

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

Escola de Engenharia de São Carlos

Emissões de dióxido de carbono e metano por ecossistemas aquáticos tropicais: revisão da literatura, aspectos metodológicos e fatores bióticos e abióticos intervenientes

Murilo de Souza Ferreira

Orientador: Davi Gasparini Fernandes Cunha

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E  
SANEAMENTO**

**MURILO DE SOUZA FERREIRA**

**Emissões de dióxido de carbono e metano por ecossistemas aquáticos tropicais: revisão da literatura, aspectos metodológicos e fatores bióticos e abióticos intervenientes**

**São Carlos  
2023**

**MURILO DE SOUZA FERREIRA**

**Emissões de dióxido de carbono e metano por ecossistemas aquáticos tropicais: revisão da literatura, aspectos metodológicos e fatores bióticos e abióticos intervenientes**

**Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciências.**

**Área de concentração: Hidráulica e Saneamento**

**Orientador: Prof. Assoc. Davi Gasparini Fernandes Cunha**

**Versão corrigida**

**São Carlos**

**2023**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA  
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,  
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues  
Fontes da EESC/USP

F383e                      Ferreira, Murilo de Souza  
                                 Emissões de dióxido de carbono e metano por ecossistemas  
                                 aquáticos tropicais : revisão da literatura, aspectos  
                                 metodológicos e fatores bióticos e abióticos interve-  
                                 nientes / Murilo de Souza Ferreira; orientador Davi Gasparini  
                                 Fernandes Cunha. -- São Carlos, 2023.

                                 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em  
                                 Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração  
                                 em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São  
                                 Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

                                 1. Ambientes aquáticos. 2. Gases de efeito estufa.  
                                 3. Riachos. 4. Câmara flutuante. I. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **MURILO DE SOUZA FERREIRA.**

Título da tese: "Emissões de dióxido de carbono e metano por ecossistemas aquáticos tropicais: revisão da literatura, aspectos metodológicos e fatores bióticos e abióticos intervenientes".

Data da defesa: 12/05/2023.

### Comissão Julgadora

### Resultado

Prof. Associado **Davi Gasparini Fernandes Cunha**  
**(Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Prof. Dr. **Ricardo Hideo Taniwaki**  
(Universidade Federal do ABC/UFABC)

APROVADO

Prof. Dr. **Acacio Aparecido Navarrete**  
(Universidade Brasil/UB)

APROVADO

Prof. Dr. **Julio Cesar de Souza Inacio Gonçalves**  
(Universidade Federal do Triângulo Mineiro/UFTM)

APROVADO

Dr. **Marcelo Gomes da Silva**  
(Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura/IICA)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

*Dedico esta tese à minha esposa, Vânia, e ao meu filho, Gabriel.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela benção e o dom da minha vida.

À minha esposa, Vânia, saiba que sou imensamente grato por você compartilhar sua vida comigo e ainda mais por me apoiar em todas as minhas decisões, que envolveram momentos tristes e felizes durante a elaboração desta tese. Saiba que esta tese não é um mérito apenas meu, mas nosso, e que mais conquistas virão, e elas só serão satisfatórias se você estiver ao meu lado juntamente com o nosso querido filho, Gabriel.

Aos meus familiares, em especial para os meus pais e irmã, que sempre me incentivaram a seguir o meu caminho e me apoiaram nas decisões tomadas. Vocês são, e sempre serão, um dos meus alicerces para superar as dificuldades da vida.

Ao Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha, pela confiança em me aceitar como seu orientado desde 2016, ano que comecei meu mestrado. Além disso, obrigado pela ajuda na superação das minhas limitações profissionais, a qual você sempre dedicou um tempinho para deixar sua opinião/sugestão e, conseqüentemente, ajudou a me tornar uma pessoa e profissional melhor. Saiba que sempre me lembrarei de você, assim como de outros grandes mestres que me inspiraram. Por fim, agradeço as nossas conversas sempre descontraídas, fruto de uma bela parceria e amizade. Você é um grande amigo e um profissional exemplar e admirável.

Ao prof. Dr. Wiclef Dymurgo Marra Junior, pelo auxílio prestado na elaboração da tese, sobretudo na interpretação dos resultados das análises cromatográficas. Embora nossa relação profissional seja recente, saiba que você também é um profissional exemplar e admirável.

Ao meu amigo Wesley Aparecido Saltarelli, pela sincera amizade construída ao longo desses seis anos, pelas conversas, opiniões, críticas e conselhos. E também pelo auxílio prestado no desenvolvimento desta tese, desde as atividades de campo até a escrita.

Ao meu amigo Nicolás Reinaldo Finkler, pelas conversas, companheirismo e auxílio prestado nas atividades de campo.

Ao meu amigo João Miguel Mercês Bega, pelas conversas, companheiros e auxílio nas atividades de campo.

À toda a equipe do laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE), em especial à técnica Adriana, por tornarem o nosso ambiente de trabalho um local organizado, feliz, acolhedor e inspirador.

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), à Prof. Dr. Maria do Carmo Calijuri e ao Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha, pela ótima infraestrutura da

universidade e do laboratório BIOTACE, além de estarem sempre batalhando em prol da conservação e desenvolvimento.

Aos colaboradores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento (SHS), em especial à Maria Auxiliadora (Sá), Priscila, Rosemeire, André, Roberto Bérigamo, pelos auxílios administrativos e técnicos prestados.

Aos colaboradores da EESC-USP, em especial ao técnico de campo Waldomiro (Miro) e ao motorista Benedito (Bene), pelos auxílios prestados nas viagens e trabalhos de campo.

À colaboradora Elena, da Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes, pelo auxílio prestado na formatação desta tese.

À prefeitura do Campus São Carlos da Universidade de São Paulo, pela autorização de acesso ao riacho campus 2.

Ao diretor do Centro de Recursos Hídricos e Estudos Ambientais (CRHEA), pela autorização de acesso ao riacho Broa e disponibilidade em autorizar os auxílios do técnico Miro.

À EMBRAPA Pecuária Sudeste, em especial ao Dr. Alexandre Berndt e ao analista de laboratório Me. Carlos Eduardo Kolb Maynardes Araújo de Campos Jordão, pela parceria no desenvolvimento das câmaras flutuantes, nas análises de cromatografia gasosa e autorização de acesso ao riacho Canchim.

Ao proprietário da Fazenda Engenho Velho, Sr. Dagoberto Ruscito, por ter concedido a autorização das atividades de pesquisa e acesso ao riacho Engenho Velho.

À direção do Parque Ecológico de São Carlos, por ter concedido a autorização das atividades de pesquisa e acesso ao riacho Espreado.

Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos (SAAE - São Carlos), pela autorização de acesso aos rios Monjolinho e Quilombo.

A presente tese foi realizada com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. E também com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - Processo Nº 2018/21412-9.

À todos aqueles que, diretamente ou indiretamente, também contribuíram para a realização desta tese e não estão mencionados aqui. E também a você...! Que dedicou um tempinho para checar se seu nome está aqui!

**Minhas sinceras saudações e boa leitura!**



*“O que nós sabemos tem importância, mas quem nós somos importa muito mais”*

(Brené Brown, A coragem de ser imperfeito, p. 17)

## RESUMO

FERREIRA, M. S. **Emissões de dióxido de carbono e metano por ecossistemas aquáticos tropicais**: revisão da literatura, aspectos metodológicos e fatores bióticos e abióticos intervenientes. 2023. Tese (Doutorado em Ciências na área de concentração de Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ) são os principais gases responsáveis pelo efeito estufa no planeta. Entender a dinâmica, a magnitude e a ocorrência de processos que envolvem esses gases é fundamental para a compreensão de tal efeito e também do ciclo do carbono. Esses gases podem ser originados nos compartimentos aquático, terrestre ou atmosférico e poucos são os estudos conduzidos em ambientes aquáticos, sobretudo os localizados em menores latitudes. Assim, esse estudo objetivou analisar dados primários e secundários sobre as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  por ecossistemas aquáticos tropicais e subtropicais no Brasil. Primeiramente, foi realizada uma revisão bibliográfica (dos últimos 30 anos), em âmbito nacional, das emissões de ambos os gases por ambientes aquáticos localizados em diferentes biomas brasileiros, bem como os métodos de estimativa mais utilizados e as vias de emissão frequentemente analisadas. Posteriormente, especificamente para ambientes lóticos, avaliaram-se os principais fatores bióticos e abióticos que influenciaram as emissões de ambos os gases por rios e riachos caracterizados por diferentes condições ambientais na região de São Carlos (SP). Por meio da análise de componentes principais, foi investigada a influência das variáveis da água e outros fatores sobre ambas as emissões. Além disso, aprimoramentos metodológicos também foram propostos. Tais aprimoramentos consistiram na confecção de uma cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento (CSCA) e também um dispositivo piramidal (DP) capaz de capturar bolhas oriundas do sedimento de ambientes lóticos rasos. A revisão bibliográfica indicou que a maioria dos estudos estão concentrados na Amazônia, sendo a câmara flutuante (CF) o principal método utilizado e a via difusiva a mais frequente analisada nas emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Rios receptores de esgoto tratado apresentaram maiores emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  em relação a riachos preservados. Além disso, os principais fatores associados a essas emissões foram a heterotrofia do metabolismo aquático, possível metanogênese e transferência gasosa na interface ar-água. Por fim, as emissões estimadas pela CF foram superiores às estimadas pela CSCA, devido à escala temporal. A interferência da CSCA na interface ar-água contribuiu para uma possível superestimação de ambas as emissões. O DP mostrou ser um dispositivo eficaz na identificação de emissões pela via ebulitiva. Concluiu-se que as emissões de ambos os gases por ambientes aquáticos brasileiros representam importante

contribuição, tanto em escala global quanto regional, para o efeito estufa. Diferentes variáveis da água (profundidade, pH, oxigênio dissolvido entre outras) e fatores bióticos (heterotrofia do metabolismo aquático e a possível metanogênese) e abióticos (velocidade de troca gasosa) estiveram associados às emissões. Além disso, a proposição de aprimoramentos metodológicos ainda é necessária, visto que ainda não há um método validado e unânime para superar as incertezas de estimativa trazidas pelo contato da câmara/cúpula na interface ar-água.

Palavras chave: Ambientes aquáticos. Gases de efeito estufa. Riachos. Câmara flutuante.

