Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”
Centro de Energia Nuclear na Agricultura

Variação sazonal de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido
nitroso (N₂O) no rio Tocantins, à jusante do reservatório da UHE de Tucuruí

Maria Gabriella da Silva Araújo

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ecologia
Aplicada

Piracicaba
2020

Maria Gabriella da Silva Araújo
Bacharel em Engenharia Ambiental e Energias Renováveis

Variação sazonal de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) no rio
Tocantins, à jusante do reservatório da UHE de Tucuruí

Orientadora:
Profa. Dra. **VANIA NEU**

Co-orientador:
Prof. Dr. **MARCELO ZACHARIAS MOREIRA**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ecologia
Aplicada

Piracicaba
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Araújo, Maria Gabriella da Silva

Variação sazonal de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) no rio Tocantins, à jusante do reservatório da UHE de Tucuruí / Maria Gabriella da Silva Araújo. - - Piracicaba, 2020.

66 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

1. Biogeoquímica fluvial 2. Gases de efeito estufa 3. Sistemas fluviais 4. Fluxo de gases I. Título

*À minha maior inspiração, meu avô
Carlos Angelim (in memoriam).*

Ofereço

*Aos meus pais Socorro e Inácio Araújo e
Irmão Arthur Araújo pelo incentivo e apoio.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria do Socorro e Inácio Araújo, e irmão, Pedro Arthur. Sem o apoio, incentivo e, sobretudo, amor incondicional de vocês, nada seria possível. Vocês sempre foram o meu porto seguro para que pudesse, não só sonhar, mas tornar realidade qualquer sonho.

Ao meu querido avô, Carlos Angelim (*in memoriam*), que tão recentemente não se faz mais presente entre nós, mas deixou seus ensinamentos e perpetuou em mim o exemplo de homem e profissional ético e responsável. Você foi e sempre será minha inspiração!

À Professora Vania Neu, pela sua orientação, mas além disso, a amizade, paciência e confiança em meu trabalho desde a graduação. Você é a principal motivadora para eu ter investido e me dedicado a este sonho. Não tenho palavras que descreva o que isso representa para mim.

Aos amigos, Kelvyn Santos, Domickson Costa, Lucas Souza e Victor Guedes, por sempre dividirmos momentos bons e ruins, apesar da distância sempre estiveram presentes na minha vida. Mas, em especial, sou muito grata ao Victor Guedes, pela sua direta contribuição neste trabalho e total companheirismo e apoio às inúmeras situações.

A todos os novos amigos que fiz em Piracicaba, obrigada pelo convívio, pelos bons momentos e pela amizade, através dela, por muitas vezes, destilamos as aflições de estar longe de casa. Dividi com vocês a alegria e o prazer de ter boas amizades!

Agradeço ao Acacio Navarrete pelo suporte e por tantas vezes que pude desfrutar de sua companhia e de sua família, assim como, por ter contribuído com a minha formação e motivação pela pesquisa.

Aos amigos do LEI, mas em especial à Siglea Chaves, Rodrigo Figueiredo e Taciana Gomes, pela amizade, oportunidade de partilharmos experiências e o convívio diário.

Ao Professor Dr. Luiz Antonio Martinelli (Zebu), agradeço a oportunidade de desfrutar de sua experiência e conhecimento, pela paciência, convivência, confiança, motivação e sobretudo pelo aprendizado profissional e pessoal.

Ao Professor Dr. Marcelo Moreira pela co-orientação, paciência e contribuição ao desenvolvimento deste trabalho.

À Alexandra Montebelo pelas análises e ao Professor Dr. Alex Vladimir Krusche pela coordenação do projeto “O papel dos rios no ciclo regional de carbono na Amazônia”, o qual deu origem a este trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Ecologia Aplicada Interunidades – CENA/ESALQ, em especial à Antonia Mara, secretária do programa, pelo excelente trabalho e suporte aos alunos.

Ao CENA e ESALQ/USP, por me acolherem e garantirem minha formação com excelência, fomentando e dando suporte à pesquisa e ensino, além do incentivo à prática de esportes e todo apoio necessário ao discente. Este lugar se tornou minha segunda casa!

Ao CNPq, pelo apoio financeiro que tornou possível o presente trabalho ser realizado.

No mais, aos que estiveram presente em mais esta etapa da minha vida,

MUITO OBRIGADA!

*Não seja escravo do seu passado.
Mergulhe em mares grandiosos, vá bem
fundo e nade até bem longe, e voltará
com respeito por si mesmo, com um novo
vigor, com uma experiência a mais que
explicará e superará a anterior.*

Ralph Waldo Emerson

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	11
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. ESTADO DA ARTE	17
2.1. Dinâmica dos gases em ambientes aquáticos	17
2.1.1. Dióxido de Carbono e Metano	18
2.1.2. Óxido Nitroso	21
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1. Caracterização da Área de Estudo	25
3.2. Procedimentos Metodológicos	29
3.2.1. Delineamento Experimental	29
3.2.2. Determinação dos parâmetros físico-químicos da água do rio.....	30
3.2.3. Determinação da Concentração, Fluxo e Análise Isotópica dos Gases.....	31
3.2.4. Estimativa de emissão anual.....	35
3.2.5. Análise estatística	35
4. RESULTADOS	37
4.1. Caracterização Hidrológica	37
4.2. Parâmetros Físico-químicos da Água.....	38
4.3. Concentração, Fluxo e Análise Isotópica dos Gases	39
5. DISCUSSÃO.....	43
5.1. Caracterização Hidrológica	43
5.2. Parâmetros Físico-químicos da Água.....	44
5.3. Concentração, Fluxo dos Gases e Análise Isotópica do CO ₂	44
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS	53

RESUMO

Variação sazonal de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) no rio Tocantins, à jusante do reservatório da UHE de Tucuruí

Os rios desempenham um papel importante no balanço regional e global de carbono e nitrogênio, por meio do processamento e da emissão de gases para a atmosfera. Nesse sentido, o objetivo deste estudo é investigar a dinâmica do dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) no rio Tocantins. O estudo foi desenvolvido na região do baixo Tocantins, à jusante da usina hidrelétrica de Tucuruí. As amostragens foram realizadas mensalmente entre setembro de 2014 a novembro de 2016, no canal principal do rio Tocantins, à 30 cm e 60% de profundidade do rio, a partir da superfície. As coletas foram realizadas com o auxílio de uma bomba de imersão, que sob fluxo contínuo, bombeou água do rio para dentro de uma proveta graduada de 2 litros. A obtenção de amostras destinadas à determinação da pressão parcial do CO₂, N₂O e CH₄ na água do rio foi realizada por meio da técnica do equilíbrio de fases água-ar (*headspace*). O ar atmosférico foi coletado por meio de seringas à 3 m da superfície do rio. A partir das amostras de gases da água e do ar, determinou-se a composição isotópica do CO₂. A *p*CO₂ também foi determinada *in situ* por meio de um analisador de gases por infravermelho (LiCor, modelo LI-820) conectado a um sistema equilibrador e um computador portátil. A determinação do fluxo de CO₂ foi realizado pela técnica da câmara flutuante conectada ao analisador de gás por infravermelho. Já os fluxos de CH₄ e de N₂O foram calculados com base na velocidade de transferência do CO₂, obtida a partir de seu fluxo, e o número de Schmidt de cada gás. *In situ*, também foram determinados os parâmetros físico-químicos da água (oxigênio dissolvido, pH, condutividade elétrica e temperatura), velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar. A concentração dos gases e análise isotópica foram realizadas nos Laboratórios de Análise Ambiental e Ecologia Isotópica do CENA/USP. Os resultados indicam águas supersaturadas em CO₂ ($1.082,4 \pm 624,4 \mu\text{atm}$), CH₄ ($0,12 \pm 0,05 \mu\text{M}$) e N₂O ($8,9 \pm 1,2 \text{ nM}$), com diferença sazonal significativa ($p < 0,05$) para o CO₂ e o CH₄. Os fluxos sentido rio-atmosfera, foram de $1,91 \pm 3,42 \mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $9,6 \pm 13,1 \text{ mmol CH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; e $0,08 \pm 0,06 \text{ mmol N}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, não ocorrendo diferença sazonal significativa ($p > 0,05$) apenas para o CO₂. Os resultados obtidos convergem para confirmação que o rio Tocantins é uma fonte de CO₂, CH₄ e N₂O para a atmosfera e o fluxo desses gases, assim como os parâmetros físico-químicos da água, são governados principalmente pela flutuação sazonal do nível da água. No ponto à jusante da represa de Tucuruí, o fluxo de CO₂ e N₂O foi de, aproximadamente, 2 e 1,5 vezes menor, respectivamente, em relação ao reservatório da UHE. Esses resultados reforçam que a formação de sistemas lênticos modificam a transferência de carbono e nitrogênio à jusante, reconfigurando o estado trófico do rio, no reservatório e nos trechos à montante e jusante do barramento. Com uma significativa correlação observada entre o $\delta^{13}\text{CO}_2$ dissolvido na água e a vazão do rio, a diferença observada entre as médias dos períodos de maior vazão ($-23,2 \pm 5,1\text{‰}$) e menor vazão ($-16,6 \pm 2,7\text{‰}$) sugere que haja uma mudança de fontes de carbono para o canal do rio conforme a sazonalidade. A partir dos fluxos dos gases mensurados no rio Tocantins, as estimativas de emissões anuais de GEE's dos sistemas aquáticos da bacia são de $50,3 \text{ Tg C} \cdot \text{ano}^{-1}$, $1,07 \text{ Tg CH}_4 \cdot \text{ano}^{-1}$ e $24,4 \text{ Gg N} \cdot \text{ano}^{-1}$, contribuindo em aproximadamente 0,7%; 0,9% e 7,3% das emissões globais de CO₂, CH₄ e N₂O dos ambientes aquáticos continentais estimadas. O CO₂ foi o gás emitido em maior quantidade, seguido do CH₄ e do N₂O. Os resultados deste estudo evidenciam a relação das variáveis hidrobiogeoquímicas na dinâmica (produção e consumo) dos gases que estão dissolvidos na coluna d'água de rios. Diante do que foi apresentado, destaco a importância deste estudo por fornecer uma base de dados ainda não gerada para a região do baixo Tocantins, principalmente, quanto à dinâmica de gases de efeito estufa.

Palavras-chave: Biogeoquímica, Gases de efeito estufa, Sistemas fluviais, Fluxo de gases

ABSTRACT

Seasonal variation of carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) in the Tocantins river, downstream of Tucuruí hydroelectric reservoir

Rivers play an important role in the regional and global balance of carbon and nitrogen, through the processing and emission of gases into the atmosphere. Accordingly, the aim of this study is to investigate the dynamics of carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) in Tocantins river. The study was carried out in the region of the lower Tocantins, downstream from the Tucuruí hydroelectric dam. Samples were taken monthly between September/2014 and November/2016 in the main channel of Tocantins river, 30 cm and 60% river depth, from the surface. Samples were collected with the aid of an immersion pump which, under continuous flow, river water pumped into a 2 liter graduated cylinder. Sampling for determining the partial pressure of CO₂, N₂O and CH₄ in the river water was carried out using the water-air phase equilibrium technique (*headspace*). Atmospheric air was collected using syringes at 3 m from the river's surface. From the water and air gas samples, the isotopic composition of CO₂ was determined. *p*CO₂ was also determined in situ by means of an infrared gas analyzer (LiCor, model LI-820) connected to a balancing system and a portable computer. The CO₂ flow was determined by the floating chamber technique connected to the infrared gas analyzer. The CH₄ and N₂O flows were calculated based on the CO₂ transfer speed obtained from its flow and the Schmidt number of each gas. *In situ*, the physical-chemical parameters of the water (dissolved oxygen, pH, electrical conductivity and temperature), wind speed, temperature and relative air humidity were also determined. The concentration of gases and isotopic analysis were carried out at the Environmental Analysis and Isotopic Ecology Laboratories at CENA/USP. The results indicate supersaturated water in CO₂ ($1,082.4 \pm 624.4 \mu\text{atm}$), CH₄ ($0.12 \pm 0.05 \mu\text{M}$) and N₂O ($8.9 \pm 1.2 \text{ nM}$), with significant seasonal difference ($p < 0.05$) for CO₂ and CH₄. The positive flows, in the river-atmosphere direction, were $1.91 \pm 3.42 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $9.6 \pm 13.1 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; and $0.08 \pm 0.06 \text{ mmol N}_2\text{O m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, with no significant seasonal difference ($p > 0.05$) for CO₂ only. The results obtained converge to confirm that the Tocantins River is a source of CO₂, CH₄ and N₂O for the atmosphere and the flow of these gases, as well as the physical-chemical parameters of the water, are governed mainly by the seasonal fluctuation of the water level. At the point downstream of the Tucuruí dam, it had a CO₂ and N₂O flow of approximately 2 and 1.5 times less, respectively, in relation to the dam reservoir. These results reinforce that the formation of lentic systems modify the transfer of carbon and nitrogen downstream, reconfiguring the trophic state of the river, in the reservoir and in the sections upstream and downstream of the dam. With a significant correlation observed between the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ dissolved in water and the flow of the river, the difference observed between the averages of the periods of higher flow ($-23.2 \pm 5.1 \text{ ‰}$) and lower flow ($-16.6 \pm 2.7 \text{ ‰}$) suggests that there is a change in carbon sources for the river channel according to seasonality. From the gas flows measured in the Tocantins River, estimates of annual GHG emissions from aquatic systems in the basin are $50.3 \text{ Tg C year}^{-1}$, $1.07 \text{ Tg CH}_4 \text{ year}^{-1}$ and $24.4 \text{ Gg N year}^{-1}$, contributing approximately 0.7%, 0.9% and 7.3% of the global emissions of CO₂, CH₄ and N₂O from the estimated continental aquatic environments. CO₂ was the gas emitted in greater quantity, followed by CH₄ and N₂O. The results of this study show the relationship of hydrobiogeochemical variables in the dynamics (production and consumption) of gases that are dissolved in the water column of rivers. In light of what has been presented, highlight the importance of this study as it provides a database not yet generated for the region of the lower Tocantins, mainly regarding the dynamics of greenhouse gases.

Keywords: Biogeochemistry, Greenhouse gases, River systems, Gas flow

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Detalhamento das fases do ciclo biogeoquímico do nitrogênio.....	22
Figura 2. Mapa de localização da bacia do rio Tocantins e do ponto de amostragem, indicado pela marcação X em vermelho. Em verde, a representação do rio Tocantins e azul, o rio Araguaia.	26
Figura 3. Tipos climáticos da região hidrográfica Tocantins-Araguaia indicados pela escala em azul que, respectivamente, do mais intenso ao mais claro, são Aw, Af, Am e Cwa. As linhas brancas representam as isoietas de precipitação média histórica de 1977 a 2006, com seus respectivos valores, em mm.	27
Figura 4. Distribuição dos biomas abrangidos pela região hidrográfica Tocantins-Araguaia. Com representação do bioma Amazônico (em verde) e o bioma Cerrado (em amarelo).	29
Figura 5. Vazão média histórica, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, de 1987 a 2016 no baixo rio Tocantins.	30
Figura 6. Procedimentos para a extração de gases da água do rio pela técnica do <i>Headspace</i> . (a) Enchimento da garrafa com água; (b) seringas acopladas à rolha de silicone.	32
Figura 7. Determinação da $p\text{CO}_2$ <i>in situ</i> . (a) Analisador de gás acoplado ao computador portátil; (b) sistema equilibrador.....	33
Figura 8. Vazão média mensal da série histórica (1987-2016) e vazão mensal dos anos de estudo (2014 - 2016) no baixo Tocantins, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; precipitação média mensal da série histórica (1987-2016) e precipitação mensal, em mm, dos anos de estudo (2014 - 2016) na estação de Baião. Barras indicam desvio padrão mensal.	38
Figura 9. Média por período sazonal da $p\text{CO}_2$ (A) e do fluxo de CO_2 (B) da água do rio.....	39
Figura 10. Variação mensal da $p\text{CO}_2$ (μatm), fluxo de CO_2 ($\mu\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e vazão ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) do rio Tocantins durante o período de estudo.	40
Figura 11. Relação $\delta^{13}\text{CO}_2$ e $p\text{CO}_2$ da água do rio durante o período de estudo e média por período sazonal (círculos com desvio padrão).	41
Figura 12. Médias por período sazonal da concentração (A) e do fluxo de CH_4 (B) do rio.	42
Figura 13. Média por período sazonal da concentração (A) e fluxo de N_2O (B) do rio.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes para o cálculo do coeficiente de solubilidade do CO_2 ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), CH_4 ($\text{nmol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) e N_2O ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$).	34
Tabela 2. Vazões médias mensais, anuais, histórica (1987 - 2016) e dos períodos de maior e menor vazão do rio Tocantins, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, antes e após o represamento pela UHE de Tucuruí.	37
Tabela 3. Concentração e fluxo médio de CO_2 e CH_4 por período sazonal em diferentes de rios, reservatórios e à jusante de usinas hidrelétricas.	46

1. INTRODUÇÃO

As alterações climáticas globais são uma consequência da mudança no balanço de energia do sistema terrestre, causada pela emissão dos gases que aumentam o fenômeno denominado “efeito estufa” (GEE) (IPCC, 2014). Esses gases quando se concentram em maior quantidade na atmosfera reduzem a capacidade natural de distribuição e retorno da energia solar que chega à superfície terrestre (IPCC, 2001, 2014). Esse acúmulo de energia, portanto, ocasiona uma forçante radioativa positiva, o qual tende a promover um aquecimento do planeta Terra (IPCC, 2001).

O dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O) são os três GEE's com as maiores concentrações na atmosfera (IPCC, 2014). No período de 1750 à 2017, as emissões desses gases registraram uma elevação significativa na atmosfera de aproximadamente 46%, 157% e 22%, respectivamente (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION - WMO, 2018). Diante deste cenário global de mudanças, a preocupação em identificar e quantificar as fontes emissoras desses gases tornou-se primordial.

Nesse contexto de mudanças climáticas surge a importância dos ambientes aquáticos continentais. Os rios, lagos e reservatórios, por cobrirem apenas cerca de 3% da superfície terrestre (ARAÚJO et al., 2019), por muito tempo foram considerados insignificantes contribuidores na emissão de gases para atmosfera (COLE et al., 2007). No entanto, após desmistificada a noção que esses sistemas eram apenas receptores e condutores passivos de nutrientes para o oceano (NI et al., 2019; RICHEY et al., 2009; TEODORU et al., 2015), a quantificação dos fluxos de CO_2 , CH_4 e N_2O desses ecossistemas passou a ser prioritário (LI et al., 2018), apesar de não serem ainda incluídos nos inventários de emissão de GEE's (STANLEY et al., 2016).

Os rios, por serem sistemas heterotróficos (AMARAL et al., 2019; ELLIS et al., 2012; LI et al., 2018; MAYORGA et al., 2005), decompondo a matéria orgânica *in situ*, produzem CO_2 , CH_4 e/ou N_2O , os quais podem ser emitidos à atmosfera (AUFDENKAMPE et al., 2011; HAN et al., 2019), desempenhando assim um papel importante no balanço regional e global de carbono e nitrogênio (ABRIL et al., 2014; HOLGERSON; RAYMOND, 2016).

Sistemas lóticos, como rios e riachos, são considerados fontes importantes de CO_2 para a atmosfera devido à supersaturação desse gás em suas águas, tanto em regiões tropicais quanto temperadas (ELLIS et al., 2012; MAYORGA et al., 2005; NI et al., 2019). Este CO_2 presente na coluna d'água pode ser derivado e mantido por pelo menos três fontes: dos cursos d'água à montante; do solo, proveniente da respiração das raízes ou dos processos de remineralização do carbono e chegam ao curso d'água via água subterrânea; ou produção *in situ* pela decomposição da

matéria orgânica pela comunidade bentônica e outros organismos heterotróficos aquáticos (ABRIL et al., 2014; AMARAL et al., 2018; COLE et al., 2007; MAYORGA et al., 2005).

Quanto ao CH_4 , aproximadamente 60% do total emitido para a atmosfera é proveniente de fontes antropogênicas (por exemplo, ruminantes, plantio de arroz, exploração de combustíveis fósseis, aterros/lixões e queima de biomassa) e 40% de fontes naturais (por exemplo, áreas inundadas, rios, lagos e reservatórios) (WMO, 2018). Apesar das concentrações e emissões de CH_4 serem menores em relação ao CO_2 (BASTVIKEN et al., 2011), este gás possui um potencial de aquecimento 28 vezes maior (GWP_{100}) que o CO_2 (IPCC, 2014).

Em rios e estuários, a distribuição de CH_4 é controlada por uma complexa interação microbiana, resultando na sua produção (via metanogênese) e consumo (via metanotrofia) (BANGE et al., 2019). A metanogênese se dá pela fermentação da matéria orgânica por um grupo específico de organismos pertencentes ao domínio *Archea*, geralmente em ambientes anóxicos, como em sedimentos e camadas mais profundas da coluna d'água (BARROS et al., 2019; DEMARTY; BASTIEN, 2011). Além da via biológica, o CH_4 pode provir de ambientes ripários pelo aporte via águas subterrâneas (ROSENTRETER et al., 2018; SAWAKUCHI et al., 2016). A metanotrofia se trata da oxidação do metano produzido na água, sob condições aeróbicas e anaeróbicas, sendo um importante processo regulador da emissão desse gás para a atmosfera (BORREL et al., 2011). Ambos os processos são regulados pelas características físico-químicas e hidrológicas do ecossistema aquático, as quais podem determinar o processo predominante (DE FARIA et al., 2015; TEH et al., 2017).

Ainda que ocorra na atmosfera em menores concentrações, quando comparado aos outros dois gases, a taxa de aumento do N_2O no período entre 1750 a 2017 tem sido a maior dentre os três GEE's. Este aumento se deve principalmente ao uso excessivo de fertilizantes nitrogenados na agricultura, ocasionando o lançamento de N_2O pelos solos (WMO, 2018). No entanto, sua menor concentração relativa na atmosfera é compensada pelo alto potencial de aquecimento, GWP_{100} igual a 265, e tempo de vida, de cerca de 120 anos (IPCC, 2014).

Assim como o CH_4 , sua dinâmica é ditada por processos microbiológicos, que, por sua vez, são influenciados pelas condições ambientais e de oxi-redução do meio (HU; CHEN; DAHLGREN, 2016). Sua produção em ambientes aquáticos pode ocorrer por meio da nitrificação, oxidação de NH_4^+ à NO_3^- sob condições óxicas; ou pela desnitrificação, como produto intermediário da redução do NO_3^- à N_2 em ambiente anaeróbio (LIIKANEN; MARTIKAINEN, 2003; SANTORO; ENRICH-PRAST, 2011). A ocorrência destes processos, somado à outros fatores como turbulência da água, podem controlar a emissão do N_2O para a atmosfera (HU; CHEN; DAHLGREN, 2016; SOUZA; ENRICH-PRAST, 2012).

A diminuta contribuição dos rios como fonte de N_2O para a atmosfera (DEMARTY; BASTIEN, 2011) se deve às baixas concentrações das formas inorgânicas de nitrogênio dissolvidas (TUNDISI; TUNDISI, 2008), que, de certo modo, reduz a eficiência dos processos que produzem óxido nitroso nesses ambientes (BANGE et al., 2019). No entanto, este é um panorama que pode mudar em virtude da tendência de aumento da transferência de nitrogênio dos ambientes terrestres para os rios em decorrência da mudança de uso e cobertura dos solos das bacias, tornando os rios potenciais emissores de N_2O para atmosfera (COLE; CARACO, 2001; ROPER et al., 2013; TURNER et al., 2015).

A extensão da região amazônica, a qual representa cerca de 47% da superfície total do continente sul-americano (MÉRONA et al., 2010), reúne uma miríade de rios e lagos, e, conseqüentemente, quantidades significativas de água. No entanto, tal exuberância atraiu para a região planos ambiciosos de aproveitamento desse recurso. Em 1985, se estimava para região um potencial hidrelétrico de 73.380 MW, quase 45% do total estimado para todo o país e com uma previsão de implementação de mais de 60 represas para aproveitamento de todo esse potencial (JUNK; MELLO, 1987).

Foi nesse contexto que o projeto mais ambicioso de aproveitamento hidrelétrico na Amazônia (FEARNSIDE, 2001) se estabeleceu no rio Tocantins, há cerca de 45 anos, com a construção da Usina Hidrelétrica de Tucuruí (UHE Tucuruí). Junto à implantação da UHE, crescia, e se mantém até hoje, incertezas quanto aos reais impactos desse projeto, uma vez que, antes, durante e após a implantação da UHE a quantidade de estudos voltados ao monitoramento das águas do rio Tocantins foram incipientes.

Nesse sentido, este estudo se insere no âmbito do interesse em conhecer como e quanto os ecossistemas fluviais contribuem para emissões de GEE's para a atmosfera, em especial a bacia do rio Tocantins, a qual é tão pouco estudada e uma das mais ameaçadas pelo avanço da fronteira agropecuária. Além da oportunidade de contribuir para o entendimento da biogeoquímica do rio Tocantins, a jusante da barragem da UHE. Portanto, o objetivo principal é investigar a dinâmica dos três principais gases responsáveis pelo aquecimento global, à jusante da usina hidrelétrica de Tucuruí. Baseando-se em estudos pretéritos, as principais hipóteses deste estudo são: *i*) a flutuação do nível da água do Tocantins é o principal modulador do fluxo do CO_2 , CH_4 e N_2O e de parâmetros físico-químicos da água correlatos a estes; *ii*) o rio Tocantins, como tantos outros sistemas lóticos, é uma fonte desses gases para a atmosfera.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Dinâmica dos gases em ambientes aquáticos

Os estudos biogeoquímicos, que por muito tempo se direcionaram principalmente aos reservatórios atmosférico, terrestre e marinho, mais recente passaram a ter os sistemas aquáticos continentais como foco de suas investigações diante das estimativas não-conservativas que os modelos de balanços de massa indicavam. A principal hipótese, a partir destas evidências, é que estes balanços eram resultados principalmente dos processamentos dos compostos e substâncias internamente nestes ambientes aquáticos (COLE et al., 2007; MCCALLISTER; ISHIKAWA; KOTHAWALA, 2018). Com isso, estes estudos tornaram-se prioritários a fim de preencher lacunas e dar suporte ao entendimento da dinâmica dos ambientes aquáticos.

Com o tempo, mas ainda sem muitas certezas, constatou-se a emissão de GEE's pelos ambientes aquáticos continentais. Ainda que a preocupação mundial em relação ao aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera fosse de longas décadas (IPCC, 2014), somente a partir de 1990 se observa o aumento do interesse em quantificar a contribuição dos ambientes aquáticos continentais nas emissões dos GEE's para a atmosfera. Até hoje existe uma grande lacuna para uma série de ecossistemas e bacias, ao se falar em fluxos de gases, sendo a bacia do Tocantins uma delas.

Sistemas lóticos, como a área em estudo, apresentam maior contribuição quando comparado aos ambientes lênticos na emissão de gases para a atmosfera em escala global (GAGNE-MAYNARD et al., 2017). Atualmente são raras as microbacias que não apresentam trechos lênticos, em muitos casos isto decorre do represamento dos cursos d'água para construção de usinas hidrelétricas. Esta conversão afeta a dinâmica, estrutura e funcionamento destas microbacias, pois causa modificações no regime hidrológico, fluxo de nutrientes, sedimento, entre outros fatores (SOUZA et al., 2019).

A complexidade e dinâmica dos grandes rios despertou interesse para compreensão desses ambientes e como eles se inserem no balanço regional e global, principalmente, dos elementos carbono e nitrogênio. Desta forma, autores como Peter A. Raymond, Jonathan J. Cole, Jeffrey E. Richey, Nina F. Caraco, John Melack, Emilio Mayorga, David Bastviken, dentre outros, desenvolveram pesquisas promissoras que contribuiram para o estudo de gases em rios.

Reconhecidos como emissores de GEE's para a atmosfera, entender os sistemas fluviais quanto aos processos biogeoquímicos passou a ser prioritário para compreender quais mecanismos e forçantes que interferem na produção e consumo desses gases. No entanto, não é uma tarefa simples devido a integração de sistemas terrestres e aquáticos altamente heterogêneos em termos

climáticos, geomorfológicos, topográficos, vegetacionais, mudanças de uso e cobertura do solo, fragmentação de sistemas, dentre outros (MCCALLISTER; ISHIKAWA; KOTHAWALA, 2018). A bacia do rio Tocantins é um exemplo dessa heterogeneidade. Com suas nascentes no bioma cerrado e um curso médio e final drenando o bioma Amazônia, está sob influência de biomas com características térmicas e pluviométricas bem contrastantes (ANA, 2009).

Esta complexa dinâmica que ocorre nos sistemas aquáticos também está conectado à atmosfera, por meio da interface ar-água, ambiente de interação onde ocorre o processo de troca gasosa entre estes compartimentos. Esta transferência é afetada pela concentração de gás em ambos os compartimentos, altura da coluna d'água e pressão hidrostática que ela exerce, temperatura da água, velocidade e direção do vento (BELGER; FORSBERG; MELACK, 2011). As trocas gasosas de CO₂, CH₄ e N₂O através da interface ar-água podem ocorrer por difusão, ebulição ou transporte mediado por plantas (BAULCH et al., 2011). Devido às diferentes solubilidades, coeficientes de difusão, pressão parcial, entre outros fatores, são observadas diferentes vias de emissões dos gases na água (CASPER et al., 2000).

Nesse sentido, entender os processos internos dos sistemas aquáticos é de primordial importância para estimar quais os efeitos das mudanças climáticas globais sob estes ambientes e como a dinâmica dos gases pode ser afetada. As mudanças climáticas globais alteram a produção líquida dos ecossistemas em virtude das alterações na temperatura, concentração de gases, disponibilidade hídrica e na radiação solar (PRENTICE ET AL., 2001), assim como nas trocas líquidas dos elementos entre os ambientes devido às mudanças que interferem no ciclo hidrológico (HUNTINGTON et al., 2016). No entanto, os parâmetros ambientais desempenham uma importante influência sob a dinâmica dos gases, porém, ainda existem lacunas na compreensão de como as mudanças climáticas globais podem influenciar a dinâmica de gases nos sistemas aquáticos.

2.1.1. Dióxido de Carbono e Metano

Os ecossistemas aquáticos continentais, ao processarem a matéria orgânica proveniente dos ecossistemas terrestres, tornam-se fontes de carbono, por meio das consideráveis quantidades de CO₂ e CH₄ evadido para a atmosfera (COLE; CARACO, 1998; RAYMOND et al., 2012; SAWAKUCHI et al., 2014).

No entanto, a produção dos gases depende de uma série de fatores que vão desde a composição e biodisponibilidade da matéria orgânica, comunidade microbiana, estado redox, hidrodinâmica, entre outros fatores (WARD et al., 2017). O CO₂ e o CH₄ no ambiente aquático, possuem dinâmicas distintas, e fortemente regulada pela oxigenação do ambiente. Desta forma, na

região óxica da coluna d'água, a decomposição do material orgânico propicia a geração de CO_2 ; enquanto que, sob condições anaeróbias, a produção de CH_4 é favorecida (KEMENES; FORSBERG; MELACK, 2016).

A concentração e o fluxo de CO_2 e CH_4 em ambientes aquáticos possuem uma alta variabilidade espacial e temporal, resultado da dinâmica interna do rio, interação e conexão com o ambiente terrestre e também com a atmosfera. O aporte de águas subterrâneas, o intemperismo de rochas (principalmente carbonatadas), no caso do CO_2 , metabolismo biológico autóctone (MAROTTA, 2006; MORTATTI et al., 2006; DALMAGRO et al., 2007), dinâmica climática e hidrológica da bacia (NI et al., 2019), são algumas das forçantes que regulam as trocas entre os diferentes compartimentos.

O CO_2 , que é um gás altamente solúvel em água, em relação ao demais GEE's, é o componente dissolvido da fração inorgânica de carbono (CID), o qual também é composto pelos íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) (DALMAGRO et al., 2007). Naturalmente nos ambientes aquáticos estas frações tendem a manterem-se em equilíbrio entre si e com a atmosfera, sendo formadas ou dissolvidas devido aos processos químicos e biológicos. Os processos e as constantes transformações que interferem no equilíbrio entre as formas de carbono é denominado de sistema carbonato, sendo descrito na equação 1 (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

O sistema carbonato é considerado o principal regulador do pH das águas de oceanos e rios (EYRE; ANDERSSON; CYRONAK, 2014). O metabolismo biológico autóctone e a dissolução de minerais carbonatados e silicatados (GAILLARDET et al., 1999; MORTATTI et al., 2006; PACHECO; HELENE, 2006) são processos que ocorrem nesses ambientes promovendo a redução ou aumento da concentração das frações do CID, deslocando o equilíbrio da reação. Este deslocamento, dependendo do sentido o qual se direciona, determina a quantidade de íons H^+ liberados, e desta forma, maior acidez da água (TUNDISI; TUNDISI, 2008). Durante a fotossíntese, as concentrações de CO_2 e de HCO_3^- diminuem em decorrência do seu consumo pelos produtores primários. Essa redução desloca a equação 1 para o sentido esquerdo da reação, aumentando o pH da água (DAS et al., 2016; TUNDISI; TUNDISI, 2008; MAROTTA, 2006).

Quanto à produção de CO_2 nos ambientes aquáticos, a respiração microbiana e as reações fotoquímicas são os principais processos que mineralizam o carbono orgânico à CO_2 . Juntos, esses processos são responsáveis por cerca de 70% do total de COD mineralizado (AMARAL et al., 2013). No entanto, o CO_2 na coluna d'água é derivado, majoritariamente, da respiração microbiana

(ABRIL et al., 2014), enquanto que a remoção desse gás na água ocorre por meio da fotossíntese e das emissões.

A atividade biológica é o principal mecanismo que regula a concentração de CO_2 nos ecossistemas aquáticos. Por meio da fotossíntese as plantas transformam o carbono inorgânico em orgânico, estocando como biomassa, que, posteriormente será decomposta retornando à sua forma inorgânica de CO_2 (RAYMOND, 2005). A evasão deste gás para a atmosfera ocorre, majoritariamente, por meio de difusão, onde o gradiente de concentração entre os ambientes é o principal mecanismo que impulsiona o processo de troca entre as diferentes interfaces.

