/11/02 (1ª campanha).....</i>	156
Figura 80:	<i>Perfil sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 07/03/03 (2ª campanha).....</i>	157
Figura 81:	<i>Perfil sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 07/03/03(2ª campanha).....</i>	157

APÊNDICE B

Perfis de variáveis físicas e químicas (oxigênio dissolvido, pH, temperatura e condutividade) versus profundidade (Figuras 59 a 81) obtidos nos reservatórios UHE-Miranda, Xingó, Ribeirão das Lages e Represa do Lobo.

Figura 59: Perfil sítio rio Comprido, UHE-Miranda, dia 02/10/01 (1^a campanha).

Figura 60: Perfil sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 02/10/01 (1^a campanha).

Figura 61: Perfil sítio riacho rio Claro, UHE-Miranda, dia 03/10/01 (1^a campanha).

Figura 62: Perfil sítio Braço das Palmeiras, UHE-Miranda, dia 14/08/02 (2^a campanha).

Figura 63: Perfil sítio Rio Comprido, UHE-Miranda, dia 13/08/02 (2^a campanha).

Figura 64: Perfil sítio Prainha Barragem, UHE-Miranda, dia 15/08/02 (2^a campanha).

Figura 65: Perfil sítio rio Curituba, UHE-Xingó, dia 26/02/02 (1^a campanha).

Figura 66: Perfil sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 28/02/02 (1^a campanha).

Figura 67: Perfil sítio Olho D'aguinha, UHE-Xingó, dia 02/04/02 (2^a campanha).

Figura 68: Perfil sítio Uruçu, UHE-Xingó, dia 03/04/02 (2^a campanha).

Figura 69: Perfil sítio Cachoeira do Lamarão, UHE-Xingó, dia 03/04/02 (2^a campanha).

Figura 70: Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03 (1^a campanha).

Figura 71: Perfil sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia 17/02/03 (1^a campanha).

Figura 72: Perfil sítio Goiabeira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03 (1ª campanha).

Figura 73: Perfil sítio Maria Ferreira, UHE-Ribeirão das Lages, dia 18/02/03 (1ª campanha).

Figura 74: Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 20/02/03 (1^a campanha).

Figura 75: Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 28/07/03 (2^a campanha).

Figura 76: Perfil sítio Ilha do Algodão, UHE-Ribeirão das Lages, dia 29/07/03 (2^a campanha).

Figura 77: Perfil sítio Candinho, UHE-Ribeirão das Lages, dia 31/07/03 (2^a campanha).

Figura 78: Perfil sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 21/11/02 (1^a campanha).

Figura 79: Perfil sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 21/11/02 (1^a campanha).

Figura 80: Perfil sítio Perdizes, Represa do Lobo, dia 07/03/03 (2^a campanha).

Figura 81: Perfil sítio Barragem, Represa do Lobo, dia 07/03/03(2^a campanha).