**FERREIRA, M. S. Carbon dioxide and methane emissions by tropical aquatic ecosystems:** literature review, methodological aspects and biotic and abiotic influencing factors. 2023. Tese (Doutorado em Ciências na área de concentração de Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) are the main gases responsible for the greenhouse effect on the planet. Studying the dynamics, magnitude and occurrence of processes involving these gases is essential for understanding this effect and also the carbon cycle. These gases can originate in the aquatic, terrestrial or atmospheric compartments and few studies have been conducted in aquatic environments, especially those located in lower latitudes. Thus, this study aimed to analyze primary and secondary data related to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions by tropical and subtropical aquatic ecosystems in Brazil. First, a literature review (from the last 30 years) of the both emissions by aquatic environments located in different Brazilian biomes was carried out, as well as the most used estimation methods and the frequently analyzed emission pathways. Subsequently, specifically for lotic environments, the main biotic and abiotic factors that influenced the emissions of both gases by rivers and streams characterized by different environmental conditions in the region of São Carlos (SP) were evaluated. Through principal component analysis, the influence of water variables and other factors on both emissions was investigated. In addition, methodological improvements were also proposed. These improvements consisted of constructing a suspended dome with a self-storage chamber (CSCA) and also a pyramidal device (DP) able to capture bubbles from the sediment of shallow lotic environments. The search bibliographic review indicated that most studies are concentrated in the Amazon, with the floating chamber (FC) being the main method used and the diffusive pathway being the most frequently analyzed in CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions. Rivers receiving treated sewage had higher CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions compared to pristine streams. In addition, the main factors associated with these emissions were heterotrophy of aquatic metabolism, possible methanogenesis and gas transfer velocity at the air-water interface. Finally, the emissions estimated by the CF were higher than those estimated by the CSCA, due to temporal scale. CSCA interference at the air-water interface contributed to a possible overestimation of both emissions. The DP appeared to be an effective device in identifying emissions via the ebullitive pathway. It was concluded that both emissions by Brazilian aquatic environments represent an important contribution, on a global and regional scale, to the greenhouse effect. Different water variables (depth, pH, dissolved oxygen, among other) and biotic (aquatic metabolism heterotrophy and possible methanogenesis) and abiotic (gas exchange velocity) factors were associated with emissions.

In addition, the proposal for methodological improvements is still necessary, since there is still no validated and unanimous method to minimize the estimation errors related to the chamber/dome contact at the air-water interface.

Keywords: Aquatic environments. Greenhouse gases. Streams. Floating chamber.

## SUMÁRIO

<b>Apresentação da tese .....</b>	<b>16</b>
<b>Capítulo I .....</b>	<b>19</b>
<b>Emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos brasileiros: vias de emissão, métodos utilizados, fatores intervenientes e modelos de predição.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Introdução .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>24</b>
<b>1.3 Hipóteses.....</b>	<b>25</b>
<b>1.4 Material e métodos .....</b>	<b>25</b>
<b>1.5 Resultados.....</b>	<b>28</b>
<b>1.6 Discussão.....</b>	<b>37</b>
<i>1.6.1 Principais padrões relacionados às vias de emissão e métodos utilizados nas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos brasileiros .....</i>	<i>37</i>
<i>1.6.2 Variabilidade espacial das emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos nos principais biomas brasileiros .....</i>	<i>40</i>
<i>1.6.3 Influência das variáveis da água sobre as emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos brasileiros .....</i>	<i>42</i>
<b>1.7 Conclusão .....</b>	<b>45</b>
<b>Apêndice 1.1 .....</b>	<b>47</b>
<b>Apêndice 1.2 .....</b>	<b>48</b>
<b>Capítulo II.....</b>	<b>49</b>
<b>Fatores intervenientes na variabilidade espaço-temporal das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos tropicais caracterizados por diferentes condições ambientais .....</b>	<b>49</b>
<b>2.1 Introdução .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2 Objetivos.....</b>	<b>56</b>
<b>2.3 Hipóteses.....</b>	<b>56</b>
<b>2.4 Material e métodos .....</b>	<b>57</b>
<i>2.4.1 Áreas de estudo e caracterização dos rios e riachos.....</i>	<i>57</i>

2.4.2 Estimativa das emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> pelo método da câmara flutuante convencional .....	61
2.4.3 Análise dos fatores bióticos e abióticos que influenciam as emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> .....	64
2.4.4 Análises estatísticas .....	66
<b>2.5 Resultados.....</b>	<b>67</b>
2.5.1 Caracterização física e hidrológica dos trechos e das variáveis físico-químicas da água.....	67
2.5.2 Emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> pelos rios e riachos estudados.....	68
2.5.3 Influência de fatores bióticos e abióticos relacionados às emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> pelos rios e riachos estudados .....	69
<b>2.6 Discussão.....</b>	<b>72</b>
<b>2.7 Conclusão .....</b>	<b>78</b>
<b>Apêndice 2.1 .....</b>	<b>79</b>
<b>Apêndice 2.2 .....</b>	<b>81</b>
<b>Apêndice 2.3 .....</b>	<b>82</b>
<b>Capítulo III .....</b>	<b>83</b>
<b>Aprimoramentos metodológicos para a estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos: cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento e dispositivo piramidal .</b>	<b>83</b>
<b>3.1 Introdução .....</b>	<b>83</b>
<b>3.2 Objetivos.....</b>	<b>88</b>
<b>3.3 Hipóteses.....</b>	<b>88</b>
<b>3.4 Material e métodos .....</b>	<b>89</b>
3.4.1 Caracterização físico-química, hidrológica e hidráulica dos rios e riachos estudados.....	89
3.4.2 Método da CF .....	91
3.4.3 Método da CSCA.....	91
3.4.4 Estimativa das concentrações de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> dissolvidos na coluna de água, de saturação na água e atmosféricas .....	94
3.4.5 Estimativa do K <sub>600</sub> nas emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> pelos rios e riachos estudados .....	96

3.4.6 Método do DP .....	97
3.4.7 Análises estatísticas .....	99
<b>3.5 Resultados.....</b>	<b>100</b>
3.5.1 Variáveis físico-químicas, hidrológicas e hidráulicas estimadas nos trechos dos rios e riachos estudados.....	100
3.5.2 Emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> estimadas pelos métodos CF, CSCAab e CSCAac .....	100
3.5.3 Coeficientes K <sub>600</sub> relacionados às emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> nos trechos dos rios e riachos estudados.....	103
3.5.4 Emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> exclusivas das vias DF e EB.....	105
3.5.5 Correlações entre as emissões de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> , estimadas pelos diferentes métodos, com as variáveis da água.....	106
<b>3.6 Discussão.....</b>	<b>107</b>
<b>3.7 Conclusão .....</b>	<b>110</b>
<b>Apêndice 3.1 .....</b>	<b>112</b>
<b>Apêndice 3.2 .....</b>	<b>114</b>
<b>Apêndice 3.3 .....</b>	<b>115</b>
<b>Apêndice 3.4 .....</b>	<b>117</b>
<b>Apêndice 3.5 .....</b>	<b>118</b>
<b>Conclusão geral .....</b>	<b>119</b>
<b>Referências.....</b>	<b>121</b>



---

---

## Apresentação da tese

---

---

Atualmente, diversas notícias sobre um possível aquecimento do planeta, devido ao aumento nas concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera, são veiculadas nos mais variados meios de comunicação no mundo. Documentos recentes como o relatório do Painel Intergovernamental Sobre Mudanças Climáticas (IPCC), publicado em setembro de 2021 e as conferências da Organização das Nações Unidas (ONU) sobre o clima, COP26 e COP27, realizadas anualmente, destacam a importância desse tema. Consequentemente, a população, a comunidade científica e os representantes dos diversos setores da sociedade têm se empenhado na proposição de soluções a fim de minimizar o efeito estufa a partir do melhor entendimento das fontes geradoras desses gases e da proposição de medidas de mitigação dessas fontes.

No Brasil, estudos e discussões sobre essa temática ainda se encontram em fase de desenvolvimento. As emissões naturais de gases de efeito estufa (GEE) pelos compartimentos aquático, terrestre e atmosférico caracterizam o país com um elevado potencial de emissão, devido à riqueza natural brasileira, principalmente resultante das características ecológicas de diversos biomas que abrangem o seu território. Além disso, tais emissões também podem ser intensificadas por atividades antrópicas, como mudanças de uso e ocupação do solo (e.g., conversão de áreas naturais para práticas agrícolas e de pecuária), além da queima de biomassa e de combustíveis fósseis. Entre os principais GEE, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ) são os mais comumente estudados. Ambos os gases possuem maiores concentrações na atmosfera em relação a outros gases relacionados ao efeito estufa e também estão associados ao carbono, um importante elemento químico do planeta.

O  $\text{CO}_2$  está presente na atmosfera em maior concentração (aproximadamente 200 vezes) em relação ao  $\text{CH}_4$ , podendo ser gerado por fontes naturais ou antrópicas e influenciado por fatores bióticos e abióticos. Entretanto, o  $\text{CH}_4$  possui um potencial de aquecimento global aproximadamente 28 vezes maior que o do  $\text{CO}_2$ , sendo gerado exclusivamente por intermédio de microrganismos específicos, que requerem baixas concentrações de oxigênio (ou seja, condições anóxicas) para assimilação de matéria orgânica carbonácea. Geralmente, condições anóxicas ocorrem com maior frequência nos

compartimentos terrestre (e.g., aterros sanitários e seres vivos ruminantes) e aquático (e.g., áreas alagadas e hipolímnio anóxico de lagos e reservatórios e também na zona hiporreica).

Os ambientes aquáticos possuem elevada contribuição para a emissão de GEE para a atmosfera. Estudos relatam que as características desses ambientes e também as variáveis da água (e.g., concentrações de nutrientes, aspectos hidráulicos, morfometria, localização geográfica) de cada tipo de ecossistema (e.g., lênticos, lóticos e outros) podem influenciar as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para a atmosfera. Atualmente, as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos estão sendo mais estudadas pelas comunidades científicas, devido ao aumento das concentrações desses gases na atmosfera e a relação desses gases com o efeito estufa. A elevada disponibilidade hídrica brasileira contribui para a maior atenção a esse tema e, por isso, a compreensão das emissões de ambos os gases por ambientes aquáticos brasileiros, bem como dos principais fatores intervenientes e os métodos de estimativa utilizados, caracteriza uma lacuna científica a ser preenchida.

Nesse contexto, a presente tese objetivou analisar dados primários e secundários sobre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos tropicais e subtropicais no Brasil. Posteriormente, como um aprofundamento, foi dada maior atenção aos ambientes lóticos, a fim de avaliar os principais fatores bióticos e abióticos que influenciam as emissões de ambos os gases. Para tanto, a tese foi dividida em três capítulos com objetivos distintos:

- **Capítulo I:** apresenta-se uma revisão bibliográfica, em âmbito nacional, das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por diferentes ambientes aquáticos. Também foi avaliada a heterogeneidade espacial das emissões, bem como os métodos de estimativa mais utilizados e as vias de emissão frequentemente analisadas. Ao final, foi proposto um modelo de predição de emissão para cada gás, o que contribuiu para identificar as possíveis variáveis intervenientes em tais emissões;

- **Capítulo II:** apresenta-se uma estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos caracterizados por diferentes condições ambientais na região de São Carlos (SP). Tais condições foram definidas pela variabilidade espacial (ou seja, diferentes ambientes) e temporal (diferentes períodos de coleta). Investigaram-se os principais fatores bióticos e abióticos que influenciaram ambas as emissões, buscando-se correlacionar as variáveis físico-químicas e biológicas com as emissões;

- **Capítulo III:** apresentam-se aprimoramentos metodológicos voltados ao aparato para mensuração das emissões de ambos os gases por ambientes aquáticos lóticos. Tais aprimoramentos consistiram na confecção de uma cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento a fim de aperfeiçoar o método da câmara flutuante convencional.