Quanto ao CH_4 , nos ambientes aquáticos, a degradação anaeróbica da matéria orgânica é a principal fonte de CH_4 nesses sistemas (BORREL et al., 2011; MELACK et al., 2004; PANNEER SELVAM et al., 2014). No entanto, outras fontes podem ser responsáveis pela entrada de CH_4 no sistemas aquáticos, como o aporte lateral de rios de ordens inferiores, águas subterrâneas e planícies de inundações (WARD et al., 2016). Por outro lado, a perda de CH_4 ocorre pela oxidação realizada por bactérias metanotróficas ou sua evasão para a atmosfera por meio da difusão ou ebulição (PANNEER SELVAM et al., 2014). No ciclo do CH_4 , uma série de processos microbiológicos estão envolvidos na produção e no consumo (BORREL et al., 2011). A metanogênese é um processo biológico específico de organismos anaeróbios, as *Archaea*. Estes organismos, na camada anóxica da coluna d'água ou dos sedimentos mais profundos dos ambientes aquáticos, realizam a mineralização do carbono e liberam como subproduto do processo o metano (BASTVIKEN et al., 2008). As *Archaeas* metanogênicas formam metano por duas vias produtivas distintas, as quais são caracterizadas a partir da origem do carbono precursor utilizado no processo (LIU et al., 2017; WHITICAR, 1999). As duas principais vias metanogênicas são as de redução do CO_2 , denominada de metanogênese hidrogenotrófica (Equação 2); e de fermentação do acetato, metanogênese acetoclástica (Equação 3) (SUGIMOTO; WADA, 1993; WHITICAR, 1999):

Estas vias de produção podem ser dominantes em diferentes ambientes. No ambiente marinho observa-se a predominância da redução do CO_2 para formação do CH_4 , enquanto que em ambientes de água doce, ocorre a fermentação do acetato (SUSILAWATI et al., 2016).

Quanto ao consumo do CH_4 , aponta-se a oxidação biológica realizada por bactérias metanotróficas oxidadoras como a principal responsável. É um processo fundamental que permite a regulação da emissão de metano para atmosfera por reduzir a concentração do gás na coluna

d'água (BASTVIKEN et al., 2008; WHITICAR, 1999). Para que ocorra a produção ou consumo de CH_4 , algumas condições físico-químicas são determinantes. A concentração de oxigênio, o substrato, matéria orgânica, temperatura, concentração de metano, a composição e abundância das comunidades biológicas do sistema aquático são as mais significativas (BORREL et al., 2011).

A evasão do CH_4 pelos ambientes aquáticos pode ocorrer por meio difusivo, bolhas ou transporte mediado por plantas (BASTVIKEN et al., 2011). A ebulição é a principal via de emissão para atmosfera, devido à baixa solubilidade do CH_4 em água e a sua produção ser favorecida principalmente em grandes profundidades na coluna d'água (CASPER et al., 2000).

2.1.2. Óxido Nitroso

O nitrogênio é um elemento essencial, fundamental para a síntese dos ácidos nucleicos e proteínas, além de ser um dos principais limitantes da produtividade primária de ambientes terrestres e aquáticos. Sua maior complexidade frente aos ciclos biogeoquímicos de outros elementos se deve a atuação de uma série de microorganismos durante diferentes processos, o que torna este ciclo um dos mais sensíveis às variabilidades naturais e antropogênicas (CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010; MACKENZIE; CHRIS; OCEANIC, 1993).

O ciclo do nitrogênio envolve sucessivos processos (Figura 1) que são iniciados pela fixação biológica do nitrogênio (FBN), como assim é denominado o processo de conversão do N_2 à NH_4^+ . Este processo ocorre em virtude da associação de algumas espécies vegetais com bactérias e *Archaea* fixadoras de nitrogênio (diazotróficas), sendo a enzima catalizadora do processo a nitrogenase. A fixação é indispensável, pois é a partir dela que o nitrogênio torna-se biodisponível e desta forma pode ser metabolizado por outros seres vivos presentes nos ecossistemas aquáticos e terrestres (CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010; LUEDEMANN; HARGRAVE, 2010; MACKENZIE; CHRIS; OCEANIC, 1993).

Esta metabolização biológica do nitrogênio pode ocorrer pela: oxidação aeróbica (nitrificação) e anaeróbica (ANAMMOX), amonificação, desnitrificação e redução dissimilatória.

A nitrificação é a oxidação do NH_3 a NO_2^- e à NO_3^- , realizada na presença de oxigênio pelas bactérias quimioautotróficas. As bactérias do gênero *Nitrosospira* e *Nitrosomonas* são responsáveis pela etapa de oxidação à NO_2^- e as do gênero *Nitrobacter* pela oxidação à NO_3^- . No ambiente aquático, o sedimento é o principal local de ocorrência dessa oxidação. A disponibilidade de oxigênio e de NH_4^+ são os principais reguladores da atividade nitrificante. Já a ANAMMOX (oxidação anaeróbica da amônia) é uma oxidação anaeróbica realizada por organismos quimiolitotróficos que associam o NO_2^- , utilizando-o comoceptor de elétrons, com a NH_3 , como

doador de elétrons, produzindo ao final N_2 . No processo de amonificação, o NH_4^+ é disponibilizado pela decomposição do nitrogênio orgânico (particulado e dissolvido) que constitui os organismos, sendo o processo catalisado por enzimas extras celulares. A desnitrificação é a redução do NO_3^- ou NO_2^- a N_2 que ocorre na ausência de oxigênio, é uma das principais vias de remoção biológica de NO_3^- em ecossistemas aquáticos. O processo é mediado por bactérias heterotróficas anaeróbicas facultativas do gênero *Pseudomonas*, em ambiente anóxico com disponibilidade de matéria orgânica e NO_3^- . Já a RDNA (redução dissimilatória de nitrato a amônia) é o processo de redução do NO_3^- realizado por bactérias fermentativas, estritamente anaeróbicas, que disponibilizam ao meio uma forma de nitrogênio inorgânico mais lábil e biodisponível (ERISMAN et al., 2007; KNOWLES, 1982; SANTORO; ENRICH-PRAST, 2011; SOUZA; ENRICH-PRAST, 2012; VIEIRA, 2017).

Figura 1. Detalhamento das fases do ciclo biogeoquímico do nitrogênio.

Fonte: Adaptado de CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010.

Durante o ciclo do nitrogênio a nitrificação e a desnitrificação são os responsáveis pela produção de óxido nítrico (N_2O) como subproduto desses processos, sendo a parcela de

contribuição de cada um, na produção de N_2O , influenciado por fatores físico-químicos e biológicos (SOUZA; ENRICH-PRAST, 2012).

As transformações dos compostos nitrogenados são inteiramente dependentes das reações de oxi-redução mediadas por microorganismos. Essas reações são essenciais para o balanço entre as formas reduzidas e oxidadas do nitrogênio nos ambientes (CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010).

O uso intensivo de produtos nitrogenados na forma de fertilizantes, ao longo das últimas décadas, proporcionou uma alteração na quantidade de nitrogênio em circulação nos ecossistemas (GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013; STEFFEN et al., 2011). Acredita-se que os efeitos desta perturbação sejam as causas do aumento das emissões de N_2O por ambientes aquáticos, principalmente dos sistemas lóticos. Esta relação entre a transferência de compostos nitrogenados e a emissão de N_2O por rios foram retratadas nos estudos de Cole e Caraco (2001), Liikanen e Martikainen (2003), Roper et al. (2013), Rosamond, Thuss e Schiff (2012), Souza e Enrich-Prast (2012) e Stow et al. (2005).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização da Área de Estudo

A bacia hidrográfica do rio Tocantins está localizada na região norte do país. Possui uma área de drenagem de aproximadamente 920 mil km², equivalente a 11% do território nacional, com um fluxo de drenagem no sentido sul-norte. Suas principais nascentes estão situadas na região Centro-Oeste do Brasil e a foz no estado do Pará (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA, 2015).

O rio Tocantins possui uma vazão média de $10.829 \pm 2.130 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (ANA, 2019), cerca de 8% da vazão média nacional, dividindo-se nas sub-regiões do Araguaia (seu principal tributário), alto e baixo Tocantins; as quais, respectivamente, são definidas pelo trecho do rio Tocantins que vai das nascentes mais distantes até a confluência com o rio Araguaia e deste ponto até sua foz, no Golfão Marajoara (Figura 2) (ANA, 2009, 2015; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA, 2006).

Em termos de área e vazão, esta região hidrográfica assume a segunda posição no país. Essa abundância hídrica, quando associada à sua localização e às características geomorfológicas dos seus rios, confere à região um alto potencial de aproveitamento hidroenergético (ANA, 2009). Atualmente, o potencial de aproveitado é de cerca 13 GW (quase 16% do total do país), divididos em 9 usinas hidrelétricas e 27 pequenas centrais hidrelétricas (ANA, 2015). Dentre estas, o destaque é da UHE de Tucuruí pela maior capacidade de geração de energia. A barragem de Tucuruí localiza-se no baixo Tocantins, a cerca de 400 km da foz da bacia do rio Tocantins (LA ROVERE; MENDES, 2000).

O rio Tocantins é considerado um rio canalizado, o que faz com que planícies de inundações sejam mais escassas, contudo, ainda é possível encontra-las em certas partes do seu trajeto, como no seu curso superior, na confluência com o Araguaia e também no curso inferior, abaixo da cidade de Tucuruí (RIBEIRO; JUNIOR; JURAS, 1995). Em eventos extremos relacionados à cheia do rio, as áreas inundadas chegam a representar cerca de 9% da área total da bacia hidrográfica, concentrando-se em grande maioria (70% desse total) na região referente à sub-bacia do rio Araguaia, sendo o restante (30%) dividido para toda extensão da sub-bacia do rio Tocantins (ANA, 2009). No entanto, após a construção da UHE de Tucuruí, o que se registrou foi uma redução da extensão das áreas inundadas pelo leito do rio à jusante, consequência da regulação da vazão ocasionada pelo barramento do curso natural do rio (JUNK; MELLO, 1987).

Figura 2. Mapa de localização da bacia do rio Tocantins e do ponto de amostragem, indicado pela marcação X em vermelho. Em verde, a representação do rio Tocantins e azul, o rio Araguaia.

Fonte: Autora

O clima é quente e úmido, com temperatura e precipitação média anual para toda a bacia de 26 °C e 1.837 mm, respectivamente (GOMES; BLANCO; PESSOA, 2019). Devido sua grande extensão, é possível observar um gradiente climático, tanto no sentido sul-norte, quanto no sentido leste-oeste (ANA, 2009). Segundo a classificação climática de Köppen, são identificados quatro tipos climáticos distintos na bacia hidrográfica do rio Tocantins (Figura 3): Af, na porção norte (clima tropical sem estação seca, com totais pluviométricos superiores a 100 mm durante todos os meses do ano); Am, observado à noroeste (com período de estiagem moderado entre julho e setembro, com precipitações mensais inferiores a 50 mm); Aw, estende-se pelas regiões noroeste, centro-oeste e leste, conferindo à essas porções um índice pluviométrico anual em torno de 1.700 mm, com período de estiagem entre os meses de junho a agosto; e Cwa, clima subtropical úmido,

com inverno seco e verão quente, característico da região sudeste, que corresponde à área de cerrado (ANA, 2009; ALVARES et al., 2013).

A grande extensão da bacia também resulta em sazonalidades distintas. Nas partes central e sul, a estação chuvosa compreende os meses de novembro a março, enquanto que a seca ocorre de maio a setembro, e os meses de abril e outubro são considerados meses de transição. No que se refere à porção norte, o início do período chuvoso ocorre em janeiro e termina em abril e o período de menor intensidade pluviométrica se estende de junho a novembro (ANA, 2009).

Figura 3. Tipos climáticos da região hidrográfica Tocantins-Araguaia indicados pela escala em azul que, respectivamente, do mais intenso ao mais claro, são Aw, Af, Am e Cwa. As linhas brancas representam as isoietas de precipitação média histórica de 1977 a 2006, com seus respectivos valores, em mm.

Fonte: Autora

Quanto à caracterização hipsométrica da região, é observado uma diminuição da cota altimétrica com a redução da latitude, desta forma, os planaltos encontrados ao sul da bacia apresentam altitude máxima de 1.699 m e ao norte as menores cotas formam grandes depressões. De maneira geral, a bacia possui relevo plano, com altitudes predominantes entre 100 e 300 m. Quando avaliado as sub-regiões dessa bacia hidrográfica, identificam-se trechos do alto rio Tocantins com características de rios de planalto, enquanto o rio Araguaia e a porção baixa do rio Tocantins são de planície. Tal diferenciação altimétrica das planícies de inundação destes cursos d'água proporcionam distintas características à bacia hidrográfica, o que torna viável diferentes atividades, como hidroenergéticas e piscícolas (ANA, 2009; MÉRONA et al., 2010).

Quanto aos aspectos geológicos, a região é caracterizada por quatro setores geológicos. Os Crátons (Amazônico, São Luís, São Francisco), que ocupam cerca de 14,1% da área, são constituídos basicamente por terrenos granitoides e sequências vulcano-sedimentares representados por rochas metamórficas e ígneas; a província Tocantins, ocupando 28% da área, sendo composta por rochas metamórficas e ígneas; as bacias sedimentares (do Amazonas, Parnaíba, Paraná, Sanfranciscana e Parecis), representam 30% da superfície, as quais são constituídas por rochas sedimentares; e as coberturas Cenozoicas, que são representadas pelo grupo Barreiras, ocupando as demais áreas da região (ANA, 2009).

As classes de solos predominantes na região são os Latossolos, que representam 24% da sua área total, seguida dos Neossolos com 23%, os Argissolos com 17% e os Plintossolos com 14% (ANA, 2009; MMA, 2006).

A cobertura vegetal é do tipo floresta ombrófilas (aberta e densa) com formações florestais típicas do bioma Amazônico e Cerrado. Territorialmente o bioma predominante é o Cerrado, o qual ocupa mais de 60% da região, localizando-se nas porções centro-sul e centro-oeste, nas sub-bacias do Araguaia e alto Tocantins (Figura 4), enquanto o bioma Amazônico está localizado majoritariamente na porção norte. A bacia é composta por dois importantes ecótonos, o Amazônia-Cerrado, o mais expressivo na região, e o Cerrado-Caatinga (ANA, 2009; MMA, 2006).

Figura 4. Distribuição dos biomas abrangidos pela região hidrográfica Tocantins-Araguaia. Com representação do bioma Amazônico (em verde) e o bioma Cerrado (em amarelo).

Fonte: Autora

3.2. Procedimentos Metodológicos

3.2.1. Delineamento Experimental

As amostragens foram realizadas em um único ponto, mensalmente ao longo de dois anos hidrológicos, de setembro de 2014 a novembro de 2016. No total foram 23 coletas realizadas no canal principal do rio Tocantins, em duas profundidades distintas: na superfície (30 cm de profundidade) e a uma profundidade de aproximadamente 60% da coluna d'água do rio (entre 12 e 20 metros de profundidade, dependendo do período hidrológico). Estas profundidades representam no perfil vertical da coluna d'água, respectivamente, o epilânio, camada superficial e

o mesolímnio, camada intermediária de mistura, ou seja, a integração da coluna d'água (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

O ponto de amostragem (02°39'09,6" S e 49°40'44,7" O) está localizado no rio Tocantins, na extensão mais estreita da região do baixo Tocantins, a aproximadamente 130 km à jusante da Usina Hidrelétrica de Tucuruí (UHE Tucuruí), no município de Mocajuba, Estado do Pará (Figura 2). A geometria hidráulica do canal do rio Tocantins, a qual se classifica como entrelaçado, formando canais múltiplos que dividem o fluxo do rio (IBGE, 2009) é a principal motivação da escolha de único ponto nesta porção do rio de canal único.

Dividiu-se o ano hidrológico em dois períodos sazonais, delimitados pela vazão de 10.000 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ (Figura 5). Para o período de janeiro à maio, onde as vazões médias foram superior à referência, denominou-se período de maior vazão; enquanto que, entre os meses de junho à dezembro, onde as vazões médias foram inferiores à referência, o período foi denominado de menor vazão.

Figura 5. Vazão média histórica, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, de 1987 a 2016 no baixo rio Tocantins.

* Linha tracejada vermelha indica referência de vazão para divisão dos períodos.

3.2.2. Determinação dos parâmetros físico-químicos da água do rio

As amostragens foram realizadas com o auxílio de uma bomba de imersão modelo Rule 360 GPH, conectada a uma mangueira, a qual, sob fluxo contínuo bombeou água do rio para dentro

de uma proveta graduada de 2 litros. As amostragens foram iniciadas somente após o volume da proveta transbordar por 3 vezes, a fim de tornar a amostragem mais representativa do ambiente.

In situ, foram determinados os parâmetros físico-químicos: oxigênio dissolvido, por meio de um oxímetro marca YSI (modelo 55); a condutividade elétrica, medida com auxílio de um condutivímetro da marca Amber Science (modelo 2052); o potencial hidrogeniônico (pH) e a temperatura da água, com o peagâmetro da marca Orion, modelo 290APlus.

3.2.3. Determinação da Concentração, Fluxo e Análise Isotópica dos Gases

A obtenção de amostras destinadas à determinação da pressão parcial do CO_2 ($p\text{CO}_2$), N_2O ($p\text{N}_2\text{O}$) e CH_4 ($p\text{CH}_4$) na água do rio foi realizada por meio da técnica do equilíbrio de fases água-ar (*headspace*). A técnica consiste no uso de garrafas de polycarbonato, com capacidade de 1 litro, as quais foram preenchidas com água do rio com auxílio da bomba de imersão posicionada nas profundidades de coleta, sempre com o cuidado para evitar a formação de bolhas de ar em seu interior (Figura 6a). Após transbordado por 3 vezes o volume da garrafa, encerrou-se o fluxo de água e estas foram fechadas com rolhas de silicone perfurada por dois tubos dotados de torneiras de duas vias. As torneiras permitem o acoplamento de duas seringas (Figura 6b), com capacidade volumétrica de 60 mL. Com as seringas acopladas, de forma simultânea, foi retirada a água e injetado ar sintético (gás ultra puro 5.0 FID com $20 \pm 0.5\%$ de O_2 e $80 \pm 0.5\%$ de N_2), em igual volume. Na sequência, a garrafa foi agitada por 1 minuto, para permitir o equilíbrio entre as fases, após esse tempo, simultaneamente, a água foi re-injetada na garrafa e coletado 60 mL de amostra de gás. Logo após a coleta, as amostras foram transferidas para frascos de vidros com capacidade volumétrica de 40 mL, previamente evacuados e fechados com rolhas.

Amostras de ar atmosférico também foram coletadas com auxílio de seringas (capacidade volumétrica de 60 ml) no mesmo local, a uma altura de aproximadamente 3 metros da superfície da água e transferidas para frascos de vidros, previamente evacuados e fechados, com capacidade volumétrica de 40 mL. Todas as amostragens foram realizadas em triplicata. Como medidas complementares, foram coletados dados de velocidade de vento, temperatura e umidade relativa do ar por meio de um anemômetro digital portátil de marca Kestrel, modelo 3000.

A partir das amostras de gases obtidas da água e do ar, determinou-se a composição isotópica do CO_2 , por meio do $\delta^{13}\text{C}$, sendo os resultados expressos como $\delta^{13}\text{CO}_2$.

A determinação da concentração dos gases nas amostras foi realizada por meio da cromatografia gasosa, no equipamento da marca Shimadzu, modelo GC-17A, equipado com detector de ionização de chama e por espectroscopia de absorção direta, através do analisador Picarro CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy), modelo G2201-I, o qual também determinou a

composição isotópica do CO_2 . Todas as análises foram realizadas nos Laboratórios de Análise Ambiental e Ecologia Isotópica do CENA/USP, Piracicaba, São Paulo.

Figura 6. Procedimentos para a extração de gases da água do rio pela técnica do *Headspace*. (a) Enchimento da garrafa com água; (b) seringas acopladas à rolha de silicone.

Fonte: Autora

A $p\text{CO}_2$ também foi determinada *in situ* por meio de um analisador de gases por infravermelho (LiCor, modelo LI-820) (Figura 7a) conectado a um sistema equilibrador, que consiste em um tubo vertical de acrílico preenchido com pequenas esferas de vidro, formando um sistema por onde circulam água (sistema aberto) e ar (sistema fechado). A água, proveniente do rio por meio de bombeamento, mantém um fluxo constante que preenche aproximadamente 80% da capacidade do equilibrador (Figura 7b). O ar, que ocupa a menor parcela, antes de entrar no analisador de gás é bombeado através de um circuito fechado que contém um filtro, utilizado para reter a umidade, composto com Drierite (Sulfato de Cálcio – CaSO_4). Após passar pelo analisador, o ar retorna novamente ao equilibrador. Nesta técnica, o contínuo bombeamento da água do rio para dentro do equilibrador e a presença das esferas de vidro, promovem maior superfície de troca gasosa e possibilita o equilíbrio de fases, ou seja, ao final de determinado tempo, a concentração de gases no espaço de ar dentro do tubo atinge um equilíbrio com a fase gasosa dissolvida na água, que representa a concentração de CO_2 dissolvido na água.

Figura 7. Determinação da $p\text{CO}_2$ *in situ*. (a) Analisador de gás acoplado ao computador portátil; (b) sistema equilibrador.

Fonte: Autora

O fluxo de CO_2 das águas do rio Tocantins foi mensurado *in situ* por meio da técnica da câmara flutuante. A câmara, com área superficial de $0,038 \text{ m}^2$ e volume de 9,4 litros, foi construída com uma bacia de polipropileno e coberta com uma manta asfáltica metalizada e refletora para evitar o aquecimento interno. Além disso, um “colar flutuador” feito com polietileno expandido, foi fixado na borda da câmara a fim de manter a mesma flutuando sobre a água.

Para determinação do fluxo *in situ* a câmara foi conectada ao analisador de gás por infravermelho (LiCor, modelo LI-820), interligado a um computador portátil, registrando em tempo real a concentração de CO_2 no interior da câmara. Entre a câmara e o analisador acoplou-se uma mini bomba de ar que permite um fluxo constante de ar de $0,8 \text{ L.min}^{-1}$. Na entrada do analisador foi inserido um trap preenchido com Drierite (Sulfato de Cálcio – CaSO_4) para retirar a umidade do ar. Ao dispor, suavemente, a câmara sob a superfície da água, um circuito fechado entre o ambiente interno da câmara e o analisador de gás foi formado.

A leitura foi realizada em triplicata, medidas a cada segundo durante um tempo de 5 minutos, e o fluxo foi calculado a partir do coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear entre a concentração de gás e o tempo da amostragem (Equação 4).

$$F_{\text{CO}_2} = \left(\frac{d(p\text{CO}_2)}{dt} \right) \left(\frac{V}{R.T.A} \right) \quad (4)$$

Onde $d(p\text{CO}_2)/dt$ é o gradiente de concentração de CO_2 na câmara variando em função do tempo ($\mu\text{atm.h}^{-1}$); V volume da câmara (m^3); T temperatura do ar (Kelvin); A área superficial da câmara (m^2); e R a constante universal dos gases, em ($\text{L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Com o fluxo de CO_2 determinado, foi realizado o cálculo da velocidade de transferência do CO_2 (k), em m.s^{-1} , por meio da Equação 5 (SERIKOVA et al., 2018).

$$F = k K_0 (P_w - P_a) \quad (5)$$

Onde k é a velocidade de transferência do gás (m.s^{-1}); P_w é a pressão parcial do gás (μatm) na água; P_a é a pressão parcial do gás (μatm) na superfície da água em equilíbrio com a atmosfera. O K_0 é o coeficiente de solubilidade do gás, expresso em $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, o qual é específico para cada gás e varia em função da temperatura e salinidade da água, sendo calculado conforme a Equação 6 (WIESENBURG; GUINASSO, 1979).

$$\ln K_0 = \ln f_G + A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100) + S\%[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2] \quad (6)$$

Onde f_G é fração molecular de gases atmosféricos, nesse caso, igual a 1 ao ser assumido uma pressão total de 1 atm; $S\%$ representa a salinidade da água; A e B são constantes determinadas para cada gás, as quais para o CO_2 , CH_4 e N_2O são, respectivamente, referenciadas por Weiss (1974), Wiesenburg & Guinasso (1979) e Weiss & Price (1980) e apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes para o cálculo do coeficiente de solubilidade do CO_2 ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), CH_4 ($\text{nmol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) e N_2O ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$).

	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3
CO_2	-58,0931	90,5069	22,2940	-	0,027766	-0,025888	0,0050578
CH_4	-415,2807	596,8104	379,2599	-62,0757	-0,059160	0,032174	-0,0048198
N_2O	-165.8806	222.8743	92.0792	-1.4843	-0,056235	0,031619	-0,0048472

O fluxo do CH_4 e do N_2O foi determinado por meio da Equação 5. Os valores de k do CH_4 e do N_2O foram determinados por meio da Equação 7, sendo o k_{600} referente ao CO_2 (DELSONTRO et al., 2016).

$$\frac{k_{600}}{k_{\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}}} = \left(\frac{600}{S_{\text{CCH}_4/\text{N}_2\text{O}}} \right)^{-0.5} \quad (7)$$

Onde o k_{600} foi calculado por meio da Equação 8. O coeficiente foi obtido pela normalização do valor de k em relação à temperatura de 20 °C (SAWAKUCHI et al., 2017).

$$k_{600} = k_T \left(\frac{600}{Sc_T} \right)^{-0.5} \quad (8)$$

Sc_T representa o número de Schmidt, específico a cada gás e calculado em função da temperatura da água (Equação 9). Sendo A , B , C , d e E constantes tabeladas conforme citado por Wanninkhof (2014) e t é a temperatura da água em °C.

$$Sc_T = A + Bt + Ct^2 + dt^3 + Et^4 \quad (9)$$

3.2.4. Estimativa de emissão anual

Por meio de geoprocessamento, foi calculado a área superficial aquática da bacia do rio Tocantins, totalizando 18.997,9 km². A emissão anual da bacia resulta do produto entre o fluxo de gases, convertidos à mg.m⁻².ano⁻¹, e a área superficial, em m².

Para fins de comparação, as emissões dos gases foram padronizadas por meio da conversão das suas unidades à CO₂-equivalente, usando os valores de GWP para o horizonte de 100 anos (IPCC, 2014 - AR5). Os valores adotados como fator de conversão foram 28 e 265 para o CH₄ e o N₂O, respectivamente.

3.2.5. Análise estatística

Todas as variáveis consideradas no estudo foram, inicialmente, submetidas à análise estatística a fim de descrevê-las por meio de suas médias, medianas, desvio padrão, máximos e mínimos e organizando-as por fator de interferência, neste caso, profundidades de coleta (superfície e profundidade) e sazonalidade (maior e menor vazão).

Feito isso, foram então verificados os pressupostos de normalidade da distribuição e homogeneidade das variáveis por fator de interferência, os quais respectivamente foram realizados por meio do teste de Shapiro-Wilk e o teste de Bartlett, ambos à 5% de significância. A partir dos testes foi constatado a não normalidade da distribuição ($p < 0,05$), tanto para o fator profundidade quanto sazonalidade.

Análises espaciais (profundidade) e temporais (sazonalidade) para comparações das médias de todos os parâmetros foram realizadas por meio do teste não paramétrico para duas amostras independentes, denominado Mann-Whitney, devido a não-normalidade dos dados. Todos os testes foram realizados ao nível de significância de 5%. Diferenças estatisticamente não significativas foram encontradas ($p > 0,05$) entre as profundidades para todas as variáveis testadas. Diante disto, os valores médios entre as profundidades coletadas foram obtidos para que pudessem ser realizadas as análises em relação ao fator sazonalidade. Além disso, testes não paramétricos de Spearman foram realizados para a verificação de correlação entre variáveis.

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do software RStudio, versão 3.5.1 (<http://www.r-project.org>), por meio dos pacotes stats, ggplot e factorextra.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização Hidrológica

A precipitação média anual para o período em estudo (2014, 2015 e 2016) foi de 2.286 mm, 2.067 mm e 2.348 mm, respectivamente; as quais encontram-se 12%, 21% e 10% abaixo da média histórica de 1987-2016, a qual foi de 2.615 ± 684 mm (Figura 8). A bacia hidrográfica em estudo possui uma forte sazonalidade climática, com 84% do total precipitado registrado nos 5 meses do período mais chuvoso e 22% nos meses menos chuvosos.

A vazão diminuiu progressivamente entre os anos de 2014 ($13.095 \pm 7.809 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), 2015 ($7.482 \pm 4.067 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) e 2016 ($5.134 \pm 2.552 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), que respectivamente, estão 21% acima, 31% e 53% abaixo da média histórica, de $10.829 \pm 2.130 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (período de 1987 - 2016) (Tabela 2). No período estudado, a vazão teve uma redução ($p < 0,05$), de aproximadamente 50% entre o período de maior e menor vazão, sendo que em 2015 essa redução foi de 59%, a maior entre os anos de estudo.

Tabela 2. Vazões médias mensais, anuais, histórica (1987 - 2016) e dos períodos de maior e menor vazão do rio Tocantins, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, antes e após o represamento pela UHE de Tucuruí.

Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Maio	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Média (m³.s⁻¹)		
Ano	(m³.s⁻¹)												Anual	Maior vazão	Menor vazão
Antes do represamento*															
1980	16.600	35.800	50.580	37.100	18.930	8.970	5.580	4.200	3.650	3.730	5.000	12.000	16.845	31.802	6.161
1981	23.900	26.400	22.250	29.300	15.800	7.800	5.000	3.760	3.100	3.200	6.700	10.290	13.125	23.530	5.693
Após o represamento†															
2014	14.349	18.242	27.939	2.6026	18.119	8.500	6.436	8.480	9.397	5.910	6.442	7.296	13.095	20.935	7.494
2015	8.045	9.023	10.102	13.660	15.578	7.204	4.252	4.594	6.930	4.306	3.171	2.914	7.482	11.282	4.767
2016	3.748	8.456	8.614	10.033	5.538	3.084	2.711	2.758	2.915	3.875	4.732	5.146	5.134	7.278	3.603
Série Histórica	11.639	16.758	22.025	23.235	16.494	7.691	5.455	5.069	5.225	4.820	4.866	6.676	10.829	18.030	5.686

Dados: *Santos (1983); †ANA (2019)

Figura 8. Vazão média mensal da série histórica (1987-2016) e vazão mensal dos anos de estudo (2014 - 2016) no baixo Tocantins, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; precipitação média mensal da série histórica (1987-2016) e precipitação mensal, em mm, dos anos de estudo (2014 - 2016) na estação de Baião. Barras indicam desvio padrão mensal.

Dados: ANA (2019).

4.2. Parâmetros Físico-químicos da Água

Durante o período de estudo, a temperatura da água do rio Tocantins variou entre 28,9 °C e 31,1 °C. As temperaturas mais elevadas foram registradas durante o período de menor vazão ($30,4 \pm 0,4$ °C), em média 1,4 °C mais quente quando comparado ao período de maior vazão ($29,8 \pm 0,7$ °C) ($p < 0,05$). A condutividade elétrica média foi de $42,7 \pm 2,8 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, sendo mais elevada ($p < 0,05$) durante o período de maior vazão, média de $44,5 \pm 3,4 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, quando comparado ao período de menor vazão, média de $41,6 \pm 1,8 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$. O pH da água variou de 6,21 a 7,87, média de $7,2 \pm 0,5$, não apresentando diferença sazonal significativa ($p > 0,05$), mas se observou maior acidez da água durante a maior vazão do rio. As concentrações de oxigênio dissolvido na água variaram entre 5,2 a 8,0 $\text{mg}.\text{L}^{-1}$, média de $6,5 \pm 0,7 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$. Durante o período de maior vazão do

rio, a oxigenação foi menor ($p < 0,05$), $6 \pm 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, quando comparado à estação de águas mais baixas, $6,7 \pm 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

4.3. Concentração, Fluxo e Análise Isotópica dos Gases

A $p\text{CO}_2$ média das águas do rio Tocantins ($1.082,4 \pm 624,4 \text{ } \mu\text{atm}$) foi entorno de 2,6 vezes superior ($p < 0,05$) à concentração atmosférica ($416 \pm 25 \text{ } \mu\text{atm}$), indicando supersaturação desse gás na água em relação à atmosfera. Uma grande variação na $p\text{CO}_2$ foi observada (coeficiente de variação (cv) igual a 58%, contra um cv de 6% do ar) devido à intensa variação sazonal desse gás na água, com períodos de sub ($327,1 \text{ } \mu\text{atm}$) e supersaturação ($2297,8 \text{ } \mu\text{atm}$). No entanto, em 91% ($n=20$) das amostragens a concentração foi superior à observada na atmosfera. A maior $p\text{CO}_2$ ($p < 0,05$) foi durante o período de maior vazão ($1.557,9 \pm 607,2 \text{ } \mu\text{atm}$), sendo, em média, o dobro da concentração em relação ao período de menor vazão ($810,6 \pm 461,1 \text{ } \mu\text{atm}$) (Figura 9A; Figura 10).

A supersaturação de CO_2 na água, observada em grande parte do período de estudo, propiciou uma evasão média sentido rio-atmosfera de $1,91 \pm 3,42 \text{ } \mu\text{mol CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. No geral, o fluxo de CO_2 do rio teve uma grande variação (Figura 10), com fluxo negativo mínimo de $-5,09 \text{ } \mu\text{mol CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante o período de menor vazão e máximo positivo de $8,77 \text{ } \mu\text{mol CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, na maior vazão. Os fluxos médios não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$) entre os períodos sazonais, com fluxo de $1,74 \pm 3,77 \text{ } \mu\text{mol CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante o período de menor vazão e $2,21 \pm 2,93 \text{ } \mu\text{mol CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ na maior vazão (Figura 9B).

Figura 9. Média por período sazonal da $p\text{CO}_2$ (A) e do fluxo de CO_2 (B) da água do rio.

*Linha vermelha tracejada em (A) indica a concentração de equilíbrio atmosférico do CO_2 .

Figura 10. Variação mensal da $p\text{CO}_2$ (μatm), fluxo de CO_2 ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e vazão ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) do rio Tocantins durante o período de estudo.

A composição isotópica do CO_2 dissolvido na água do rio Tocantins indica valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ ($-19,2 \pm 6\text{‰}$) quando comparado ao $\delta^{13}\text{CO}_2$ atmosférico de -8‰ ($p < 0,05$) (MARTINELLI et al., 2009). Houve variação sazonal significativa ($p < 0,05$) dos valores isotópicos da água do rio, com CO_2 mais pesado durante a menor vazão, média de $-16,6 \pm 2,7\text{‰}$, quando comparado ao período de maior vazão, no qual o CO_2 foi mais leve ($-23,2 \pm 5,1\text{‰}$) (Figura 11).

Os resultados isotópicos do $\delta^{13}\text{CO}_2$ e a $p\text{CO}_2$ do rio (Figura 11) apresentaram correlação inversa e estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$; $r = -0,7$), mostrando relativo agrupamento dos dados por período sazonal. Durante o período de menor vazão, a $p\text{CO}_2$ mais baixa está associada a valores menos negativos de $\delta^{13}\text{CO}_2$, já o inverso é observado durante o período de maior vazão.

Figura 11. Relação $\delta^{13}\text{CO}_2$ e $p\text{CO}_2$ da água do rio durante o período de estudo e média por período sazonal (círculos com desvio padrão).

*Setas vermelhas indicam *outliers*.