Também foi construído um dispositivo piramidal capaz de capturar bolhas, oriundas do sedimento de ambientes aquáticos rasos. Tais bolhas podem conter elevadas concentrações de ambos os gases, o que reforça a importância de considerá-las para estimativas mais precisas dessas emissões.

Por fim, apresenta-se uma conclusão geral. Essa conclusão buscou integrar todas as descobertas apresentadas em cada capítulo e, assim, também direcionar pesquisas futuras a fim de preencher novas lacunas científicas que foram identificadas.

---

---

## Capítulo I

# Emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos brasileiros: vias de emissão, métodos utilizados, fatores intervenientes e modelos de predição

---

---

### 1.1 Introdução

O carbono (C) é um dos principais elementos químicos existentes no planeta (COLE *et al.*, 2007), presente em diversas formas e frações que podem ser influenciadas por fatores bióticos (i.e., atividades metabólicas das comunidades biológicas) e abióticos (i.e., mecanismos físicos e reações químicas). As fontes que geram aporte de C aos ambientes aquáticos podem ser autóctones ou alóctones. Fontes autóctones incluem o C resultante de processos desempenhados pelos organismos no próprio ecossistema. Já as fontes alóctones correspondem ao aporte de C originado nos compartimentos terrestre e/ou atmosférico e posteriormente transportado por meio do escoamento superficial, ou pelo arraste ocasionado por ventos, até o compartimento aquático (HOTCHKISS *et al.*, 2015; MOLINA *et al.*, 2017; STUTTER; CAINS, 2017). Além disso, o C pode estar presente em duas formas, a orgânica e a inorgânica. A forma orgânica corresponde aos compostos de C ligados às moléculas de hidrogênio, oxigênio, além de outros elementos químicos (DODDS; WHILES, 2010). A forma inorgânica é representada por diversos compostos, tais como ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), entre outros (DODDS; WHILES, 2010).

As frações inorgânicas, em especial o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>, desempenham papel de destaque no ciclo biogeoquímico do C, sobretudo ao se considerar o balanço de compostos carbônicos no compartimento aquático. Neste balanço, os fatores que influenciam a presença dessas frações podem ser alterados devido ao aporte de C oriundo dos meios terrestre e/ou atmosférico. Além disso, o incremento das concentrações de ambos os gases pode alterar a composição atmosférica e, conseqüentemente, contribuir para o aquecimento global pelo efeito estufa e gerar alterações ecológicas (e.g., perda da biodiversidade) (KELLER *et al.*, 2020; PRAIRIE *et al.*, 2018; STANLEY *et al.*, 2016). Diversos fatores bióticos influenciam as emissões que ocorrem em diferentes compartimentos dos ambientes aquáticos (i.e., coluna de água, sedimentos e zonas hiporréicas) e, conseqüentemente, regulam a ocorrência e distribuição de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em ecossistemas lênticos (e.g., lagos e reservatórios), lóticos (e.g., rios e riachos) e outros (e.g., planícies de inundação, estuários e manguezais) (CAMPOS *et al.*, 2016; HOTCHKISS *et al.*, 2015).

Entre os fatores bióticos, a oxidação aeróbia da matéria orgânica é um importante fator relacionado à produção de CO<sub>2</sub> (HOTCHKISS *et al.*, 2015; SANCHES *et al.*, 2019). Tal fator é fortemente influenciado pelo metabolismo aquático aeróbio, que corresponde ao balanço entre a produção primária bruta (PPB) e a respiração ecossistêmica (RE). Na coluna de água, especialmente quando condições heterotróficas dominam o metabolismo (i.e., quando RE excede PPB), tanto CO<sub>2</sub> como CH<sub>4</sub> podem ser originados e emitidos para a atmosfera (HALL; HOTCHKISS, 2017; HOTCHKISS *et al.*, 2015). Nos sedimentos, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> podem ser originados por meio da metanogênese (ME) realizada principalmente por microrganismos especializados (e.g., arqueas metanogênicas) sob condições anaeróbias, com posterior emissão de ambos os gases para a atmosfera (BODMER *et al.*, 2020; PRAIRIE *et al.*, 2018; ROMEIJN *et al.*, 2019; STANLEY *et al.*, 2016). Nas zonas hiporréicas, os principais fatores bióticos que influenciam a geração e a emissão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são associados às condições heterotróficas do metabolismo aquático e da ME (BAKER; DAHM; VALETT, 1999; HOTCHKISS *et al.*, 2015; MACH *et al.*, 2016). Os fatores bióticos são, geralmente, os principais contribuintes para as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Entretanto, a importância relativa de tais fatores ainda não foi totalmente caracterizada, pois tais fatores podem coexistir com outros abióticos, tais como o equilíbrio químico do íon bicarbonato e o mecanismo físico de transferência gasosa na interface ar-água (BAKER; DAHM; VALETT, 1999; HLAVÁČOVÁ; RULÍK; ČÁP, 2005).

Influenciam decisivamente nas emissões de gases, além de variáveis da água (e.g., temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH, alcalinidade, entre outras), aspectos

morfológicos, hidrológicos e climáticos (e.g., largura, profundidade, velocidade, vazão, temperatura do ar, pressão atmosférica e velocidade do vento) (KELLER *et al.*, 2020; MARTINEZ-CRUZ *et al.*, 2017; NYDAHL; ORTEGA *et al.*, 2019; WALLIN; WEYHENMEYER, 2020). Por exemplo, em ecossistemas aquáticos profundos e com águas estagnadas, as taxas de transferência gasosa são geralmente mais lentas na interface ar-água devido às elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dissolvidos na coluna de água. Por outro lado, ecossistemas rasos e com maior velocidade do escoamento geralmente apresentam maior turbulência na interface ar-água e, conseqüentemente, a evasão de ambos os gases para a atmosfera pode ser facilitada.

Elevadas turbulências na interface superficial entre os compartimentos aquático e atmosférico podem resultar em elevadas emissões de ambos os gases para atmosfera. Natchimuthu *et al.* (2017) estimaram as emissões de CO<sub>2</sub> (entre 3,30 e 90.300 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) e CH<sub>4</sub> (entre 0,009 e 930 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) por rios e riachos na Suécia, reconhecendo a turbulência interfacial como o principal aspecto hidráulico responsável pelas emissões. Tal turbulência pode aumentar a área superficial de contato entre as moléculas da água e a possível emissão de gases para a atmosfera. Assim, esse contato contribui para que gases atmosféricos se dissolvam (principalmente por difusão) na coluna de água. Dessa forma, o potencial de emissão de CO<sub>2</sub> por ambientes aquáticos turbulentos pode ser maior que o CH<sub>4</sub>, uma vez que a solubilidade de CO<sub>2</sub> na água é maior que a de CH<sub>4</sub>. Tal fato é corroborado pelas diferentes concentrações atmosféricas desses gases, que atualmente estão na faixa dos 417 ppm 1.901 ppb para o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>, respectivamente (NATIONAL OCEANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION - NOAA, 2022). A turbulência interfacial favorece condições mais aeróbias devido à mistura do oxigênio atmosférico na coluna de água e, portanto, a emissão de CH<sub>4</sub> é menos provável nessas condições, pois tal gás é gerado sob ausência de oxigênio.

As emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> podem ocorrer por meio de duas principais vias, a difusiva (DF) e a ebulitiva (EB), as quais requerem estratégias metodológicas diferentes e aparatos específicos para sua adequada estimativa. A via DF é regida pela lei da difusão molecular e/ou turbulenta (Equação 1.1). Ela pode representar ou a evasão dos gases dissolvidos na coluna de água para a atmosfera ou a entrada de gases atmosféricos que migram para a coluna de água e nela se dissolvem (HALL; ULSETH, 2020; JIRKA; HERLINA; NIEPELT, 2010). A via EB, por sua vez, ocorre nas interfaces sedimento-água-atmosfera. Bolhas de gás são originalmente formadas no sedimento e, após superarem a pressão hidrostática imposta pelo empuxo da coluna de água, movem-se na direção ascendente ao longo da coluna de água e,

finalmente, evadem para a atmosfera e resultam na emissão de gases (BELGER *et al.*, 2011; ORTEGA *et al.*, 2019; ROBISON *et al.*, 2022; SMITH; BÖHLKE, 2019; XIAO *et al.*, 2016). Entre as duas vias, a DF pode ser mais frequentemente associada às emissões de CO<sub>2</sub>, devido ao gradiente de concentração resultante do equilíbrio do íon bicarbonato, à maior concentração de saturação e também à maior solubilidade desse gás na coluna de água em relação ao CH<sub>4</sub>. Por outro lado, as bolhas de gases originadas no sedimento aquático usualmente contêm maiores teores de CH<sub>4</sub>, pois os sedimentos podem apresentar condições mais propícias à metanogênese (e.g., ausência ou limitação de luz e oxigênio). Essas bolhas, que possuem tamanhos variados, evadem rapidamente para a atmosfera, tornando baixa a sua dissolução na coluna de água. Apesar da importância relativa das duas vias para cada gás, é comum que ambas as vias coexistam em ecossistemas aquáticos. Para o CH<sub>4</sub>, por exemplo, aproximadamente 50 a 90% das emissões podem corresponder à via EB em comparação à DF (MALYAN *et al.*, 2022; MONTES-PÉREZ *et al.*, 2022).

$$F = K(C_{g\acute{a}ssat} - C_{g\acute{a}sdiss}) \quad (1.1)$$

Em que,  $F$  é a emissão do gás ( $\text{mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) pelo ecossistema aquático,  $K$  é o coeficiente de velocidade de troca gasosa ( $\text{m dia}^{-1}$ ),  $C_{g\acute{a}ssat}$  é a concentração de saturação do gás na coluna de água, em equilíbrio com a atmosfera ( $\text{mol m}^{-3}$ ) e  $C_{g\acute{a}sdiss}$  é a concentração observada de gás dissolvido na coluna de água ( $\text{mol m}^{-3}$ ). A  $C_{g\acute{a}ssat}$  pode ser obtida de acordo com a lei de Henry, ou estimada por meio de variáveis físico-químicas da água e climatológicas, tais como temperatura, salinidade e pressão atmosférica (AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS - ASCE, 2007). De acordo com Hall e Ulseth (2020),  $(C_{g\acute{a}ssat} - C_{g\acute{a}sdiss})$  define a direção da emissão em relação ao compartimento analisado. Caso essa diferença seja negativa (i.e.,  $C_{g\acute{a}ssat} > C_{g\acute{a}sdiss}$ ), a emissão do gás ocorre na direção do ecossistema aquático para atmosfera (i.e., evasão). Em caso contrário (i.e.,  $C_{g\acute{a}ssat} < C_{g\acute{a}sdiss}$ ), ocorre o influxo do gás, de modo que o compartimento aquático se torna um sumidouro para os gases atmosféricos.