A concentração média de CH_4 nas águas do rio Tocantins foi de $0,12 \pm 0,05 \mu\text{M}$ ($\text{cv} = 42\%$), cerca de 1,5 vezes superior ($p < 0,05$) ao equilíbrio com a atmosfera ($0,08 \pm 0,01 \mu\text{M}$) em 75% das amostragens ($n=15$). Não foi observada diferença sazonal significativa ($p > 0,05$; Figura 12A) entre a concentração média de $0,13 \pm 0,06 \mu\text{M}$, no período de menor e de $0,10 \pm 0,02 \mu\text{M}$, durante a maior vazão. A concentração média de CH_4 apresentou correlação significativa e inversa ($p < 0,05$; $r = -0,5$) com a $p\text{CO}_2$ no rio.

A emissão média de metano ($F\text{CH}_4$) durante o período de estudo foi de $9,6 \pm 13,1 \text{ mmol CH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Durante o período de menor vazão o fluxo foi aproximadamente 6 vezes superior ($p < 0,05$) ($15,2 \pm 15,6 \text{ mmol CH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) em relação ao período de maior vazão ($2,5 \pm 2,4 \text{ mmol CH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) (Figura 12B).

Figura 12. Médias por período sazonal da concentração (A) e do fluxo de CH_4 (B) do rio.

*Linha tracejada vermelha indica a concentração de equilíbrio atmosférico do CH_4 .

Assim como o CO_2 e o CH_4 , a concentração média de N_2O na água do rio foi de $8,9 \pm 1,2 \text{ } \mu\text{M}$, superior à concentração de equilíbrio atmosférico ($7,5 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{M}$). Em média o N_2O na água do rio foi 1,2 vezes superior ($p < 0,05$) à concentração na atmosfera. Não houve variação sazonal significativa ($p > 0,05$; Figura 13A), com concentração média de $8,4 \pm 0,8 \text{ } \mu\text{M}$ durante a menor vazão e de $10,2 \pm 0,9 \text{ } \mu\text{M}$ durante a maior vazão.

O fluxo médio estimado de N_2O foi de $0,08 \pm 0,06 \text{ mmol N}_2\text{O.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, apesar de baixo, foi positivo e no sentido rio-atmosfera. A variação em relação à sazonalidade foi significativa ($p < 0,05$), com fluxo médio cerca de 4 vezes superior durante o período de maior vazão ($0,03 \pm 0,02 \text{ mmol N}_2\text{O.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) quando comparado ao de menor vazão ($0,12 \pm 0,06 \text{ mmol N}_2\text{O.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) (Figura 13B).

Figura 13. Média por período sazonal da concentração (A) e fluxo de N_2O (B) do rio.

*Linha tracejada vermelha indica a concentração de equilíbrio atmosférico do N_2O .

5. DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Hidrológica

Os processos hidrológicos interligam os ambientes terrestres, a atmosfera, rios e áreas alagadas (COE; COSTA; SOARES-FILHO, 2009). Portanto, a resposta do rio, por meio da vazão, é resultado da combinação das características físicas da bacia hidrográfica, uso e cobertura do solo e dos eventos de chuva (ALENCAR; SILVA; OLIVEIRA, 2006; TUCCI, 2004).

Comparando aos resultados apresentados por Santos (1983), entre 1980 e 1981, antes do represamento do rio Tocantins para a construção da UHE de Tucuruí, observa-se que a vazão média anual no baixo Tocantins reduziu cerca de 30%. Após a instalação da hidrelétrica, verifica-se uma tendência de redução dos extremos da vazão do rio, reduzindo consecutivamente a diferença entre os períodos de maior e menor vazão (Tabela 2).

A redução da vazão do rio Tocantins, ao longo do tempo, está relacionada a fatores como: represamento do seu curso d'água, ocasionando a regulação da vazão do rio, sendo este um dos principais impactos negativos, associado à implantação de usinas hidrelétricas (BARROW, 1987; FEARNSTIDE, 2015; JUNK; MELLO, 1987; LA ROVERE; MENDES, 2000); e a pressão antrópica sob a bacia, principalmente na região de suas nascentes (CASTELLO et al., 2013; REKOW, 2019). Os limites geográficos desta bacia abrangem duas regiões seriamente ameaçadas pelo avanço das atividades humanas. Uma porção no bioma Amazônia, que concentra uma das mais elevadas taxas de desmatamento da região (CASTELLO et al., 2013); e a outra no bioma Cerrado, região na qual a vegetação natural, vem sendo substituída principalmente para a produção agropecuária, de soja, milho e eucalipto, comprometendo a integridade das nascentes dos rios Tocantins e o Araguaia (REKOW, 2019).

Desta forma, transformações de grandes impactos sobre os ambientes terrestres naturais, como as atividades agrícolas e pecuária que reduzem a capacidade de infiltração de água no solo e aumentam a quantidade de água que escoar sob este. Como consequência há o aumento da parcela de água que chega aos rios via escoamento superficial, mas reduz aquela que atinge o lençol freático. Portanto, a frequência de eventos extremos do rio durante períodos mais e menos chuvosos aumentam com a diminuição na recarga do lençol freático, uma vez que este é um dos responsáveis pela manutenção das vazões mínimas de um corpo hídrico (GOMES; TROLLES; NASCIMENTO, 2004; MAUS; RIGHES; BURIOL, 2007).

A redução da vazão observada no baixo Tocantins (cerca de 30%) foi diferente ao padrão apresentado por outros estudos realizados na bacia (COE et al., 2011; COSTA; BOTTA; CARDILLE, 2003). Estes autores observaram um aumento entorno de 25 a 30% na descarga do

rio ocasionada pelo considerável aumento do desmatamento e escoamento superficial do solo na região de estudo. No entanto, como explicado por Davidson et al. (2012), estudos sob escalas locais tendem a registrar um aumento no escoamento superficial, logo, na vazão do canal que irá receber este aporte, diferente quando se observa sob uma perspectiva regional, em que o padrão registrado é de redução do fluxo.

5.2. Parâmetros Físico-químicos da Água

O rio Tocantins tem águas com pH ligeiramente alcalino, baixa concentração de íons dissolvidos e sedimento suspenso, característico de rios de águas claras. A elevada oxigenação das suas águas se deve a intensa produtividade primária, que, sazonalmente é modificada em consequência do regime hidrológico (BERTASSOLI et al., 2017). Concentrações semelhantes de oxigênio dissolvido foram registradas nos rios Xingu ($7,3 \pm 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$) e no Tapajós ($7,4 \pm 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$), os quais possuem águas claras, similares ao Tocantins (GAGNE-MAYNARD et al., 2017). A variação da concentração de oxigênio registrada ao longo dos dois anos, assim como a ausência de um gradiente vertical na coluna d'água, foi muito semelhante ao observado por Santos (1983) antes do represamento do rio. O padrão de distribuição espaço-temporal do oxigênio dissolvido, em 1980/1981 e que se conservou ainda nos anos de 2015/2016, é um forte indicativo de uma produção autóctone de oxigênio pelo rio (MÉRONA et al., 2010).

Assim como o oxigênio dissolvido, no ponto de estudo, cerca de 130 km à jusante da barragem, a medição dos demais parâmetros físico-químicos da água do rio são muito semelhantes aos valores antes da instalação da hidrelétrica, quando o rio encontrava-se em condições naturais de curso (MÉRONA et al., 2010; SANTOS, 1983).

Ainda que a qualidade da água do rio seja influenciada por fatores que foram modificados após o represamento do seu curso, como o ciclo hidrológico, a decomposição do material orgânico e o tempo de retenção da água no reservatório, a capacidade de autodepuração da qualidade da água após o represamento do rio configura-se como uma importante característica observada por Tundisi, Santos e Menezes (2003) na Amazônia.

5.3. Concentração, Fluxo dos Gases e Análise Isotópica do CO₂

Os resultados obtidos confirmam as hipóteses deste estudo. O rio Tocantins é uma fonte de CO₂, CH₄ e N₂O para a atmosfera e o fluxo desses gases, assim como os parâmetros físico-químicos da água são governados principalmente pela flutuação sazonal do nível da água.

A variação sazonal observada nas concentrações e nos fluxos de CO₂ resulta de um mecanismo hidrológico e biológico que regula a produção, consumo e o fluxo de CO₂ em ambientes aquáticos (RASERA et al., 2013). Por mais que em grande parte do período de estudo a supersaturação de CO₂ e o fluxo rio-atmosfera tenha sido observado nas águas do rio Tocantins, durante o período de menor vazão o rio foi um sumidouro, devido à intensa atividade fotossintética do fitoplâncton. A elevada concentração de CO₂, assim como o seu fluxo para atmosfera, os quais são influenciados pela variação do nível da água do rio (Figura 10), foram semelhantes ao observado em estudos realizados em rios amazônicos (AMARAL et al., 2019; ARAÚJO et al., 2019; LESS et al., 2018; RASERA et al., 2013; SAWAKUCHI et al., 2017; SCOFIELD et al., 2016).

Por mais que os padrões sazonais sejam similares, a concentração de CO₂ nas águas desses rios é muito variável. No bioma Amazônico, os rios de águas claras, negras e brancas, apresentam uma crescente concentração e fluxo de CO₂ nas suas águas (Tabela 3) (RASERA et al., 2013). Além dos fatores geológicos, esta hierarquia de concentração nos rios amazônicos pode também estar relacionada à geomorfologia da área de influência dos canais de drenagem, uma vez que é observado uma relação proporcionalmente direta entre a quantidade de CO₂ na água e a extensão das áreas inundadas pelos rios (ALMEIDA et al., 2017; AMARAL et al., 2019; BORGES et al., 2015). Dentre os rios amazônicos, os de águas claras são os que possuem as menores planícies de inundação (JUNK; MELLO, 1987) e as concentrações mais baixas de CO₂.

Estas planícies, são importantes provedoras de sedimento, matéria orgânica, nutrientes e biota para o canal de rio, por meio da transferência horizontal entre ambientes terrestre e aquático (FEITOSA et al., 2019), modificando as interações tróficas do rio (GAGNE-MAYNARD et al., 2017). O menor aporte lateral, associado às características naturais do rio, é um dos fatores que explica a menor quantidade de CO₂ dissolvido na coluna d'água de rios de águas claras, em comparação aos outros tipos de rios. No ponto de estudo, localizado à jusante de um represamento, onde há a regulação da vazão do rio (JUNK; MELLO, 1987), essa interação horizontal entre ambientes terrestre e aquático terá pouca influência sobre a dinâmica do rio, quando comparado à rios que possuem extensas planícies de inundação.

No rio Tocantins, a supersaturação de CO₂ das águas, resulta de uma série de processos, dentre eles podemos destacar: o aporte de gases via água subterrânea e a respiração *in situ* da matéria orgânica de origem alóctone, durante o período de maior vazão. No solo, a atividade dos microorganismos, a decomposição da matéria orgânica e a respiração das raízes das plantas liberam CO₂ que é carregado até o lençol freático e, as águas supersaturadas em CO₂, abastecem, principalmente, os tributários de menor ordem (JOHNSON et al., 2008; NEU; NEILL; KRUSCHE, 2011; RASERA et al., 2013). Este aporte varia conforme a sazonalidade, uma vez que,

as condições físico-químicas dos solos mudam em decorrência das mudanças no teor de umidade. Esse aumento da umidade modifica o potencial redox, a saturação de oxigênio, a relação C:N, entre outros parâmetros que influenciam a produção dos gases (JOHNSON et al., 2006).

Tabela 3. Concentração e fluxo médio de CO₂ e CH₄ por período sazonal em diferentes de rios, reservatórios e à jusante de usinas hidrelétricas.

Sistema	Tipo de água	<i>p</i> CO ₂ (μ atm)		Fluxo CO ₂ (μ mol.m ⁻² .s ⁻¹)		[CH ₄] _{água} (μ M)	Fluxo CH ₄ † (mmol.m ⁻² .d ⁻¹)
		Cheia	Seca	Cheia	Seca		
Rios							
Tocantins ¹	Clara	1396,8 ± 590,32	737,8 ± 249,57	1,3 ± 1,5	2,0 ± 2,9	0,12 ± 0,05	9,6 ± 13,1
Araguaia ²	Clara	1646,2 ± 642	377,6 ± 114,4	2,6 ± 0,875	-0,6 ± 0,22		
Javés ²	Clara	2620,4 ± 835,2	724,8 ± 144,75	2,3 ± 0,675	0,4 ± 0,16		
Teles Pires ²	Clara	1799,4 ± 374	1037,8 ± 273,8	1,92 ± 0,46	0,4 ± 0,22		
Xingu ³	Clara	5001	506	7,85	0,87	0,23 ± 0,10	2,95 ± 3,87
Tapajós ³	Clara	1650	449	1,75	0,76	0,16 ± 0,20	2,27 ± 3,74
Negro ²	Negra	3596,8 ± 739,8	2279,8 ± 578,7	8,16 ± 1,76	3,7 ± 1,6	0,07 ± 0,03	0,48 ± 0,42
Cristalino ²	Negra	2747,2 ± 394,7	926,3 ± 130	3,3 ± 0,4	1,4 ± 0,4		
Caxiuanã ²	Negra	4073,8 ± 548,8	2358,4 ± 443,6	5,1 ± 0,5	2,6 ± 0,9		
Amazonas ³ (Óbidos)	Branca	6106 ± 441	2458 ± 6	9,4 ± 2,0	11,8 ± 4,0	0,09 ± 0,08	1,06 ± 1,46
Solimões ²	Branca	6622,6 ± 801,3	4513,3 ± 680,3	6,9 ± 0,9	4,1 ± 1,0	0,04 ± 0,04	0,25 ± 0,16
Reservatórios							
Tucuruí							
Reservatório ⁴				3,08 ± 1,21			0,89 ± 0,68
À jusante ¹				1,91 ± 3,42			9,6 ± 13,1
Samuel ⁵							
Reservatório		778 ± 218		11,3 ± 14,04		1,9 ± 0,2	5 ± 2,9
À jusante		337		17,29 ± 11,15		40	12 ± 13
Balbina ⁵							
Reservatório		596 ± 146		0,88 ± 0,53		9,3 ± 10,3	2,1 ± 3
À jusante		203 ± 27		4,77 ± 1,11		77 ± 7	114 ± 66

Referências: ¹Este estudo; ²RASERA et al. (2013); ³SAWAKUCHI et al. (2017); ⁴LIMA et al. (2002); ⁵GUÉRIN et al. (2006).

†Referente apenas ao fluxo difusivo.

A produção autóctone de CO₂ decorre da respiração do carbono orgânico presente no canal do rio, proveniente: do carreamento dos ambientes laterais, mesmo que em menor proporção; da biomassa interna do rio; e do revolvimento do sedimento de fundo. A oscilação hidrológica,

somada à turbulência ocasionada pelos efeitos de maré, pelas ondas e ventos, frequentemente ressuspendem para a coluna d'água a matéria orgânica anteriormente sedimentada no fundo dos rios, a qual pode ser decomposta ao longo da coluna d'água (BASTVIKEN et al., 2010).

O fluxo de CO₂ no rio Tocantins, à jusante da barragem, foi similar aos rios Amazônicos de águas claras (Tabela 3). No entanto, quando comparado ao fluxo emitido pelo reservatório da UHE de Tucuruí (LIMA et al., 2002), observa-se quase o dobro ($3,08 \pm 1,21 \mu\text{mol CO}_2\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) do que foi medido à jusante da UHE neste estudo ($1,91 \pm 3,42 \mu\text{mol CO}_2\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), assim como registrado em outros estudos (Tabela 3), os quais apontam os reservatórios como importantes fontes de GEE's para a atmosfera. O elevado fluxo observado na porção represada se deve à interrupção de seu *continuum*, promovendo a formação de um *hotspot* de acúmulo de sedimento no reservatório, modificando a transferência de sedimento, carbono e nutrientes à jusante, reconfigurando o estado trófico do rio, no reservatório e nos trechos à montante e jusante do barramento. Estas modificações hidrobiogeoquímicas no sistema fluvial intensificam a produtividade primária e a mineralização de carbono no sistema lântico formado, explicando o elevado fluxo de CO₂ no reservatório, diferente do que ocorre à jusante (GÓMEZ-GENER et al., 2018; LA ROVERE; MENDES, 2000; MAAVARA et al., 2017).

A relação observada entre o $\delta^{13}\text{CO}_2$ dissolvido na água e a vazão do rio (Figura 11) sugere que haja uma mudança de fontes de carbono conforme a sazonalidade. A ausência de mais análises não permite precisar qual a fonte da matéria orgânica predominante no sustento da supersaturação do CO₂ na água do rio Tocantins. No entanto, é possível inferir que o $\delta^{13}\text{CO}_2$ mais leve ($-23,2 \pm 5,1\text{‰}$) durante o período de maior vazão seja proveniente de um CO₂ produzido a partir de um material biogênico, porém, devido a semelhança entre os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas terrestres e o fitoplâncton na região amazônica, com valores próximo à -32‰ (OMETTO et al., 2006), não é possível distinguir a fonte predominante. Quanto ao período de menor vazão, se observa um acréscimo nos valores isotópicos de $\delta^{13}\text{CO}_2$ ($-16,6 \pm 2,7\text{‰}$), o que pode indicar a ocorrência de uma mistura de um CO₂ de origem geológica, a qual injeta no sistema um CO₂ com $\delta^{13}\text{C}$ mais pesado, com aquele de fonte biogênica, mais leve, com valor de -32‰ (MARTINELLI et al., 2009).

O CH₄ nas águas do rio Tocantins ($0,12 \pm 0,05 \mu\text{M}$), mesmo que em concentração superior à atmosfera, foi menor comparado às concentrações observadas em outros rios de águas claras, como Tapajós ($0,16 \pm 0,20 \mu\text{M}$) e o Xingu ($0,23 \pm 0,10 \mu\text{M}$) (SAWAKUCHI et al., 2014) e maior em relação ao rio Amazonas (águas brancas) (VICTORIA et al., 1990). Quanto ao fluxo de CH₄, o rio Tocantins emitiu em média 4,2 e 3,3 vezes (SAWAKUCHI et al., 2014) mais CH₄ para atmosfera, quando comparado aos rios Tapajós ($2,27 \pm 3,74 \text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) e Xingu ($2,95 \pm 3,87$

$\text{mmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). De maneira geral, na região amazônica, as concentrações e fluxos de CH_4 são maiores em rios de águas claras que nos de águas negras e brancas, os quais, nesses dois últimos casos, chegam a ter concentrações até muito semelhantes, como verificado por Sawakuchi et al. (2014; 2016).

A oxidação do CH_4 é um importante processo que regula sua concentração na coluna d'água e o seu fluxo para a atmosfera. Como a disponibilidade de oxigênio na coluna d'água dos ambientes fluviais de águas claras não é o fator limitante do processo oxidativo do CH_4 , a quantidade de material em suspensão na água pode justificar a diferença de concentração e o fluxo desse gás entre os rios com diferentes tipos de água (BORREL et al., 2011; GUÉRIN; ABRIL, 2007). A interação entre as bactérias metanotróficas e o material em suspensão na água pode aumentar a atividade desses organismos. A baixa concentração desse material no rio Tocantins, além de diminuir essa interação, possibilita uma maior penetração de luz na coluna d'água, a qual, segundo alguns estudos (DUMESTRE et al., 1999; RUDD et al., 1976; SAWAKUCHI et al., 2016), inibem consideravelmente a atividade metanotrófica.

No entanto, apesar da distinta magnitude de emissão entre os rios, a variação sazonal da concentração e do fluxo de CH_4 foi semelhante aos rios amazônicos (Tabela 3) (SAWAKUCHI et al., 2014). Sendo assim, observa-se maiores concentrações e evasões durante o período de menor vazão quando comparado ao de maior vazão.

No período de maior vazão, quando a coluna d'água do rio é mais profunda, o que possibilita maior condição anóxica da camada hipolimnímica (BASTVIKEN et al., 2008) e maior pressão hidrostática, o CH_4 dissolvido tem mais tempo para estar disponível na água antes de ser evadido, e, conseqüentemente, ser oxidado (SAWAKUCHI et al., 2014); diferente do período de menor vazão, quando a menor cota do rio e a baixa solubilidade do CH_4 em água permite maior escape desse gás à atmosfera (BEAULIEU; SHUSTER; REBHOLZ, 2012).

Apesar de ser possível ocorrer na seção aeróbica e anaeróbica dos ecossistemas, tem-se apontado nos ambientes de água doce a predominância de uma oxidação aeróbica do metano na coluna d'água e na interface água-sedimento e raiz-sedimento. A atividade das bactérias oxidadoras, as metanotróficas, que utilizam o CH_4 como fonte de energia e carbono, dependem fortemente da disponibilidade e concentração de CH_4 e O_2 em água (BORREL et al., 2011; GUÉRIN; ABRIL, 2007).

Comparando o padrão sazonal do CO_2 e do CH_4 , observa-se que as concentrações desses dois gases se invertem. Esta tendência sazonal é um indício que os ambientes terrestres laterais não sejam uma fonte significativa de CH_4 para o canal do rio (SAWAKUCHI et al., 2014), mas a ressuspensão sendo o processo mais significativo.

A concentração de N_2O de $8,9 \pm 1,2 \text{ } \mu\text{M}$ no rio Tocantins foi baixa, assim como o fluxo de $0,08 \pm 0,10 \text{ mmol N}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ sentido à atmosfera, quando comparado ao CO_2 e ao CH_4 . Assim como em outros estudos (BORGES et al., 2019; COLE; CARACO, 2001; GARNIER et al., 2009; HU; CHEN; DAHLGREN, 2016), a dinâmica sazonal da concentração e do fluxo de N_2O acompanham as variabilidades das características hidrobiogeoquímicas do canal do rio (HU; CHEN; DAHLGREN, 2016). Assim como o CH_4 , os mecanismos que regem a distribuição do fluxo de óxido nitroso são complexos e fortemente sensíveis às condições redox do ambiente, os quais são predominantes sob a regulação dos processos microbiológicos (TEH et al., 2017).

Como o N_2O pode ser um produto da desnitrificação e/ou nitrificação, fatores como as formas de N disponível, tipo de carbono e quantidade de oxigênio, são parâmetros importantes no processo de formação desse gás (SOUZA; ENRICH-PRAST, 2012). Muitos autores associam a eficiência dos processos formadores de N_2O na água com as concentrações dissolvidas das formas inorgânicas de nitrogênio (NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^-) (COLE; CARACO, 2001; LIIKANEN; MARTIKAINEN, 2003; ROPER et al., 2013; ROSAMOND; THUSS; SCHIFF, 2012; SOUZA; ENRICH-PRAST, 2012; STOW et al., 2005).

O rio Tocantins, devido às suas origens geológicas e seu estado de preservação (BORGES et al., 2019), é naturalmente pobre em nitrogênio. No entanto, o reservatório da UHE de Tucuruí por ser um sistema acumulador de sedimento, nutrientes, entre outros elementos, favorece uma maior produção, por meio principalmente da desnitrificação, e evasão desse gás para a atmosfera (EZCURRA et al., 2019; TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI; CALIJURI, 1993).

O menor fluxo de N_2O observado à jusante do represamento ($0,08 \pm 0,06 \text{ mmol N}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), em relação ao reservatório ($0,12 \pm 0,08 \text{ mmol N}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) (LIMA et al., 2002), reforça as hipóteses que o reservatório é um fonte de empobrecimento de nitrogênio no rio, principalmente à jusante.

No entanto, quando comparado a outros rios tropicais, como o Amazonas ($0,01 \text{ mmol N}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) (RICHEY et al., 1988) e o Congo ($0,02 \text{ mmol N}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) (BORGES et al., 2019), o rio Tocantins emite cerca de 4 vezes mais N_2O para a atmosfera. Estes autores associam os baixos valores desse gás a um processo de remoção pela desnitrificação, mas que, principalmente o Amazonas, é um sistema que dispõem de baixas concentrações de nitrato e N_2O em suas águas.

A partir dos fluxos dos gases mensurados no rio Tocantins, as estimativas de emissões anuais de GEE's dos sistemas aquáticos da bacia para a atmosfera são de $50,3 \text{ Tg C} \cdot \text{ano}^{-1}$, $1,07 \text{ Tg CH}_4 \cdot \text{ano}^{-1}$ e $24,4 \text{ Gg N} \cdot \text{ano}^{-1}$, contribuindo em aproximadamente 0,7%; 0,9% e 7,3% das emissões globais de CO_2 , CH_4 e N_2O dos ambientes aquáticos continentais estimadas por Raymond et al.

(2013) ($2,1 \text{ Pg C.ano}^{-1}$), Saunois et al., (2016) ($117 \text{ Tg CH}_4\text{.ano}^{-1}$) e Maavara et al. (2017) ($212,5 \text{ Gg N.ano}^{-1}$),

Padronizando as emissões à CO_2 -equivalente, o gás emitido em maior quantidade para atmosfera é o CO_2 ($13,7 \text{ Tg C-CO}_{2\text{eq.ano}}^{-1}$), quase 3 vezes maior que o CH_4 ($4,9 \text{ Tg C-CO}_{2\text{eq.ano}}^{-1}$) e 8 vezes maior que o N_2O ($1,8 \text{ Tg C-CO}_{2\text{eq.ano}}^{-1}$). Esta hierarquia de emissão, com maior contribuição do CO_2 ao balanço, é o esperado nos sistemas fluviais, como também observado por Borges et al. (2019) e Teodoru et al. (2015). Estas emissões totalizam quase 21 Tg de carbono que chegam à atmosfera por ano, referentes à uma área superficial de 18.997 km^2 , coberta pelos rios e lagos da bacia do rio Tocantins.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados, destaco a importância deste estudo por fornecer uma base de dados ainda não gerada para a região do baixo Tocantins, principalmente, quanto à emissão dos gases de efeito estufa.

O Rio Tocantins, no ponto amostrado, é uma fonte de CO_2 , CH_4 e N_2O para a atmosfera, sendo o CO_2 o gás emitido em maior quantidade, seguido do CH_4 e do N_2O . A supersaturação dos gases neste rio era o esperado, assim como a hierarquia de emissão entre eles, diante do que previamente já se havia observado em outros rios Amazônicos e globais.

No entanto, o menor fluxo de CO_2 e N_2O registrado à jusante da represa da UHE de Tucuruí, em relação ao reservatório, reforça os impactos que a formação desses sistemas lênticos ocasiona no ciclo do carbono e nitrogênio no ambiente aquático, devido principalmente à retenção de matéria orgânica e nutrientes provenientes dos trechos à montante e ambiente laterais, somado ao processamento da biomassa inundada no período de construção e que até hoje ainda encontra-se submersa, produzindo GEE's.

Os gases não contribuíram de forma expressiva às estimativas globais de emissão dos ambientes aquáticos continentais. No entanto, a ausência de um mapeamento mais robusto das diferentes ordens dos rios impede de precisar a acurácia desta estimativa. Porém, ressalto a importância destes resultados devido à carência de estudos nesta bacia, principalmente relacionados à emissão e dinâmica de gases; e seu atual estado de conservação, sendo uma importante base para estudos futuros.

A partir dos resultados deste estudo fica evidente a relação das variáveis hidrobiogeoquímicas na dinâmica e emissão dos gases dissolvidos na coluna d'água de rios. Estes fatores são importantes na regulação de processos biológicos e, consequentemente, decisivos para a produção e o consumo de CO_2 , CH_4 e N_2O , determinando assim a quantidade presente na água e/ou que pode ser evadido.

É importante considerar, que apesar da intensa intervenção à montante do baixo Tocantins, seja pelas alterações provocadas pela mudança de uso e cobertura do solo, principalmente nas áreas de nascentes da bacia hidrográfica; ou pela implementação de usinas hidrelétricas ao longo de seu curso, o rio Tocantins se mostra ainda resiliente às históricas alterações de sua bacia. Porém, estudos e monitoramentos nas diferentes ordens dos seus afluentes e canal principal devem continuar sendo realizados.

REFERÊNCIAS

- ABRIL, G.; MARTINEZ, J. M.; ARTIGAS, L. F.; MOREIRA-TURCQ, P.; BENEDETTI, M. F.; VIDAL, L.; MEZIANE, T.; KIM, J. H.; BERNARDES, M. C.; SAVOYE, N.; DEBORDE, J.; SOUZA, E. L.; ALBÉRIC, P.; LANDIM DE SOUZA, M. F.; ROLAND, F. Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. **Nature**, [s.l.]. v. 505, n. 7483, p. 395–398, 2014. DOI: 10.1038/nature12797
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. Sistema de Informações Hidrológicas (HidroWeb). Brasília: ANA, 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Plano estratégico de recursos hídricos da bacia hidrográfica dos rios Tocantins e Araguaia : relatório síntese**. Brasília: ANA;SPR, 2009.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras**. [s.l: s.n.].
- ALENCAR, D. B. S. De; SILVA, C. L. Da; OLIVEIRA, C. A. da S. Influência da precipitação no escoamento superficial em uma microbacia hidrográfica do Distrito Federal. **Engenharia Agrícola**, [s.l.]. v. 26, n. 1, p. 103–112, abr. 2006. DOI: 10.1590/S0100-69162006000100012
- ALMEIDA, R. M.; PACHECO, F. S.; BARROS, N.; ROSI, E.; ROLAND, F. Extreme floods increase CO₂ outgassing from a large Amazonian river. **Limnology and Oceanography**, [s.l.]. v. 62, n. 3, p. 989–999, 2017. DOI: 10.1002/lno.10480
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; DE MORAES GONÇALVES, J. L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, [s.l.]. v. 22, n. 6, p. 711–728, 1 dez. 2013. DOI: 10.1127/0941-2948/2013/0507
- AMARAL, J. H. F.; SUHETT, A. L.; MELO, S.; FARJALLA, V. F. Seasonal variation and interaction of photodegradation and microbial metabolism of DOC in black water Amazonian ecosystems. **Aquatic Microbial Ecology**, [s.l.]. v. 70, n. 2, p. 157–168, 2013. DOI: 10.3354/ame01651
- AMARAL, J. H. F.; BORGES, A. V.; MELACK, J. M.; SARMENTO, H.; BARBOSA, P. M.; KASPER, D.; DE MELO, M. L.; DE FEX-WOLF, D.; DA SILVA, J. S.; FORSBERG, B. R. Influence of plankton metabolism and mixing depth on CO₂ dynamics in an Amazon floodplain lake. **Science of The Total Environment**, [s.l.]. v. 630, p. 1381–1393, jul. 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.331

- AMARAL, J. H. F.; FARJALLA, V. F.; MELACK, J. M.; KASPER, D.; SCOFIELD, V.; BARBOSA, P. M.; FORSBERG, B. R. Seasonal and spatial variability of CO₂ in aquatic environments of the central lowland Amazon basin. **Biogeochemistry**, [s.l.]. v. 143, n. 1, p. 133–149, 2019. DOI: 10.1007/s10533-019-00554-9
- ARAÚJO, K. R.; SAWAKUCHI, H. O.; BERTASSOLI, D. J.; DA SILVA, K. D.; VIEIRA, T. B.; WARD, N. D.; PEREIRA, T. S. Carbon dioxide (CO₂) concentrations and emission in the newly constructed Belo Monte hydropower complex in the Xingu River, Amazonia. **Biogeosciences**, [s.l.]. v. 16, n. 18, p. 3527–3542, 2019. DOI: 10.5194/bg-16-3527-2019
- AUFDENKAMPE, A. K.; MAYORGA, E.; RAYMOND, P. A.; MELACK, J. M.; DONEY, S. C.; ALIN, S. R.; AALTO, R. E.; YOO, K. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. **Frontiers in Ecology and the Environment**, [s.l.]. v. 9, n. 1, p. 53–60, 2011. DOI: 10.1890/100014
- BANGE, H.; HOCK SIM, C.; BASTIAN, D.; KALLERT, J.; KOCK, A.; MUJAHID, A.; MÜLLER, M. Nitrous oxide (N₂O) and methane (CH₄) in rivers and estuaries of northwestern Borneo. **Biogeosciences**, [s.l.]. v. 16, n. 22, p. 4321–4335, 15 nov. 2019. DOI: 10.5194/bg-16-4321-2019
- BARROS, D. J.; BENTO, M. de S.; FERREIRA, M. de S.; CARMO, J. B. Do; TOPPA, R. H.; NEU, V.; VARESCHE, M. B. de A.; MORAIS, P. B. De; NAVARRETE, A. A. Methane, Microbes and Models in Amazonian Floodplains: State of the Art and Perspectives. In: **Changing Ecosystems and their Services [Working Title]**. [s.l.] IntechOpen, 2019. v. ip. 13.
- BARROW, C. J. The environmental impacts of the tucuri dam on the middle and lower Tocantins river basin, Brazil. **Regulated Rivers: Research & Management**, [s.l.]. v. 1, n. 1, p. 49–60, jan. 1987.
- BASTVIKEN, D.; COLE, J. J.; PACE, M. L.; VAN DE-BOGERT, M. C. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, [s.l.]. v. 113, n. 2, p. 1–13, 2008. DOI: 10.1029/2007JG000608
- BASTVIKEN, D.; SANTORO, A. L.; MAROTTA, H.; PINHO, L. Q.; CALHEIROS, D. F.; CRILL, P.; ENRICH-PRAST, A. Methane emissions from Pantanal, South America, during the low water. **Environ. Sci. Technol.**, [s.l.]. v. 44, n. 14, p. 5450–5455, 2010.
- BASTVIKEN, D.; TRANVIK, L. J.; DOWNING, J. A.; CRILL, P. M.; ENRICH-PRAST, A. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. **Science**, [s.l.]. v. 331, n. 6013, p. 50, 2011. DOI: 10.1126/science.1196808