Diferentes métodos são utilizados para estimativas, diretas ou indiretas, das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (ABRIL *et al.*, 2015; LESMEISTER; KOSCHORRECK, 2017; LORKE *et al.*, 2015; MARTINSEN; KRAGH; SAND-JENSEN, 2018). Entre os métodos atualmente disponíveis, o da câmara flutuante (CF) tem sido aplicado em diferentes tipos de ecossistemas aquáticos. Tal método é empregado principalmente para estimar a via DF, pois o aparato de estimativa é, geralmente, posicionado na interface ar-água (i.e., área onde ocorre a troca gasosa) (MANNICH; FERNANDES; BLENINGER, 2019). Já o uso combinado do método da CF e do funil invertido coletor de bolhas (CF+FI) permite a determinação das duas

principais vias de emissão (i.e., DF e EB). Tal associação é mais comumente utilizada em ambientes lênticos ou naqueles que possuem elevadas profundidades, pois neles a instalação dos funis é facilitada (KEMENES; FORSBERG; MELACK, 2011; MANNICH; FERNANDES; BLENINGER, 2019). O método *headspace* (HD) pode ser considerado simples se comparado com os anteriores, pois não requer nenhum dispositivo instalado na coluna de água ou em sua interface com outros compartimentos. Esse método depende da quantificação das concentrações de gases dissolvidos na coluna de água e permite a estimativa das potenciais emissões para a atmosfera apenas pela via DF (KOSCHORRECK *et al.*, 2020; MAGEN *et al.*, 2014). Outro método ainda mais simples é a estimativa indireta das emissões de acordo com as variáveis de água (VA). Por exemplo, por meio de equações estequiométricas, relações empíricas ou modelos de predição, as emissões são calculadas (ABRIL *et al.*, 2015; BUTMAN; RAYMOND, 2011). Os modelos de predição (e.g., CRAWFORD *et al.*, 2014; MCCLURE *et al.*, 2020; SMITH *et al.*, 2017) podem ser especialmente interessantes para identificar possíveis variáveis controladoras de processos que dão origem aos gases (i.e., *drivers*) e outros fatores intervenientes.

Aprimoramentos metodológicos são frequentes em relação aos métodos de estimativa das emissões, principalmente se tratando da CF. Métodos automatizados associados a períodos de amostragem mais longos têm produzido resultados mais confiáveis em relação às emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (DUC *et al.*, 2012; 2019). Por exemplo, Martinsen, Kragh e Sand-Jensen (2018) estimaram as emissões de CO<sub>2</sub> por um lago na Dinamarca, que variaram entre 16,8 e 72 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, por meio de CF equipada com sensores de estimativa *in situ*. Os autores concluíram que maiores períodos de amostragem (nesse caso entre 1 e 2,5 dias) podem ser mais representativos em relação ao método da CF convencional, que geralmente é limitado a menores períodos. Duc *et al.* (2019) estudaram a variabilidade temporal das vias DF e EB nas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por lagos na Suécia. Para tanto, foram os pioneiros em projetar uma CF+FI que incluiu uma câmara móvel para a via DF e um contador de bolhas para a via EB, tudo acoplado em um único dispositivo de baixo custo. Contudo, cada método possui vantagens e desvantagens e a escolha do mais apropriado depende da escala de interesse estudada, que podem ser tanto temporal (e.g., horária, diária, mensal ou anual), como espacial (e.g., diferentes ecossistemas aquáticos localizados em diferentes biomas).

As emissões por ambientes aquáticos são mais comumente estudadas em regiões de maiores latitudes (e.g., árticas, boreais, alpinas e temperadas), fazendo com que haja poucas informações para regiões tropicais e subtropicais. Nessas últimas, especialmente nos países em desenvolvimento, as emissões podem ser potencializadas por influências antrópicas (e.g.,



acelerado crescimento populacional aliado às rápidas mudanças nas formas de uso e ocupação do solo), o que destaca a importância de estudos nessas regiões. No Brasil, por exemplo, as emissões de GEE estão associadas principalmente à queima de combustíveis fósseis (MORGAN *et al.*, 2019; TAVARES *et al.*, 2018) e ao intenso uso do solo para fins agropecuários (BATISTA *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2019). Além disso, emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios de grande porte e reservatórios também são relevantes no país, possivelmente devido à grande disponibilidade hídrica superficial (DEMARTY; BASTIEN, 2011; FEARNSSIDE, 1995; SAWAKUCHI *et al.*, 2014, 2017). Entretanto, menos atenção tem sido dada aos ecossistemas aquáticos de menor porte distribuídos nos diferentes biomas brasileiros.

Nas últimas décadas, houve um crescente avanço de estudos relacionados às emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos principais biomas brasileiros, tais como Mata Atlântica (NORIEGA; ARAUJO, 2014), Amazônia (ALMEIDA *et al.*, 2017), Pantanal (BERGIER *et al.*, 2015), Caatinga (ALMEIDA *et al.*, 2016), Pampa (KOSTEN *et al.*, 2010) e Cerrado (ALMEIDA *et al.*, 2019). No entanto, tais dados são majoritariamente disponíveis para lagos e reservatórios ou para rios de grande porte. Kosten *et al.* (2018), por exemplo, apresentaram dados relativos a 137 reservatórios distribuídos em todo território brasileiro, com emissões variando entre 37,90 e 143,50 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e entre 0,11 e 0,26 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>. No bioma Amazônia, um estudo conduzido por Sawakuchi *et al.* (2017) na área do baixo rio Amazonas indicou uma emissão média de CO<sub>2</sub> igual a 545,20 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> pelo talvegue do rio principal e seus tributários. Em um país de dimensões continentais como o Brasil, é evidente que as emissões de ambos os gases são importantes em escalas local, regional e nacional, porém são escassos estudos que as consolidem por tipos de ecossistemas aquáticos, vias de emissão, métodos empregados e fatores intervenientes.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste capítulo foi investigar as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por diferentes tipos de ecossistemas aquáticos (i.e., lênticos, lóticos e outros) localizados em diversos biomas brasileiros. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- i. Compilar informações relacionadas à magnitude e à variabilidade espacial das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por diferentes tipos de ambientes aquáticos brasileiros (i.e., lagos, reservatórios, rios e riachos, planícies de inundação, estuários e manguezais) localizados em diferentes biomas (i.e., Mata Atlântica, Amazônia, Pantanal, Caatinga, Pampa e Cerrado);

ii. Verificar, quando discriminadas, as principais vias de emissão (i.e., DF e/ou EB) frequentemente analisadas e também quais foram os métodos usualmente empregados (i.e., CF, CF+FI, HD ou VA) na mensuração dessas emissões;

iii. Identificar os potenciais fatores intervenientes relacionados às emissões a partir de correlações entre as emissões e as variáveis físico-químicas e biológicas da água, além das características hidrodinâmicas e morfológicas dos ambientes aquáticos.

### 1.3 Hipóteses

Com base nos objetivos, as seguintes hipóteses foram testadas:

i. Os ecossistemas aquáticos do bioma Amazônia são os maiores emissores de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> devido a fatores químicos, físicos, hidrológicos, hidráulicos e biológicos. Entretanto, a elevada área superficial e disponibilidade hídrica em relação aos demais ambientes aquáticos e biomas podem representar, minimamente, tais emissões;

ii. O método CF+FI, que mensura as emissões de ambos os gases pelas vias DF e EB, apresenta estimativas superiores às obtidas pelos métodos indiretos (e.g., HD), uma vez que esse último está relacionado principalmente à via DF;

iii. Ambientes aquáticos rasos, com pH característico de ambientes ácidos e elevados teores de C orgânico e inorgânico na água contribuem com maiores emissões de CO<sub>2</sub>, pois favorecem o desenvolvimento de fatores e processos que influenciam as emissões desse gás (e.g., heterotrofia). Por outro lado, ambientes com baixos níveis de oxigênio dissolvido aliados a elevadas profundidades favorecem as emissões de CH<sub>4</sub> (e.g., por meio da ME).

### 1.4 Material e métodos

Foi realizada uma compilação de dados secundários, disponíveis em publicações nacionais e internacionais, das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos brasileiros. Tais ambientes foram categorizados em lênticos (i.e., lagos e reservatórios), lóticos (i.e., rios e riachos, sendo considerados riachos cursos de água de 3<sup>a</sup> ordem ou inferior) e outros (i.e., planícies de inundação, estuários e manguezais). O levantamento bibliográfico compreendeu estudos relacionados às emissões de um dos gases ou ambos. Além disso, na busca pelas publicações, foram abrangidos os principais biomas nacionais (i.e., Mata Atlântica, Amazônia, Pantanal, Caatinga, Pampa e Cerrado).

As publicações científicas corresponderam a artigos publicados em periódicos indexados (e.g., nas bases *Scopus*, *Web of Science*, *Scielo*, entre outras). Trabalhos em anais de congressos, dissertações, teses, livros, ou capítulos de livros não foram considerados neste estudo, a fim de garantir uma padronização dos resultados, visto que o processo para publicação em periódicos envolve tipicamente uma revisão mais rigorosa realizada por pares.

O processo de seleção dos artigos foi realizado seguindo três etapas. Na primeira, foram definidas palavras-chave (Tabela 1.1) relacionadas às emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos localizados nos diferentes biomas brasileiros. Tais palavras foram inseridas no Google Acadêmico (GOOGLE INC, 2022), que é uma plataforma de busca gratuita. Na segunda etapa, os resultados exibidos foram filtrados por ano de publicação. O período aplicado no filtro foi de 1988 a 2019. Por fim, na terceira etapa, para cada artigo selecionado foram compiladas informações sobre a localização geográfica dos pontos de amostragem, tipos de ambientes aquáticos estudados, biomas, vias de emissão, métodos utilizados, bem como variáveis físico-químicas e biológicas da água (Tabela 1.2).

**Tabela 1.1** - Palavras-chave utilizadas na pesquisa bibliográfica realizada na plataforma Google Acadêmico e relacionadas às emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) por ecossistemas aquáticos localizados nos diferentes biomas brasileiros

Palavras-chave	“CO2 and CH4 brazil streams”; “CO2 and CH4 brazil reservoirs”; “CO2 and CH4 amazon river brazil”; “brazilian stream CO2 emissions”; “brazilian stream CH4 emissions”; “brazilian river CO2 emission”; “brazilian river CH4 emissions”; “carbon dioxide emissions brazil”; “methane emissions brazil”; “pampa CO2 emissions”; “pampa CH4 emissions”; “cerrado CH4 emissions”; “caatinga CO2 emissions”; “caatinga CH4 emissions”; “amazonia CO2 emissions”; “amazonia CH4 emissions”; “mata atlantica CH4 emissions”; “mata atlantica CO2 emissions”; “carbon dioxide brazil emissions”; “methane brazil emissions”; “greenhouse brazil emissions”; “GHG tropical emissions”; “GHG subtropical emissions”; “CO2 aquatic tropical emissions”; “CH4 aquatic tropical emissions”
----------------	--

Fonte: Autor (2023)

A pesquisa bibliográfica resultou em 57 artigos, os quais foram submetidos à análise mais aprofundada. Para os dados reportados nesses artigos, por meio do software QGIS 3.12.1 com Grass 7.8.2 (Quantum GIS development team, MA, EUA), as localizações geográficas dos ambientes aquáticos estudados foram representadas espacialmente em relação aos principais biomas. Entretanto, em apenas um subconjunto de 37 artigos entre os 57 selecionados, os autores mensuraram, direta ou indiretamente, as emissões de CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> de forma quantitativa (i.e., com as unidades expressadas em concentração/área/tempo). As informações extraídas desse subconjunto de artigos foram utilizadas para a aplicação das análises estatísticas descritas mais adiante.

Ao longo da compilação dos dados do subconjunto de artigos selecionados, não foram consideradas as emissões com valores negativos. Tal decisão foi tomada, pois emissões negativas representam o influxo de gases, cujo estudo não abrangeu o escopo da presente pesquisa, que se focou na avaliação da evasão. Todas as unidades de emissões foram padronizadas para  $\text{mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , bem como as unidades das demais variáveis físico-químicas e biológicas da água (os dados brutos estão disponíveis no Apêndice 1.1). Quando mais de uma estimativa de emissão foi apresentada para um mesmo ponto de amostragem (e.g., estudos que analisaram a variabilidade temporal), foi considerada a média aritmética das emissões nesse ponto na composição da base de dados compilados. Entretanto, devido à não normalidade de tal base, foi utilizada a mediana na apresentação e discussão dos resultados.

**Tabela 1.2** - Lista das variáveis físico-químicas e biológicas da água que foram extraídas do subconjunto de artigos relacionados às emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) por ecossistemas aquáticos localizados nos diferentes biomas brasileiros e originados da pesquisa bibliográfica realizada na plataforma Google Acadêmico

Variáveis	Descrição das variáveis
<b>Físicas</b>	Temperatura da água; Turbidez; Sólidos suspensos totais; Profundidade da coluna de água; Largura da coluna de água; Velocidade do escoamento da água; Vazão de água; Temperatura do ar e Umidade relativa do ar.
<b>Químicas</b>	Condutividade elétrica; Salinidade; Potencial hidrogeniônico; Oxigênio dissolvido; Potencial de oxi-redução; Carbono orgânico dissolvido; Carbono inorgânico dissolvido; Bicarbonato; Nitrito; Nitrato; Nitrito+Nitrato; Nitrogênio total; Nitrogênio inorgânico dissolvido; Amônia; Fosfato; Fósforo total; Sulfato; Alumínio; Manganês total; Ferro total; Dióxido de silício
<b>Biológicas</b>	Clorofila-a

Fonte: Autor (2023)

A fim de verificar, inicialmente, padrões gerais relacionados às emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , os valores foram agrupados em gráficos do tipo *Box-plot*, devido à grande quantidade de dados. Os dados foram agrupados pela representatividade dos biomas brasileiros; pelas vias de emissão (i.e., DF, DF+EB ou não especificadas); e pelos métodos usados para estimar as emissões (i.e., CF, CF+FI, HD ou VA). Entretanto, foi previsto que a existência das diferentes vias de emissão relatadas por cada artigo poderia criar enviesamento nas análises estatísticas subsequentes. Alguns trabalhos relataram apenas a via DF, enquanto outros relataram apenas o EB e em alguns as vias de emissões não foram consideradas nas medições. A fim de preencher essas lacunas, para os casos com dados totalmente disponíveis (i.e., ambas as vias DF e EB), foi calculada a relação EB/DF para ambos os gases. Tal razão foi plotada em relação à profundidade da água que, conforme apresentado na introdução, pode influenciar a importância do EB. A equação de regressão EB/DF para ambos os gases permitiu estimar a

emissão da respectiva via ausente (DF ou EB, dependendo do caso). Por fim, foi usado o modelo de regressão linear múltipla (RLM) com seleção progressiva para testar a importância relativa dos preditores das emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, contabilizando ambas as vias DF+EB (conforme relatado originalmente por cada referência ou estimado seguindo o procedimento descrito acima).

Inicialmente, foi realizado o teste de *Shapiro-Wilk* a fim de verificar a distribuição dos dados. Após verificada a não normalidade dos dados, todos os dados do subconjunto de artigos foram logaritimizados [Ln(dado)+1] com o intuito de adequá-los a uma distribuição normal e análises estatísticas foram realizadas. Foi utilizada a ANOVA de uma via e teste t pareado para avaliar diferenças significativas das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em relação às vias, tipos de ecossistemas e métodos utilizados. Modelos RLM também foram realizados, nos quais as emissões totais foram tratadas como variáveis dependentes e as variáveis físico-químicas e biológicas da água, como independentes (Equação 1.2). Foi empregada a rotina *forward stepwise* no software estatístico para obter modelos de RLM que melhor descreveriam as relações entre as emissões totais de ambos os gases e as variáveis independentes da água. As análises estatísticas foram realizadas por meio do software Statistica (versão 10, StatiSoft Inc, Tulsa/Oklahoma, EUA).

$$W = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n \quad (1.2)$$

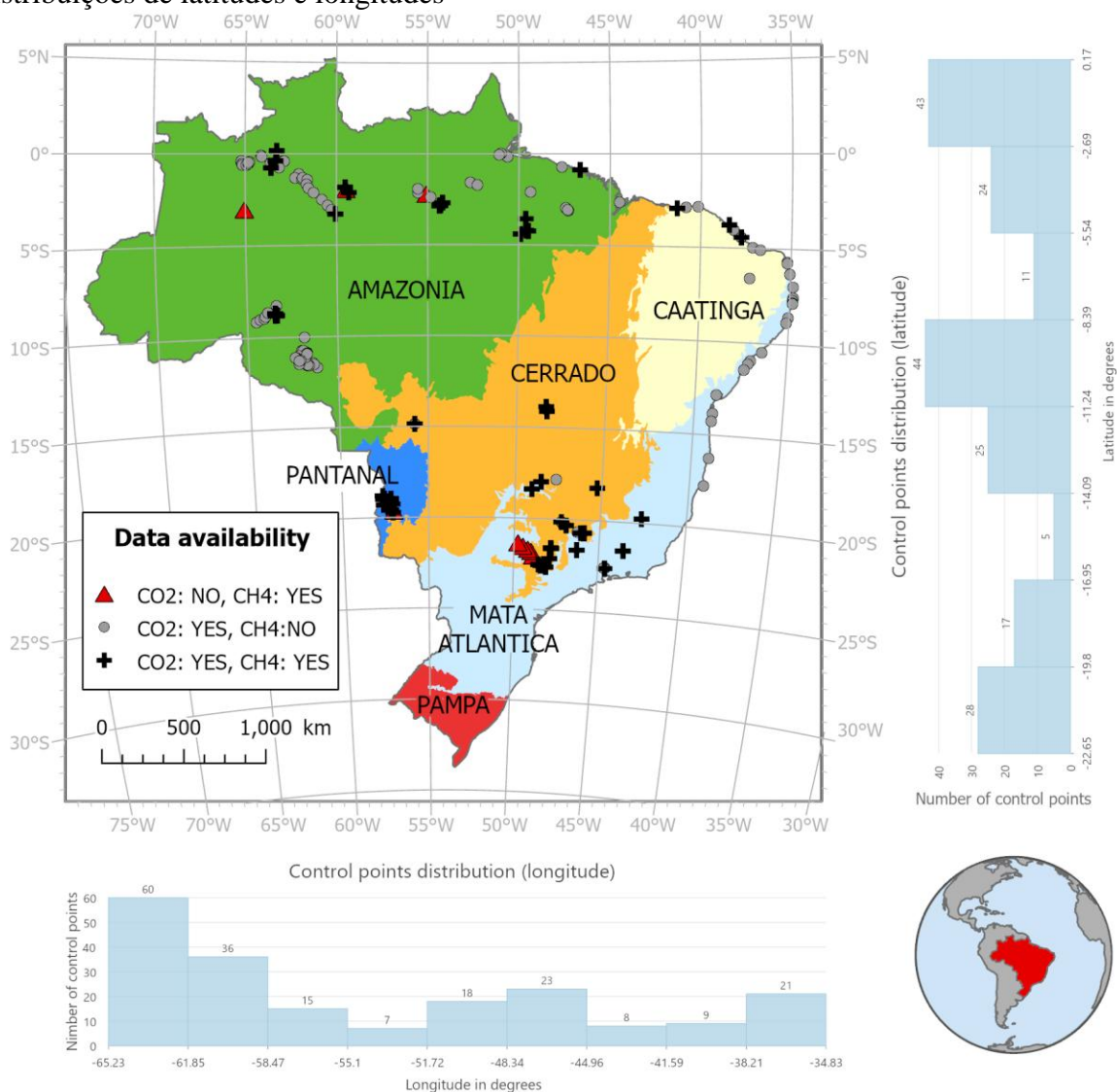
Em que,  $W$  é a variável dependente a ser prevista,  $X_n$  são as variáveis independentes,  $\beta_0$  é o intercepto e  $\beta_n$  são os coeficientes parciais de regressão (parâmetros do modelo).

## 1.5 Resultados

No conjunto de 57 artigos analisados, 35% deles estiveram associados apenas às emissões de CO<sub>2</sub>, 16% apenas ao CH<sub>4</sub> e 49% a ambas as emissões. Além disso, observou-se uma elevada abrangência espacial, visto que aproximadamente 560 pontos de amostragem foram considerados, incluindo lagos (30%), rios (29%), reservatórios (17%), planícies de inundação (14%), estuários (5%), riachos (4%) e manguezais (< 1%) (Figura 1.1). Não houve distribuição espacial uniforme dos estudos ao longo dos principais biomas brasileiros, sendo a maioria dos pontos localizados na Amazônia (54%) e Mata Atlântica (24%). Os demais biomas (i.e., Cerrado, Caatinga, Pantanal e Pampa) apresentaram menos de 10% cada, em relação pontos de amostragem.

No subconjunto de 37 artigos com dados explícitos sobre emissões de  $\text{CO}_2$  e/ou  $\text{CH}_4$ , houve mais dados relacionados as emissões totais de  $\text{CO}_2$  do que de  $\text{CH}_4$  ( $n = 184$  versus  $n = 68$ ). Os dados de  $\text{CO}_2$  foram mais comuns para ecossistemas lóticos ( $n = 97$ ), mas as emissões de  $\text{CH}_4$  foram mais abundantes para os sistemas lênticos ( $n = 42$ ). A maioria dos artigos usou uma estratégia de medição com frequência diária e apresentou uma extensão temporal total que variou de um mês a sete anos (Apêndices 1.1 e 1.2).