- BAULCH, H. M.; DILLON, P. J.; MARANGER, R.; SCHIFF, S. L. Diffusive and ebullitive transport of methane and nitrous oxide from streams: Are bubble-mediated fluxes important? **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, [s.l]. v. 116, n. 4, 2011. DOI: 10.1029/2011JG001656
- BEAULIEU, J. J.; SHUSTER, W. D.; REBHOLZ, J. A. Controls on gas transfer velocities in a large river. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, [s.l]. v. 117, n. 2, p. 1–13, 2012. DOI: 10.1029/2011JG001794
- BELGER, L.; FORSBERG, B. R.; MELACK, J. M. Carbon dioxide and methane emissions from interfluvial wetlands in the upper Negro River basin , Brazil. **Biogeochemistry**, [s.l]. v. 105, n. December 2016, p. 171–183, 2011. DOI: 10.1007/s10533-010-9536-0
- BERTASSOLI, D. J.; SAWAKUCHI, A. O.; SAWAKUCHI, H. O.; PUPIM, F. N.; HARTMANN, G. A.; MCGLUE, M. M.; CHIESSI, C. M.; ZABEL, M.; SCHEFUSS, E.; PEREIRA, T. S.; SANTOS, R. A.; FAUSTINO, S. B.; OLIVEIRA, P. E.; BICUDO, D. C. The Fate of Carbon in Sediments of the Xingu and Tapajós Clearwater Rivers, Eastern Amazon. **Frontiers in Marine Science**, [s.l]. v. 4, n. February, 2017. DOI: 10.3389/fmars.2017.00044
- BORGES, A. V.; ABRIL, G.; DARCHAMBEAU, F.; TEODORU, C. R.; DEBORDE, J.; VIDAL, L. O.; LAMBERT, T.; BOUILLON, S. Divergent biophysical controls of aquatic CO₂ and CH₄ in the World's two largest rivers. **Scientific Reports**, [s.l]. v. 5, p. 1–10, 2015. DOI: 10.1038/srep15614
- BORGES, A. V.; DARCHAMBEAU, F.; LAMBERT, T.; MORANA, C.; ALLEN, G. H.; TAMBWE, E.; TOENGAHO SEMBAITO, A.; MAMBO, T.; WABAKHANGAZI, J. N.; DESCY, J. P.; TEODORU, C. R.; BOUILLON, S. Variations in dissolved greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) in the Congo River network overwhelmingly driven by fluvial-wetland connectivity. **Biogeosciences**, [s.l]. v. 16, n. 19, p. 3801–3834, 2019. DOI: 10.5194/bg-16-3801-2019
- BORREL, G.; JÉZÉQUEL, D.; BIDERRE-PETIT, C.; MOREL-DESROSNIERS, N.; MOREL, J. P.; PEYRET, P.; FONTY, G.; LEHOURS, A. C. Production and consumption of methane in freshwater lake ecosystems. **Research in Microbiology**, [s.l]. v. 162, n. 9, p. 832–847, 2011. DOI: 10.1016/j.resmic.2011.06.004
- CANFIELD, D. E.; GLAZER, A. N.; FALKOWSKI, P. G. The evolution and future of earth's nitrogen cycle. **Science**, [s.l]. v. 330, n. 6001, p. 192–196, 2010. DOI: 10.1126/science.1186120

- CASPER, P.; MABERLY, S. C.; HALL, G. H.; FINLAY, B. J. Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere. **Biogeochemistry**, [s.l.].n. 49, p. 1–19, 2000. DOI: 10.1023/A:1006269900174
- CASTELLO, L.; MCGRATH, D. G.; HESS, L. L.; COE, M. T.; LEFEBVRE, P. A.; PETRY, P.; MACEDO, M. N.; RENÓ, V. F.; ARANTES, C. C. The vulnerability of Amazon freshwater ecosystems. **Conservation Letters**, [s.l.]. v. 6, n. 4, p. 217–229, 2013. DOI: 10.1111/conl.12008
- COE, M. T.; LATRUBESSE, E. M.; FERREIRA, M. E.; AMSLER, M. L. The effects of deforestation and climate variability on the streamflow of the Araguaia River, Brazil. **Biogeochemistry**, [s.l.]. v. 105, n. 1, p. 119–131, 2011. DOI: 10.1007/s10533-011-9582-2
- COE, M. T.; COSTA, M. H.; SOARES-FILHO, B. S. The influence of historical and potential future deforestation on the stream flow of the Amazon River – Land surface processes and atmospheric feedbacks. **Journal of Hydrology**, [s.l.]. v. 369, n. 1–2, p. 165–174, maio 2009. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.02.043
- COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T.; CARACO, N. F.; MCDOWELL, W. H.; TRANVIK, L. J.; STRIEGL, R. G.; DUARTE, C. M.; KORTELAJINEN, P.; DOWNING, J. A.; MIDDELBURG, J. J.; MELACK, J. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, [s.l.]. v. 10, n. 1, p. 171–184, 2007. DOI: 10.1007/s10021-006-9013-8
- COLE, J. J.; CARACO, N. F. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. **Limnology and Oceanography**, [s.l.]. v. 43, n. 4, p. 647–656, jun. 1998. DOI: 10.4319/lo.1998.43.4.0647
- COLE, J. J.; CARACO, N. F. Emissions of Nitrous Oxide (N₂O) from a Tidal, Freshwater River, the Hudson River, New York. **Environmental Science & Technology**, [s.l.]. v. 35, n. 6, p. 991–996, mar. 2001. DOI: 10.1021/es0015848
- COSTA, M. H.; BOTTA, A.; CARDILLE, J. A. Effects of large-scale changes in land cover on the discharge of the Tocantins River, Southeastern Amazonia. **Journal of Hydrology**, [s.l.]. v. 283, n. 1–4, p. 206–217, dez. 2003. DOI: 10.1016/S0022-1694(03)00267-1
- DALMAGRO, H. J.; CRISTINA, K.; MUNHOZ, A.; FÁTIMA, M. De; RASERA, F. L.; SALIMON, C. I.; KRUSCHE, A. V.; UMETSU, C. A.; ROSA, R. D.; UMETSU, R. K.; ALMEIDA, L. G.; SANTOS, V. A.; SANCHES, L.; NOGUEIRA, J. D. S. Dinâmica do carbono inorgânico dissolvido nos rios Teles Pires e Cristalino na Bacia Amazônica. **Ciência e Natura**, [s.l.]. v. 29, n. 2, p. 115–127, 2007.

- DAS, P.; SARMA, K. P.; JHA, P. K.; RANJAN, R.; HERBERT, R.; KUMAR, M. Understanding the Cyclicity of Chemical Weathering and Associated CO₂ Consumption in the Brahmaputra River Basin (India): The Role of Major Rivers in Climate Change Mitigation Perspective. **Aquatic Geochemistry**, [s.l.]. v. 22, n. 3, p. 225–251, 20 jun. 2016. DOI: 10.1007/s10498-016-9290-6
- DAVIDSON, E. A.; DE ARAÚJO, A. C.; ARTAXO, P.; BALCH, J. K.; BROWN, I. F.; C. BUSTAMANTE, M. M.; COE, M. T.; DEFRIES, R. S.; KELLER, M.; LONGO, M.; MUNGER, J. W.; SCHROEDER, W.; SOARES-FILHO, B. S.; SOUZA, C. M.; WOFSY, S. C. The Amazon basin in transition. **Nature**, [s.l.]. v. 481, n. 7381, p. 321–328, 2012. DOI: 10.1038/nature10717
- DE FARIA, F. A. M.; JARAMILLO, P.; SAWAKUCHI, H. O.; RICHEY, J. E.; BARROS, N. Estimating greenhouse gas emissions from future Amazonian hydroelectric reservoirs. **Environmental Research Letters**, [s.l.]. v. 10, n. 12, 2015. DOI: 10.1088/1748-9326/10/12/124019
- DELSONTRO, T.; PEREZ, K. K.; SOLLBERGER, S.; WEHRLI, B. Methane dynamics downstream of a temperate run-of-the-river reservoir. **Limnology and Oceanography**, [s.l.]. v. 61, p. S188–S203, nov. 2016. DOI: 10.1002/lno.10387
- DEMARTY, M.; BASTIEN, J. GHG emissions from hydroelectric reservoirs in tropical and equatorial regions: Review of 20 years of CH₄ emission measurements. **Energy Policy**, [s.l.]. v. 39, n. 7, p. 4197–4206, 2011. DOI: 10.1016/j.enpol.2011.04.033
- DUMESTRE, J. F.; GUÉZENNEC, J.; GALY-LACAUX, C.; DELMAS, R.; RICHARD, S.; LABROUE, L. Influence of Light Intensity on Methanotrophic Bacterial Activity in Petit Saut Reservoir, French Guiana. **American Society for Microbiology**, [s.l.]. v. 65, n. 2, p. 534–539, 1999. DOI: 10.1128/AEM.65.2.534-539.1999
- ELLIS, E. E.; RICHEY, J. E.; AUFDENKAMPE, A. K.; KRUSCHE, A. V.; QUAY, P. D.; SALIMON, C.; DA CUNHA, H. B. Factors controlling water-column respiration in rivers of the central and southwestern Amazon Basin. **Limnology and Oceanography**, [s.l.]. v. 57, n. 2, p. 527–540, mar. 2012. DOI: 10.4319/lo.2012.57.2.0527
- ERISMAN, J. W.; BLEEKER, A.; GALLOWAY, J.; SUTTON, M. S. Reduced nitrogen in ecology and the environment. [s.l.]. v. 150, p. 140–149, 2007. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.06.033
- EYRE, B. D.; ANDERSSON, A. J.; CYRONAK, T. Benthic coral reef calcium carbonate dissolution in an acidifying ocean. **Nature Climate Change**, [s.l.]. v. 4, n. 11, p. 969–976, 29 nov. 2014. DOI: 10.1038/nclimate2380

- EZCURRA, E.; BARRIOS, E.; EZCURRA, P.; EZCURRA, A.; VANDERPLANK, S.; VIDAL, O. A natural experiment reveals the impact of hydroelectric dams on the estuaries of tropical rivers. [s.l.].n. March, 2019.
- FEARNSIDE, P. M. **Hidrelétricas na Amazônia: impactos ambientais e sociais na tomada de decisões sobre grandes obras**. 2. ed. Manaus: Editora do INPA, 2015.
- FEITOSA, I. B.; HUSZAR, V. L. M.; DOMINGUES, C. D.; APPEL, E.; PARANHOS, R.; ALMEIDA, R. M.; BRANCO, C. W. C.; BASTOS, W. R.; SARMENTO, H. Plankton community interactions in an Amazonian floodplain lake , from bacteria to zooplankton Plankton community interactions in an Amazonian floodplain lake , from bacteria to zooplankton. **Hydrobiologia**, [s.l.].n. January, 2019. DOI: 10.1007/s10750-018-3855-x
- GAGNE-MAYNARD, W. C.; WARD, N. D.; KEIL, R. G.; SAWAKUCHI, H. O.; DA CUNHA, A. C.; NEU, V.; BRITO, D. C.; DA SILVA LESS, D. F.; DINIZ, J. E. M.; DE MATOS VALERIO, A.; KAMPEL, M.; KRUSCHE, A. V.; RICHEY, J. E. Evaluation of Primary Production in the Lower Amazon River Based on a Dissolved Oxygen Stable Isotopic Mass Balance. **Frontiers in Marine Science**, [s.l.]. v. 4, n. February, p. 1–12, 2017. DOI: 10.3389/fmars.2017.00026
- GAILLARDET, J.; DUPRÉ, B.; LOUVAT, P.; ALLÈGRE, C. J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. **Chemical Geology**, [s.l.]. v. 159, n. 1–4, p. 3–30, jul. 1999. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00031-5
- GARCIA, G.; CARDOSO, A. A.; SANTOS, O. A. M. Dos. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Quim. Nova**, [s.l.]. v. 36, n. 9, p. 1468–1476, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000900032>
- GARNIER, J.; BILLEN, G.; VILAIN, G.; MARTINEZ, A.; SILVESTRE, M.; MOUNIER, E.; TOCHE, F. Nitrous oxide (N₂O) in the Seine river and basin: Observations and budgets. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, [s.l.]. v. 133, n. 3–4, p. 223–233, 2009. DOI: 10.1016/j.agee.2009.04.024
- GOMES, A. H. P.; TROLLES, J. de O.; NASCIMENTO, E. A. Do. **Recarga Artificial Do Lençol Freático Como Controle**. Anais do XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. **Anais...**São Paulo: Revista Águas Subterrâneas, 2004
- GOMES, E. P.; BLANCO, C. J. C.; PESSOA, F. C. L. Identification of homogeneous precipitation regions via Fuzzy c-means in the hydrographic region of Tocantins–Araguaia of Brazilian Amazonia. **Applied Water Science**, [s.l.]. v. 9, n. 1, 2019. DOI: 10.1007/s13201-018-0884-6

- GÓMEZ-GENER, L.; GUBAU, M.; VON SCHILLER, D.; MARCÉ, R.; OBRADOR, B. Effect of small water retention structures on diffusive CO₂ and CH₄ emissions along a highly impounded river. **Inland Waters**, [s.l]. v. 8, n. 4, p. 449–460, 2018. DOI: 10.1080/20442041.2018.1457846
- GUÉRIN, F.; ABRIL, G.; RICHARD, S.; BURBAN, B.; REYNOUARD, C.; SEYLER, P.; DELMAS, R. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers. **Geophysical Research Letters**, [s.l]. v. 33, n. 21, 2006. DOI: 10.1029/2006GL027929
- GUÉRIN, F.; ABRIL, G. Significance of pelagic aerobic methane oxidation in the methane and carbon budget of a tropical reservoir. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, [s.l]. v. 112, n. 3, 2007. DOI: 10.1029/2006JG000393
- HAN, X.; CHENG, X.; LI, S.; YUAN, J.; ZHANG, Q. Carbon concentrations and their stable isotopic signatures in the upper Han River, China. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l]. p. 14116–14127, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04568-6
- HOLGERSON, M. A.; RAYMOND, P. A. Large contribution to inland water CO₂ and CH₄ emissions from very small ponds. **Nature Geoscience**, [s.l]. v. 9, n. 3, p. 222–226, 2016. DOI: 10.1038/ngeo2654
- HU, M.; CHEN, D.; DAHLGREN, R. A. Modeling nitrous oxide emission from rivers: a global assessment. **Global Change Biology**, [s.l]. v. 22, n. 11, p. 3566–3582, 2016. DOI: 10.1111/gcb.13351
- HUNTINGTON, T. G.; BALCH, W. M.; AIKEN, G. R.; SHEFFIELD, J.; LUO, L.; ROESLER, C. S.; CAMILL, P. Climate change and dissolved organic carbon export to the Gulf of Maine. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, [s.l]. v. 121, n. 10, p. 2700–2716, out. 2016. DOI: 10.1002/2015JG003314
- IPCC. Working Group I: The Scientific Basis, Appendix I Glossary. [s.l]. p. 787–881, 2001.
- IPCC. **Climate Change 2014 - Synthesis Report IPCC Fifth Assessment Report**. [s.l: s.n.].
- JOHNSON, M. S.; LEHMANN, J.; COUTO, E. G.; FILHO, J. P. N.; RIHA, S. J. DOC and DIC in flowpaths of Amazonian headwater catchments with hydrologically contrasting soils. **Biogeochemistry**, [s.l]. v. 81, n. 1, p. 45–57, 2006. DOI: 10.1007/s10533-006-9029-3
- JOHNSON, M. S.; LEHMANN, J.; RIHA, S. J.; KRUSCHE, A. V.; RICHEY, J. E.; OMETTO, J. P. H. B.; COUTO, E. G. CO₂ efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration. **Geophysical Research Letters**, [s.l]. v. 35, n. 17, p. 1–5, 2008. DOI: 10.1029/2008GL034619

- JUNK, W. J.; MELLO, J. A. S. N. DE. Impactos ecológicos das represas hidrelétricas na bacia amazônica brasileira. **Estudos Avançados**, [s.l.].1987.
- KEMENES, A.; FORSBERG, B. R.; MELACK, J. M. Downstream emissions of CH₄ and CO₂ from hydroelectric reservoirs (Tucuruí, Samuel, and Curua-Una) in the Amazon basin. **Inland Waters**, [s.l.]. v. 6, n. 3, p. 295–302, 2016. DOI: 10.5268/IW-6.3.980
- KNOWLES, R. Denitrification. **Microbiological Reviews**, [s.l.]. v. 46, n. 1, p. 43–70, 1982. DOI: 0146-0749/82/010043- 28\$02.00/0
- LA ROVERE, E. L.; MENDES, F. E. **Tucuruí Hydropower Complex Brazil**. [s.l.: s.n.].
- LESS, D. F. S.; CUNHA, A. C.; SAWAKUCHI, H. O.; NEU, V.; VALERIO, A. M.; WARD, N. D.; BRITO, D. C.; DINIZ, J. E. M.; GAGNE-MAYNARD, W.; ABREU, C. M.; KAMPEL, M.; KRUSCHE, A. V.; RICHEY, J. E. The role of hydrodynamic and biogeochemistry on CO₂ flux and *p*CO₂ at the Amazon River mouth. **Biogeosciences Discussions**, [s.l.]. v. 2, n. December, p. 1–26, 10 dez. 2018. DOI: 10.5194/bg-2018-465
- LI, S.; NI, M.; MAO, R.; BUSH, R. T. Riverine CO₂ supersaturation and outgassing in a subtropical monsoonal mountainous area (Three Gorges Reservoir Region) of China. **Journal of Hydrology**, [s.l.]. v. 558, p. 460–469, 2018. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2018.01.057
- LIKANEN, A.; MARTIKAINEN, P. J. Effect of ammonium and oxygen on methane and nitrous oxide fluxes across sediment-water interface in a eutrophic lake. **Chemosphere**, [s.l.]. v. 52, n. 8, p. 1287–1293, 2003. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00224-8
- LIMA, I. B. T.; VICTORIA, R. L.; NOVO, E. M. L. M.; FEIGL, B. J.; BALLESTER, M. V. R.; OMETTO, J. P. Methane, carbon dioxide and nitrous oxide emissions from two Amazonian Reservoirs during high water table. **SIL Proceedings, 1922-2010**, [s.l.]. v. 28, n. 1, p. 438–442, 2002. DOI: 10.1080/03680770.2001.11902620
- LIU, Y.; CONRAD, R.; YAO, T.; GLEIXNER, G.; CLAUS, P. Change of methane production pathway with sediment depth in a lake on the Tibetan plateau. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s.l.]. v. 474, p. 279–286, maio 2017. DOI: 10.1016/j.palaeo.2016.06.021
- LUEDEMANN, G.; HARGRAVE, J. As mudanças climáticas no contexto das mudanças globais. In: HARGRAVE, J.; WEISS, J. (Eds.). . **Boletim da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica: Mudanças Climáticas**. Especial ed. [s.l.] Sociedade Brasileira de Economia Ecológica, 2010. p. 4–11.
- MAAVARA, T.; LAUERWALD, R.; REGNIER, P.; VAN CAPPELLEN, P. Global perturbation of organic carbon cycling by river damming. **Nature Communications**, [s.l.]. v. 8, n. May, p. 1–10, 2017. DOI: 10.1038/ncomms15347