**Figura 1.1** - Distribuição espacial dos pontos estudados em relação às emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), resultantes da revisão bibliográfica em diferentes ecossistemas aquáticos brasileiros de água doce, além dos biomas nos quais eles estão localizados. Os dados disponíveis se referem apenas ao  $\text{CO}_2$  (círculos cinzas), apenas ao  $\text{CH}_4$  (triângulos vermelhos) ou a ambos os gases (cruzes pretas). Os histogramas indicam as distribuições de latitudes e longitudes



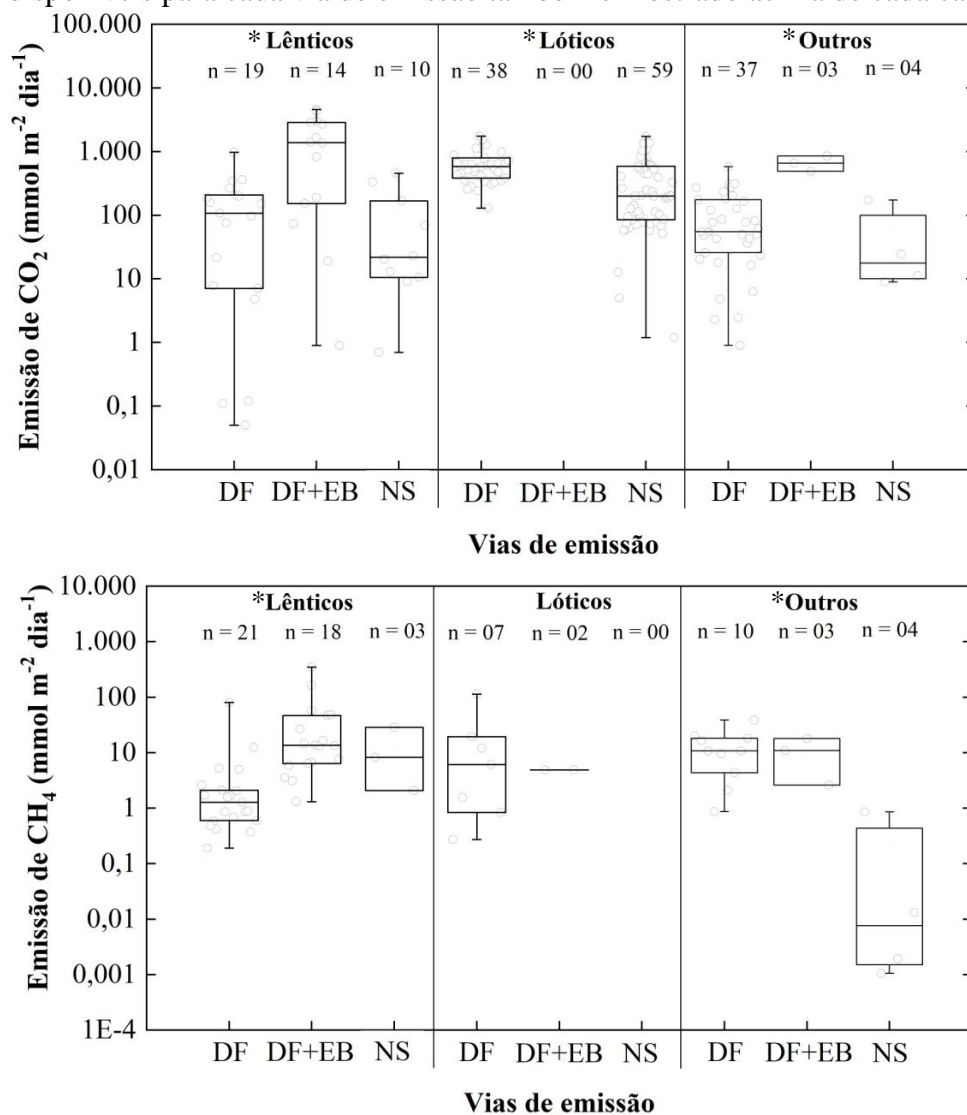
Fonte: Autor (2023)

A maioria dos artigos relacionados ao ecossistema lótico não especificaram as vias de emissão de CO<sub>2</sub> (n = 59, Figura 1.2). Quando tais vias foram especificadas, a DF foi a mais descrita para todos os ecossistemas aquáticos e para ambos os gases estudados. A EB foi a mais frequentemente contabilizada para ecossistemas lênticos. Quando apenas a via DF foi relatada, as emissões medianas foram 107; 583 e 58 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub>, e 1,3; 6,1 e 10,8 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para o CH<sub>4</sub> em ecossistemas lênticos, lóticos e outros, respectivamente. As emissões medianas de DF+EB foram geralmente mais altas para a maioria dos tipos de ecossistema, especialmente para as emissões de CH<sub>4</sub>. Por exemplo, considerando apenas dados pareados (i.e., quando DF e DF+EB foram relatados em cada artigo), as emissões medianas de CH<sub>4</sub> em ecossistemas lênticos pelas vias DF+EB foram aproximadamente 3,1 vezes maiores que as emissões medianas pela DF (n = 17).

Em ecossistemas lênticos e lóticos, o método CF para a quantificação das emissões de CO<sub>2</sub> (medianas de 102 e 237 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, respectivamente) e CH<sub>4</sub> (medianas de 1,6 e 9,1 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) (Figura 1.3) foi o mais utilizado. Para outros ecossistemas, a estratégia de mensuração mais comum foi o uso de VA para o CO<sub>2</sub> e o método HD para o CH<sub>4</sub>. Não foram encontrados dados de emissões quantificadas pelo método CF+FI em ecossistemas lóticos. No entanto, o método CF+FI foi utilizado em ecossistemas lênticos e outros, com estimativas geralmente mais altas para ambos os gases quando comparado aos outros métodos.

As análises de ANOVAs unidirecionais indicaram que as emissões de CO<sub>2</sub> apresentaram variações estatisticamente significativas em relação ao método de estimativa e tipo de ecossistema. Quando as emissões foram analisadas no agrupamento dos métodos, VA, CF e HD forneceram estimativas semelhantes, enquanto que CF+FI forneceu emissões aproximadamente três vezes maiores. O tipo de ecossistema também foi significativo, de acordo com as emissões em ecossistemas lênticos. O teste t pareado indicou uma diferença significativa entre as vias DF+EB para CO<sub>2</sub> com a via DF, sendo uma média de mais de 10 vezes maior que a EB (Figuras 1.2 e 1.3). O método HD foi o mais significativo nas emissões de CH<sub>4</sub>, o que pode ter resultado nos maiores valores de emissão. O tipo de ecossistema não foi significativo para CH<sub>4</sub>, após correção para testes múltiplos, e as vias DF e EB não foram estatisticamente diferentes para este gás.

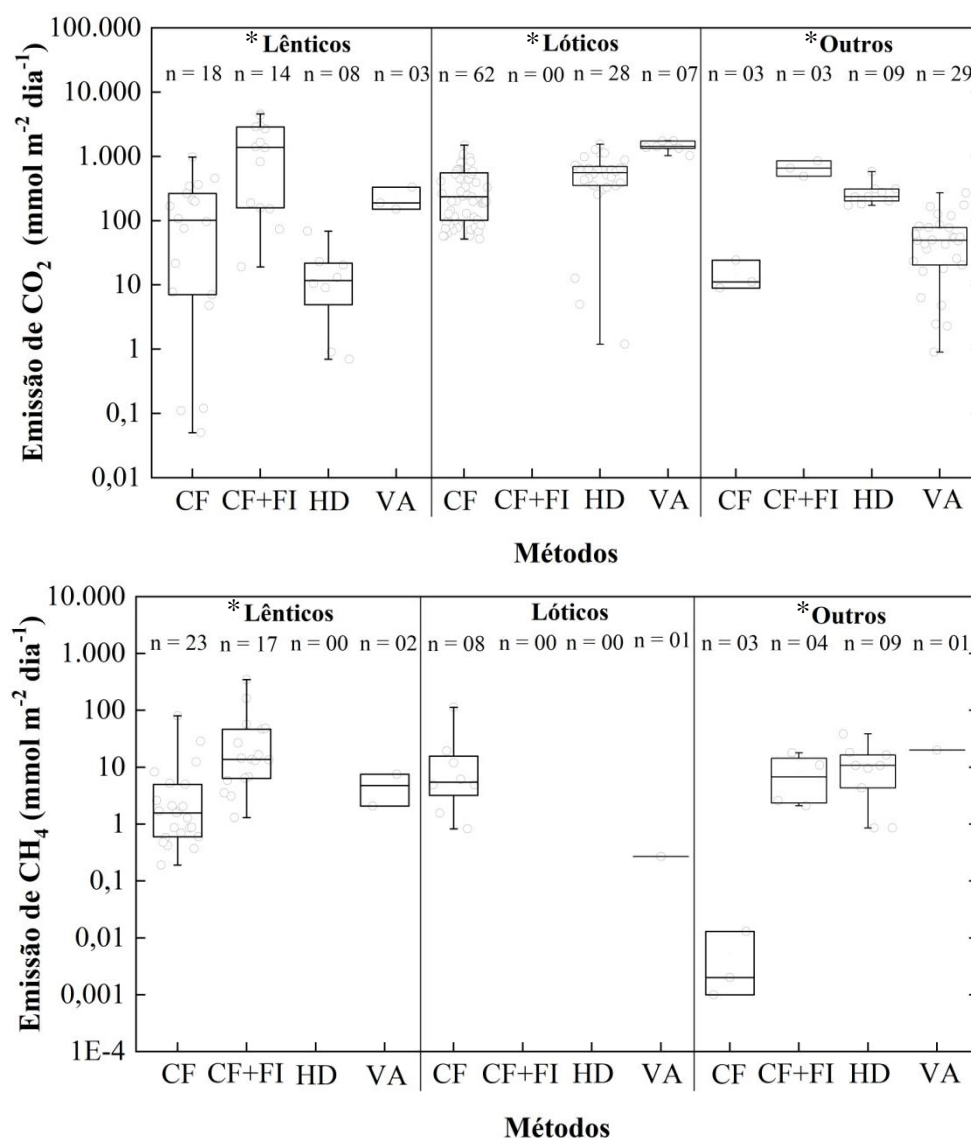
**Figura 1.2** - Emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) reportadas para diferentes ecossistemas aquáticos brasileiros e agrupadas de acordo com as vias de emissão: DF (via difusiva), DF+EB (vias difusiva e ebulitiva) e NS (via não especificada). Lântico corresponde a lagos e reservatórios, lótico corresponde a rios e riachos, sendo este último considerado até de 3ª ordem, e outros correspondem as planícies de inundação, estuários e manguezais. Os dados foram compilados a partir de uma busca na literatura de dados publicados para o Brasil. Diferenças significativas (Análise de Variância,  $p < 0,05$ ) em relação às vias de emissão foram indicadas por “\*”. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais a mediana e os extremos os valores máximo e mínimo. O número total de dados disponíveis para cada via de emissão também é mostrado acima de cada caixa (n)



Fonte: Autor (2023)



**Figura 1.3** - Emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) reportadas para diferentes ecossistemas aquáticos brasileiros e agrupadas de acordo com os métodos utilizados para estimativa das emissões: CF (câmara flutuante), CF+FI (câmara flutuante e funil coletor de bolhas), HD (headspace) e VA (estimado indiretamente/empiricamente por meio de outras variáveis da água). Lântico corresponde a lagos e reservatórios, lótico corresponde a rios e riachos, sendo este último considerados até de 3ª ordem, e outros correspondes as planícies de inundação, estuários e manguezais. Os dados foram compilados a partir de uma busca na literatura de dados publicados para o Brasil. Diferenças significativas (Análise de Variância,  $p < 0,05$ ) em relação aos métodos utilizados foram indicadas por “\*”. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais a mediana e os extremos os valores máximo e mínimo. O número total de dados disponíveis para cada método também é mostrado acima de cada caixa (n)

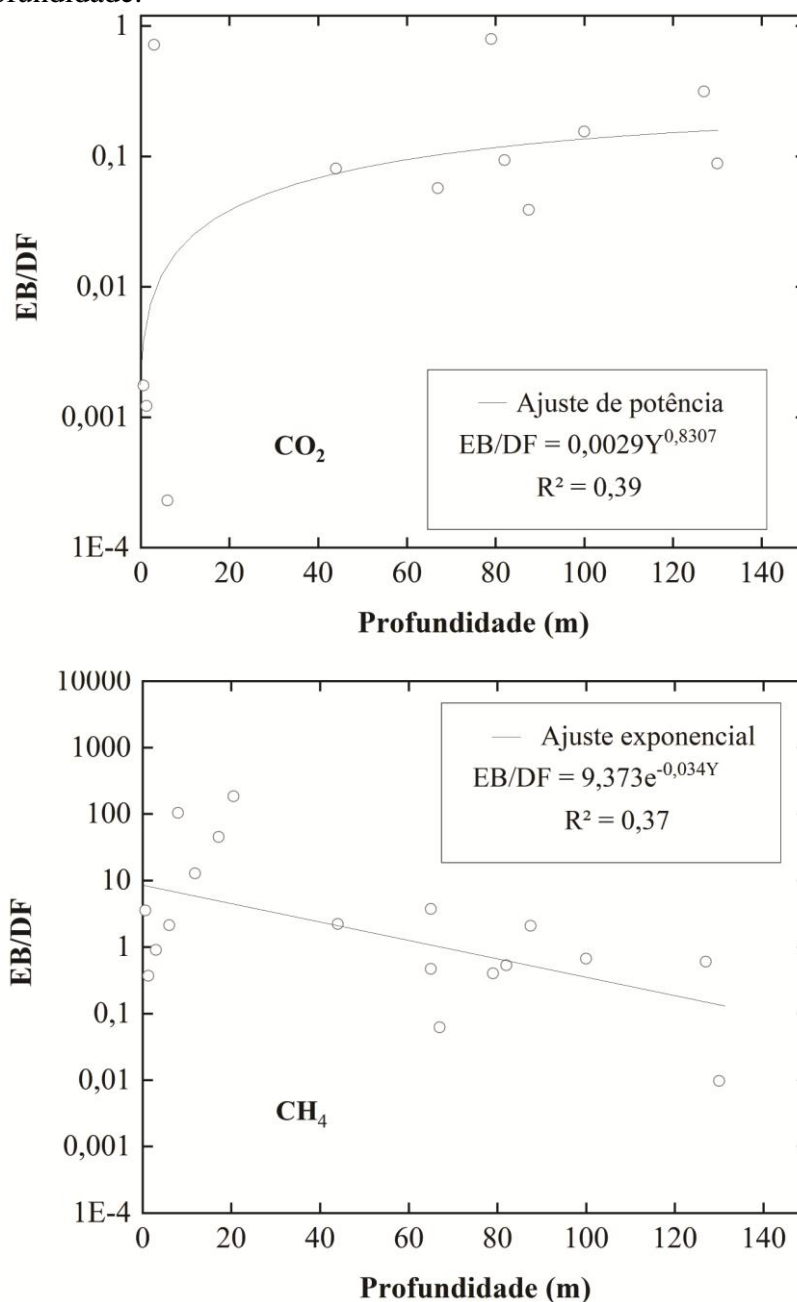


Fonte: Autor (2023)

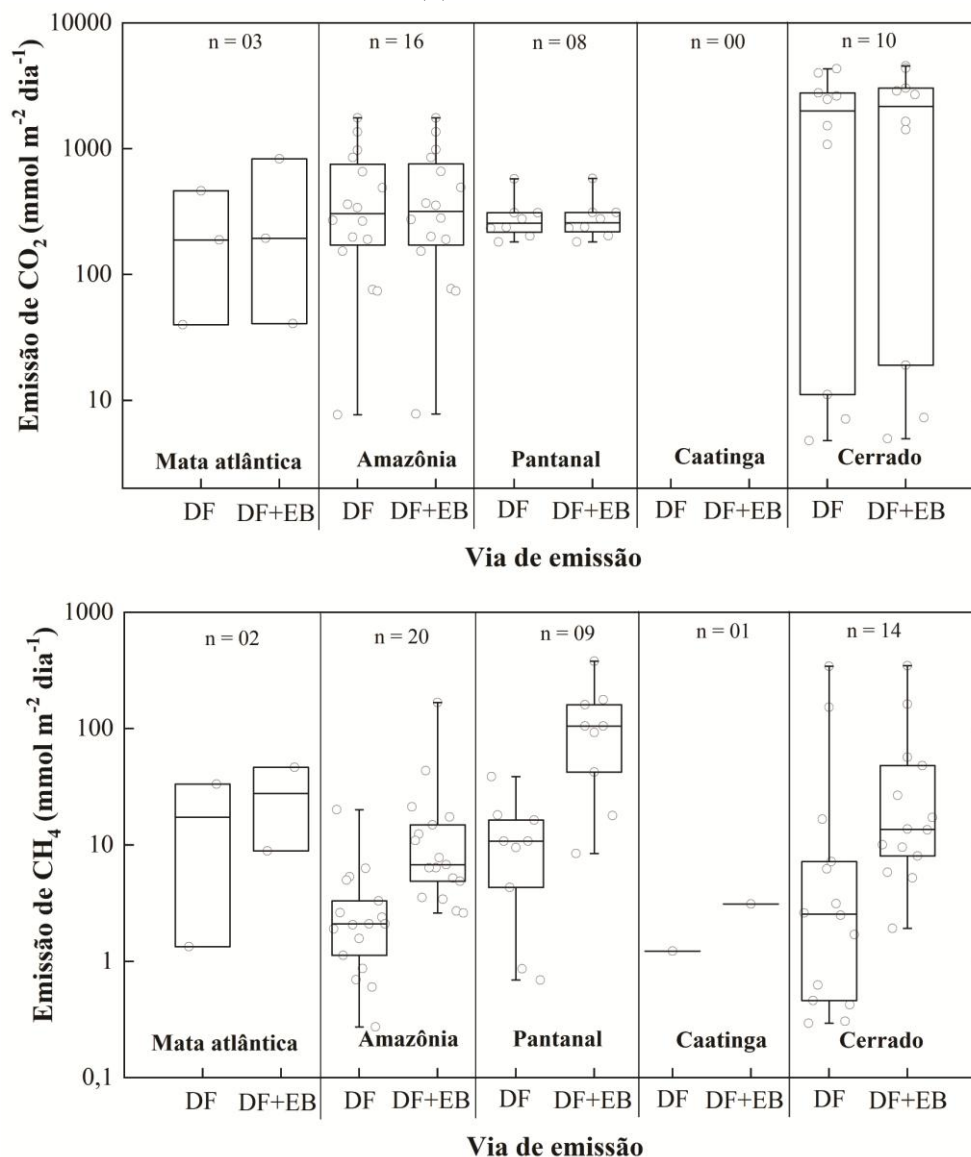
Foram usadas as relações entre as emissões de ambos os gases por ambas as vias (como a relação EB/DF) versus profundidade (Figura 1.4) para calcular, novamente, as emissões para os casos que a via de emissão não foi especificada (DF ou EB), mas com

profundidade da lâmina de água disponível. As equações foram significativas e tiveram  $R^2$  de 0,39 e 0,37 para  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , respectivamente (Figura 1.4). As emissões foram plotadas para as vias DF e DF+EB apenas, sendo esta última relatada no subconjunto de artigos, ou calculada com as equações que foram obtidas. Esses dados são mostrados por bioma na Figura 1.5 e por tipo de ecossistema aquático na Figura 1.6.

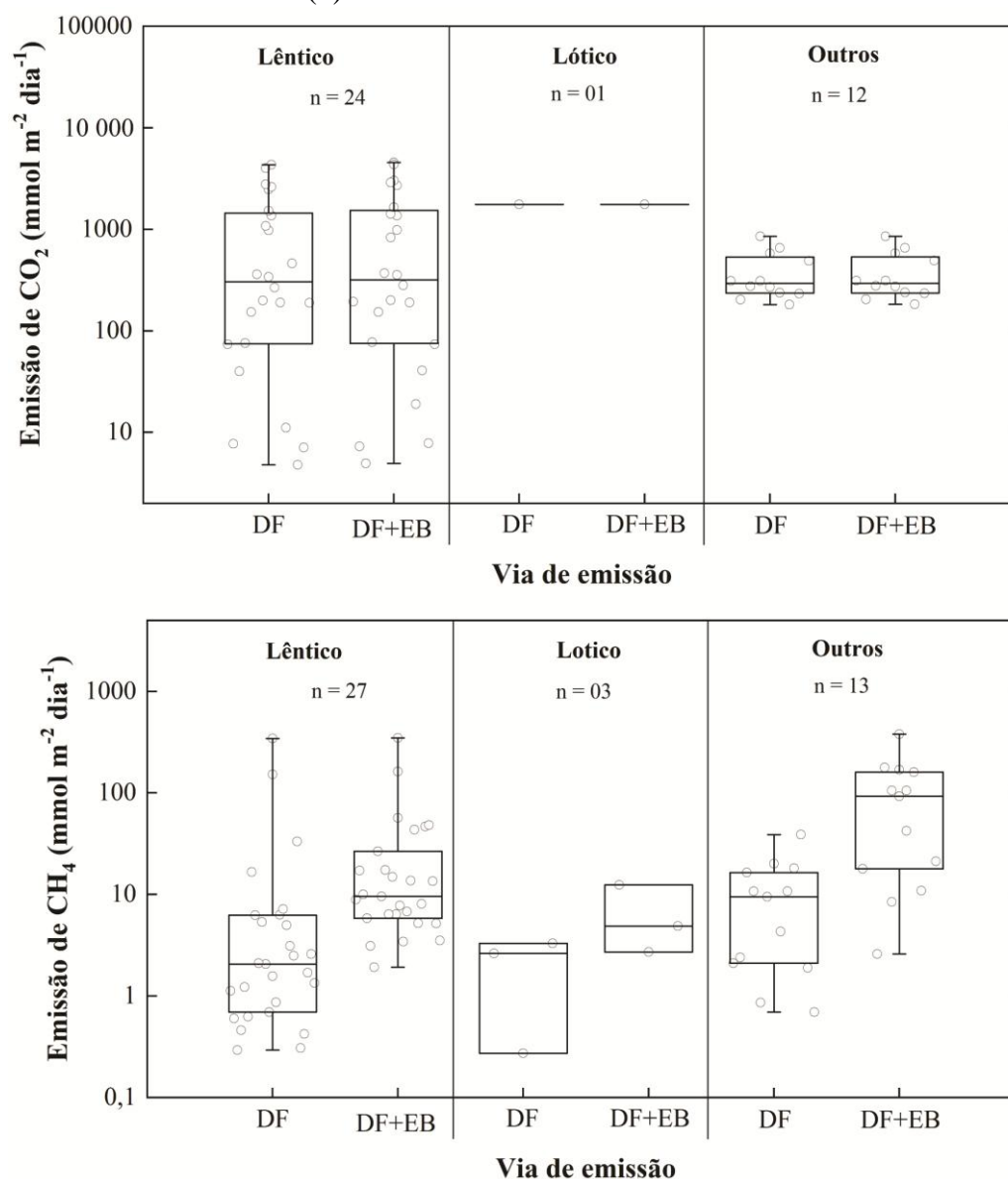
**Figura 1.4** - Razões das emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) a partir das vias ebulitiva/difusiva (EB/DF) plotadas em função da profundidade da água para diferentes ecossistemas aquáticos brasileiros. Apenas dados pareados foram considerados e as respectivas equações e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) são mostrados para cada caso. Y representa a profundidade.