- MACKENZIE, F. T.; CHRIS, S.; OCEANIC, N. **Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change**. [s.l: s.n.].
- MAROTTA, H. Os fatores reguladores do metabolismo aquático e sua influência sobre o fluxo de dióxido de carbono entre os lagos e a atmosfera. **Oecologia Brasiliensis**, [s.l.]. v. 10, n. 02, p. 177–185, dez. 2006. DOI: 10.4257/oeco.2006.1002.05
- MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S.; VICTÓRIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.
- MAUS, V. W.; RIGUES, A. A.; BURIOL, G. A. **Pavimentos permeáveis e escoamento superficial da água em áreas urbanas**. Anais do I Simpósio de Recursos Hídricos do Norte e Centro-Oeste. **Anais...Cuiabá: ABRH**, 2007
- MAYORGA, E.; AUFDENKAMPE, A. K.; MASIELLO, C. A.; KRUSCHE, A. V.; HEDGES, J. I.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; BROWN, T. A. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. **Nature**, [s.l.]. v. 436, n. 7050, p. 538–541, 2005. DOI: 10.1038/nature03880
- MCCALLISTER, S. L.; ISHIKAWA, N. F.; KOTHAWALA, D. N. Biogeochemical tools for characterizing organic carbon in inland aquatic ecosystems. **Limnology and Oceanography Letters**, [s.l.]. v. 3, n. 6, p. 444–457, 2018. DOI: 10.1002/lol2.10097
- MELACK, J. M.; HESS, L. L.; GASTIL, M.; FORSBERG, B. R.; HAMILTON, S. K.; LIMA, I. B. T.; NOVO, E. M. L. M. Regionalization of methane emissions in the Amazon Basin with microwave remote sensing. **Global Change Biology**, [s.l.]. v. 10, n. 5, p. 530–544, maio 2004. DOI: 10.1111/j.1365-2486.2004.00763.x
- MÉRONA, B. De; JURAS, A. A.; SANTOS, G. M. Dos; CINTRA, I. H. A. **Os peixes e a pesca no Baixo Rio Tocantins: vinte anos depois da UHE Tucuruí**. [s.l: s.n.].
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Caderno da Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia**. Brasília: MMA, 2006.
- MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; DE OLIVEIRA, H.; BIBIAN, J. P. R.; FERNANDES, A. M. Fluxo de carbono inorgânico dissolvido no rio piracicaba (São Paulo): partição e reações de equilíbrio do sistema carbonato. **Geociências**, [s.l.]. v. 25, n. 4, p. 429–436, 2006.
- NEU, V.; NEILL, C.; KRUSCHE, A. V. Gaseous and fluvial carbon export from an Amazon forest watershed. **Biogeochemistry**, [s.l.]. v. 105, n. 1, p. 133–147, 2011. DOI: 10.1007/s10533-011-9581-3

- NI, M.; LI, S.; LUO, J.; LU, X. CO₂ partial pressure and CO₂ degassing in the Daning River of the upper Yangtze River, China. **Journal of Hydrology**, [s.l.]. v. 569, n. December 2018, p. 483–494, 2019. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2018.12.017
- OMETTO, J. P. H. B.; EHLERINGER, J. R.; DOMINGUES, T. F.; BERRY, J. A.; ISHIDA, F. Y.; MAZZI, E.; HIGUCHI, N.; FLANAGAN, L. B.; NARDOTO, G. B.; MARTINELLI, L. A. The stable carbon and nitrogen isotopic composition of vegetation in tropical forests of the Amazon Basin, Brazil. **Biogeochemistry**, [s.l.]. v. 79, n. January, p. 251–274, 2006. DOI: 10.1007/978-1-4020-5517-1_12
- PACHECO, M. R. P. dos S.; HELENE, M. E. M. Atmosfera, fluxos de carbono e fertilização por CO₂. **Estudos Avançados**, [s.l.]. v. 4, n. 9, p. 204–220, 2006. DOI: 10.1590/s0103-40141990000200010
- PANNEER SELVAM, B.; NATCHIMUTHU, S.; ARUNACHALAM, L.; BASTVIKEN, D. Methane and carbon dioxide emissions from inland waters in India - implications for large scale greenhouse gas balances. **Global Change Biology**, [s.l.]. v. 20, n. 11, p. 3397–3407, nov. 2014. DOI: 10.1111/gcb.12575
- RASERA, M. de F. F. L.; KRUSCHE, A. V.; RICHEY, J. E.; BALLESTER, M. V. R.; VICTÓRIA, R. L. Spatial and temporal variability of *p*CO₂ and CO₂ efflux in seven Amazonian Rivers. **Biogeochemistry**, [s.l.]. v. 116, n. 1–3, p. 241–259, 2013. DOI: 10.1007/s10533-013-9854-0
- RAYMOND, P. A. The age of the Amazon's breath. **Nature**, [s.l.]. v. 436, n. 7050, p. 469–470, 2005. DOI: 10.1038/436469a
- RAYMOND, P. A.; ZAPPA, C. J.; BUTMAN, D.; BOTT, T. L.; POTTER, J.; MULHOLLAND, P.; LAURSEN, A. E.; MCDOWELL, W. H.; NEWBOLD, D. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. **Limnology and Oceanography: Fluids and Environments**, [s.l.]. v. 2, n. 1, p. 41–53, 2012. DOI: 10.1215/21573689-1597669
- RAYMOND, P. A.; HARTMANN, J.; LAUERWALD, R.; SOBEK, S.; MCDONALD, C.; HOOVER, M.; BUTMAN, D.; STRIEGL, R.; MAYORGA, E.; HUMBORG, C.; KORTELAJINEN, P.; DÜRR, H.; MEYBECK, M.; CIAIS, P.; GUTH, P. Global carbon dioxide emissions from inland waters. **Nature**, [s.l.]. v. 503, n. 7476, p. 355–359, 2013. DOI: 10.1038/nature12760
- REKOW, L. Socio-ecological implications of soy in the Brazilian Cerrado. **Challenges in Sustainability**, [s.l.]. v. 7, n. 1, p. 7–29, 2019. DOI: 10.12924/cis2019.07010007
- RIBEIRO, M. C. L. D. B.; JUNIOR, M. P.; JURAS, A. A. Ecological integrity and fisheries ecology of the Araguaia-Tocantins River basin, Brazil. **Regulated Rivers: Research & Management**, [s.l.]. v. 11, p. 325–350, 1995. DOI: 0886-9375/95/080325-26

- RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H.; WOFSY, S. C.; VICTORIA, R.; RIBERIO, M. N. G. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters. **Limnology and Oceanography**, [s.l]. v. 33, n. 4, p. 551–561, jul. 1988. DOI: 10.4319/lo.1988.33.4.0551
- RICHEY, J. E.; KRUSCHE, A. V.; MARK, S.; CUNHA, H. B.; BALLESTER, M. V. O Papel dos Rios no Balanço Regional de Carbono. **Amazonia and Global Change**, [s.l].p. 489–504, 2009.
- ROPER, J. D.; BURTON, D. L.; MADANI, A.; STRATTON, G. W. A simple method for quantifying dissolved nitrous oxide in tile drainage water. **Canadian Journal of Soil Science**, [s.l]. v. 93, n. 1, p. 59–64, 2013. DOI: 10.4141/cjss2012-021
- ROSAMOND, M. S.; THUSS, S. J.; SCHIFF, S. L. Dependence of riverine nitrous oxide emissions on dissolved oxygen levels. **Nature Geoscience**, [s.l]. v. 5, n. October, p. 715–718, 2012. DOI: 10.1038/NGEO1556
- ROSENTRETER, J. A.; MAHER, D. T.; ERLER, D. V.; MURRAY, R.; EYRE, B. D. Factors controlling seasonal CO₂ and CH₄ emissions in three tropical mangrove-dominated estuaries in Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s.l]. v. 215, n. July, p. 69–82, 2018. DOI: 10.1016/j.ecss.2018.10.003
- RUDD, J. W. M.; FURUTANI, A.; FLETT, R. J.; HAMILTON, R. D. Factors controlling methane oxidation in shield lakes: The role of nitrogen fixation and oxygen concentration. **Limnology and Oceanography**, [s.l]. v. 21, n. 3, p. 357–364, 1976. DOI: 10.4319/lo.1976.21.3.0357
- SANTORO, A. L.; ENRICH-PRAST, A. Regulação microbiológica da disponibilidade de nitrogênio em ecossistemas aquáticos continentais. **Oecologia Australis**, [s.l]. v. 15, n. 2, p. 213–235, 2011. DOI: 10.4257/oeco.2011.1502.03
- SANTOS, A. Dos. **Limnologia do sistema Tocantins-Araguaia: aspectos físicos e biogeoquímicos**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 1983.
- SAUNOIS, M. et al. The global methane budget 2000–2012. **Earth System Science Data**, [s.l]. v. 8, n. 2, p. 697–751, 12 dez. 2016. DOI: 10.5194/essd-8-697-2016
- SAWAKUCHI, H. O.; BASTVIKEN, D.; SAWAKUCHI, A. O.; KRUSCHE, A. V.; BALLESTER, M. V. R.; RICHEY, J. E. Methane emissions from Amazonian Rivers and their contribution to the global methane budget. **Global Change Biology**, [s.l]. v. 20, n. 9, p. 2829–2840, 2014. DOI: 10.1111/gcb.12646
- SAWAKUCHI, H. O.; BASTVIKEN, D.; SAWAKUCHI, A. O.; WARD, N. D.; BORGES, C. D.; TSAI, S. M.; RICHEY, J. E.; BALLESTER, M. V. R.; KRUSCHE, A. V. Oxidative mitigation of aquatic methane emissions in large Amazonian rivers. **Global Change Biology**, [s.l]. v. 22, n. 3, p. 1075–1085, 2016. DOI: 10.1111/gcb.13169

- SAWAKUCHI, H. O.; NEU, V.; WARD, N. D.; BARROS, M. de L. C.; VALERIO, A. M.; GAGNE-MAYNARD, W.; CUNHA, A. C.; LESS, D. F. S.; DINIZ, J. E. M.; BRITO, D. C.; KRUSCHE, A. V.; RICHEY, J. E. Carbon Dioxide Emissions along the Lower Amazon River. **Frontiers in Marine Science**, [s.l.]. v. 4, n. March, p. 1–12, 2017. DOI: 10.3389/fmars.2017.00076
- SCOFIELD, V.; MELACK, J. M.; BARBOSA, P. M.; AMARAL, J. H. F.; FORSBERG, B. R.; FARJALLA, V. F. Carbon dioxide outgassing from Amazonian aquatic ecosystems in the Negro River basin. **Biogeochemistry**, [s.l.]. v. 129, n. 1–2, p. 77–91, 2016. DOI: 10.1007/s10533-016-0220-x
- SERIKOVA, S.; POKROVSKY, O. S.; ALA-AHO, P.; KAZANTSEV, V.; KIRPOTIN, S. N.; KOPYSOV, S. G.; KRICKOV, I. V.; LAUDON, H.; MANASYPOV, R. M.; SHIROKOVA, L. S.; SOULSBY, C.; TETZLAFF, D.; KARLSSON, J. High riverine CO₂ emissions at the permafrost boundary of Western Siberia. **Nature Geoscience**, [s.l.]. v. 11, n. 11, p. 825–829, nov. 2018. DOI: 10.1038/s41561-018-0218-1
- SOUZA, C. A. De; VIEIRA, L. C. G.; LEGENDRE, P.; CARVALHO, P. De; VELHO, L. F. M.; BEISNER, B. E. Damming interacts with the flood pulse to alter zooplankton communities in an Amazonian river. **Freshwater Biology**, [s.l.]. v. 64, n. 5, p. 1040–1053, 21 maio 2019. DOI: 10.1111/fwb.13284
- SOUZA, V. F.; ENRICH-PRAST, A. Óxido nitroso (N₂O) em ambientes aquáticos continentais: produção, fatores reguladores e fluxos de diferentes ambientes. **Oecologia Australis**, [s.l.]. v. 16, n. 02, p. 311–329, jun. 2012. DOI: 10.4257/oeco.2012.1602.09
- STANLEY, E. H.; CASSON, N. J.; CHRISTEL, S. T.; CRAWFORD, J. T.; LOKEN, L. C.; OLIVER, S. K. The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance. **Ecological Monographs**, [s.l.]. v. 86, n. 2, p. 146–171, maio 2016. DOI: 10.1890/15-1027
- STEFFEN, W.; GRINEVALD, J.; CRUTZEN, P.; MCNEILL, J. The Anthropocene: conceptual and historical perspectives. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, [s.l.]. v. 369, n. 1938, p. 842–867, 13 mar. 2011. DOI: 10.1098/rsta.2010.0327
- STOW, C. A.; WALKER, J. T.; CARDOCH, L.; SPENCE, P.; GERON, C. N₂O Emissions from Streams in the Neuse River Watershed, North Carolina. **Environ. Sci. Technol.**, [s.l.]. v. 39, n. 18, p. 6999–7004, 2005. DOI: 10.1021/es0500355
- SUGIMOTO, A.; WADA, E. Carbon isotopic composition of bacterial methane in a soil incubation experiment: Contributions of acetate and CO₂/H₂. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.]. v. 57, p. 4015–4027, 1993. DOI: 0016-7037/93/\$6.00 + .00

- SUSILAWATI, R.; GOLDING, S. D.; BAUBLYS, K. A.; ESTERLE, J. S.; HAMILTON, S. K. Carbon and hydrogen isotope fractionation during methanogenesis: A laboratory study using coal and formation water. **International Journal of Coal Geology**, [s.l.]. v. 162, p. 108–122, 2016. DOI: 10.1016/j.coal.2016.05.003
- TEH, Y. A.; MURPHY, W. A.; BERRIO, J. C.; BOOM, A.; PAGE, S. E. Seasonal variability in methane and nitrous oxide fluxes from tropical peatlands in the western Amazon basin. **Biogeosciences**, [s.l.]. v. 14, n. 15, p. 3669–3683, 2017. DOI: 10.5194/bg-14-3669-2017
- TEODORU, C. R.; NYONI, F. C.; BORGES, A. V.; DARCHAMBEAU, F.; NYAMBE, I.; BOUILLON, S. Dynamics of greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) along the Zambezi River and major tributaries, and their importance in the riverine carbon budget. **Biogeosciences**, [s.l.]. v. 12, n. 8, p. 2431–2453, 2015. DOI: 10.5194/bg-12-2431-2015
- TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: Ciência e Aplicação**. [s.l.: s.n.].
- TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; CALIJURI, M. C. Limnology and management of reservoirs in Brazil. In: STRASKRABA, M.; TUNDISI, J. G.; DUNCAN, A. (Eds.). . **Comparative Reservoir Limnology and Water Quality Management**. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 25–55.
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. [s.l.] Oficina de Textos, 2008.
- TURNER, P. A.; GRIFFIS, T. J.; LEE, X.; BAKER, J. M.; VENTEREA, R. T.; WOOD, J. D.; DEL GROSSO, S. J. Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s.l.]. v. 112, n. 32, p. 9839–9843, 2015. DOI: 10.1073/pnas.1503598112
- VICTORIA, R. L.; DEVOL, A. H.; RICHEY, J. E.; FORSBERG, B. R.; MARTINELLI, L. A. South American Ecosystems as Sources of Methane. **Revista Geofísica**, [s.l.]. n. 32, p. 197–206, 1990.
- VIEIRA, R. F. **Ciclo do Nitrogênio em Sistemas Agrícolas**. Brasília: Embrapa, 2017. v. 1
- WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. **Limnology and Oceanography: Methods**, [s.l.]. v. 12, n. JUN, p. 351–362, 2014. DOI: 10.4319/lom.2014.12.351
- WARD, N. D.; BIANCHI, T. S.; SAWAKUCHI, H. O.; GAGNE-MAYNARD, W.; CUNHA, A. C.; BRITO, D. C.; NEU, V.; DE MATOS VALERIO, A.; DA SILVA, R.; KRUSCHE, A. V.; RICHEY, J. E.; KEIL, R. G. The reactivity of plant-derived organic matter and the potential importance of priming effects along the lower Amazon River. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, [s.l.]. v. 121, n. 6, p. 1522–1539, 2016. DOI: 10.1002/2016JG003342

- WARD, N. D.; BIANCHI, T. S.; MEDEIROS, P. M.; SEIDEL, M.; RICHEY, J. E.; KEIL, R. G.; SAWAKUCHI, H. O. Where Carbon Goes When Water Flows: Carbon Cycling across the Aquatic Continuum. **Frontiers in Marine Science**, [s.l.]. v. 4, n. January, p. 1–27, 2017. DOI: 10.3389/fmars.2017.00007
- WEISS, R. F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. **Marine Chemistry**, [s.l.]. v. 2, n. 3, p. 203–215, nov. 1974. DOI: 10.1016/0304-4203(74)90015-2
- WEISS, R. F.; PRICE, B. A. Nitrous Oxide Solubility in Water and Seawater. **Marine Chemistry**, [s.l.]. v. 8, p. 347–359, 1980.
- WHITTICAR, M. J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. **Chemical Geology**, [s.l.]. v. 161, n. 1, p. 291–314, 1999. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00092-3
- WIESENBURG, D. A.; GUINASSO, N. L. Equilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide, and Hydrogen in Water and Sea Water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s.l.]. v. 24, n. 4, p. 356–360, 1979. DOI: 10.1021/jc60083a006
- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION - WMO. **WMO Greenhouse Gas Bulletin**World Meteorological Organization Bulletin. [s.l.: s.n.].