**Figura 1.5** - Emissões corrigidas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) por diferentes ecossistemas aquáticos brasileiros e localizados em diferentes biomas: Mata atlântica, Amazônia, Pantanal, Caatinga e Cerrado. DF (via difusiva), DF+EB (vias difusiva e ebulitiva). Nos casos em que DF ou EB não estavam disponíveis, as emissões totais (DF+EB) foram estimadas a partir da profundidade de água em cada caso, a partir da equação que foi obtida e correlacionada com a profundidade da água com a razão das emissões EB/DF. Os dados foram compilados a partir de uma busca na literatura de dados publicados para o Brasil. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais a mediana e os extremos os valores máximo e mínimo. O número total de dados disponíveis para cada bioma brasileiro também é mostrado acima de cada caixa (n)



**Figura 1.6** - Emissões corrigidas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) por diferentes ecossistemas aquáticos brasileiros: lântico (lagos e reservatórios), lótico (rios e riachos, sendo este último considerado até de 3ª ordem), e outros (planícies de inundação, estuários e manguezais). DF (via difusiva), DF+EB (vias difusiva e ebulitiva). Nos casos em que DF ou EB não estavam disponíveis, as emissões totais (DF+EB) foram estimadas a partir da profundidade de água em cada caso, a partir da equação que foi obtida e correlacionada com a profundidade da água com a razão das emissões EB/DF. Os dados foram compilados a partir de uma busca na literatura de dados publicados para o Brasil. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais a mediana e os extremos os valores máximo e mínimo. O número total de dados disponíveis para cada tipo de ecossistema aquático também é mostrado acima de cada caixa (n)



Fonte: Autor (2023)

Embora o número de casos adicionais tenha sido baixo, as Figuras 1.5 e 1.6 representam de forma mais consistente as emissões nos locais compilados e permitiram uma melhor comparação entre biomas, tipos de ecossistemas e vias de emissão. Para o CO<sub>2</sub>, as emissões médias de DF+EB variaram de 194 (Mata Atlântica) a 2176 (Cerrado) mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>. Para o CH<sub>4</sub>, tais emissões variaram de 3,1 (Caatinga) a 105,7 (Pantanal) mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>. Além disso, as emissões de CO<sub>2</sub> pela via DF foram muito semelhantes à soma das vias (DF+EB), indicando que a DF foi predominante. Por outro lado, a via EB foi um pouco (mas não significativamente) mais importante para o CH<sub>4</sub>. As maiores diferenças entre emissões DF versus DF+EB foram observadas para o CH<sub>4</sub> no Pantanal e Cerrado, com as respectivas medianas de até ~10 e 5 vezes maiores para DF+EB em comparação somente com a via DF (Figura 1.5). Ao considerar as emissões divididas de acordo com o tipo de ecossistema (Figura 1.6), os resultados sugeriram que negligenciar o componente EB pode ser viável, uma vez que pode ocorrer uma subestimativa das emissões totais de CH<sub>4</sub> para todos os tipos de ecossistemas aquáticos.

Foram produzidos sete modelos RLM (significativos com  $p < 0,05$ ; e  $R^2$  ajustado variando de 0,40 a 0,94), sendo que os modelos para emissões de CO<sub>2</sub> geralmente apresentaram maior  $R^2$ . O primeiro conjunto de modelos (A1 a A5, Tabela 1.3) teve emissões totais de CO<sub>2</sub> (i.e., DF+EB) como variável dependente e indicou pH, profundidade da água, oxigênio dissolvido e temperatura da água como potenciais preditores, sendo a maioria com influência negativa (Tabela 1.3). O segundo conjunto de modelos sugeriu que a condutividade elétrica e as emissões de CO<sub>2</sub> foram relevantes preditores das emissões totais de CH<sub>4</sub> (ou seja, DF+EB), ambos com influência positiva (Tabela 1.3). Assim, a profundidade pode ser confundida nesta análise, pois foi usada para preencher os dados ausentes. No entanto, não foi significativa para ambos os gases, sugerindo que os resultados não estão relacionados a um enviesamento estatístico.

**Tabela 1.3** - Modelos de regressão linear múltipla para emissões totais de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) (computando-se a soma das vias difusiva e ebulitiva, ou originalmente reportadas em cada referência ou estimadas de acordo com equação obtida correlacionada com profundidade da água e com a razão EB/DF). Diferentes variáveis foram testadas como preditoras. Os dados foram compilados a partir da revisão bibliográfica sobre ambas as emissões em ecossistemas aquáticos brasileiros.  $\beta$  é coeficiente angular das variáveis,  $\beta_0$  é o intercepto, EP é o erro padrão, p é a probabilidade de significância e R<sup>2</sup> é o coeficiente de determinação. Todos os modelos foram estatisticamente significativos (p < 0,05)

Modelo	Variável dependente	Variável independente*	$\beta$	EP	p	R <sup>2</sup> ajustado
A1	CO <sub>2</sub>	$\beta_0$	74,81	13,9	1 x 10 <sup>-3</sup>	0,74
		pH	-33,92	6,80	1 x 10 <sup>-3</sup>	
A2	CO <sub>2</sub>	$\beta_0$	6,97	0,33	1 x 10 <sup>-6</sup>	0,75
		h	-1,27	0,25	2 x 10 <sup>-3</sup>	
A3	CO <sub>2</sub>	$\beta_0$	13,98	1,43	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,88
		OD	-5,39	0,77	1 x 10 <sup>-3</sup>	
A4	CO <sub>2</sub>	Intercept	34,05	7,21	5 x 10 <sup>-4</sup>	0,93
		Y	-2,65	0,24	3 x 10 <sup>-6</sup>	
		Ta	-7,65	2,08	3 x 10 <sup>-3</sup>	
A5	CO <sub>2</sub>	$\beta_0$	-9,21	4,94	9 x 10 <sup>-2</sup>	0,94
		Y	-2,82	0,26	5 x 10 <sup>-6</sup>	
		pH	8,73	2,53	8 x 10 <sup>-3</sup>	
B1	CH <sub>4</sub>	$\beta_0$	-6,66	3,23	5 x 10 <sup>-2</sup>	0,40
		CE	2,79	0,86	6 x 10 <sup>-3</sup>	
B2	CH <sub>4</sub>	$\beta_0$	1,11	0,87	2 x 10 <sup>-1</sup>	0,51
		Emissões totais de CO <sub>2</sub>	0,60	0,17	7 x 10 <sup>-3</sup>	

\*CO<sub>2</sub> (emissão total de dióxido de carbono, mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>), pH (potencial hidrogeniônico), OD (concentração de oxigênio dissolvido, mg L<sup>-1</sup>), Y (profundidade da coluna de água, m), Ta (temperatura da água, °C), CE é a condutividade elétrica da água (μS cm<sup>-1</sup>) e CH<sub>4</sub> (emissão total de metano, mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>).

Fonte: Autor (2023)

## 1.6 Discussão

### 1.6.1 Principais padrões relacionados às vias de emissão e métodos utilizados nas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos brasileiros

As emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> compiladas do subconjunto de artigos foram comparadas com emissões relatadas em outras partes do mundo (Tabela 1.4). Nos dados compilados do subconjunto de artigos para ambientes aquáticos lênticos, foi observada uma maior amplitude de emissões de ambos os gases em relação ao reportado em outras partes do mundo, especialmente para o CO<sub>2</sub> (Tabela 1.4). Por exemplo, as emissões máximas de CO<sub>2</sub> por lagos e reservatórios brasileiros foram 2,4 e 43 vezes maiores em comparação com lagos poloneses (WOSZCZYK; SCHUBERT, 2021) e reservatórios nos Estados Unidos (BEAULIEU *et al.*, 2020), respectivamente. Para o CH<sub>4</sub>, também foram observadas grandes

discrepâncias (e.g., as emissões máximas compiladas foram aproximadamente 2500 vezes maiores do que as estimadas para reservatórios russos por Fedorov *et al.* (2015)).

As emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> do subconjunto de dados relacionados aos ecossistemas lóticos foram maiores do que as emissões relatadas para rios na África Subsaariana (BORGES *et al.*, 2015) e rios e riachos no noroeste do Canadá (HUTCHINS *et al.*, 2020), mas inferiores aos dos rios e riachos no sudoeste da Suécia (NATCHIMUTHU *et al.*, 2017) (Tabela 1.4). Natchimuthu *et al.* (2017) atribuíram suas altas emissões para ambos os gases às altas taxas de transferência de gás na interface água-ar, impulsionadas pela mistura turbulenta em águas correntes. Embora alguns ecossistemas lóticos brasileiros também tenham altas taxas de transferência de gás relatadas, os dados compilados abrangeram muitos locais de estudo, sendo que tais locais são de grandes rios com menos turbulência interfacial (e.g., Amazonas, Solimões, Negro - Figura 1.3), provavelmente com taxas de transferência de gás mais baixas em relação a menores rios e riachos. Por outro lado, as emissões de CO<sub>2</sub> que foram compiladas do subconjunto de artigos estão dentro da faixa relatada para os riachos da planície pampeana (FEIJOÓ *et al.*, 2022).

As comparações apresentadas na Tabela 1.4 devem ser visualizadas com cautela, pois as vias estudadas e os métodos utilizados em cada caso foram contrastantes, bem como a quantidade de dados apresentados no subconjunto de artigos foi limitada. Tais dados sugeriram que um melhor acoplamento dos métodos usados para estimar as emissões e os respectivos caminhos rastreados é necessário, principalmente para criar estimativas mais confiáveis para modelos globais ou de balanço do carbono, evitando sub ou superestimções.

Em relação aos ecossistemas lênticos, as análises sugeriram que DF e DF+EB foram as vias mais estudadas e relevantes para ambas as emissões (Figura 1.5) em relação aos ecossistemas lótico e outros. Além disso, os métodos de medição CF e CF+FI foram os mais utilizados para avaliar as emissões lênticas de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Isso indica que tais vias e métodos são mais frequentemente relatados por estudos brasileiros sobre ambas as emissões. Além disso, embora diferentes métodos tenham sido empregados por outros estudos ao redor do mundo (Tabela 1.4), o método CF é, especialmente, o mais difundido.

**Tabela 1.4** - Variação das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) reportadas para diferentes tipos de ecossistemas aquáticos ao redor do mundo, de acordo com as respectivas vias de emissão consideradas (DF é a difusiva e EB a ebulitiva), bem como os métodos usados (CF é a câmara flutuante, FI é o funil coletor de bolhas, HD é o headspace e VA é a estimativa indireta por variáveis de água)

Ecossistemas aquáticos (regiões estudadas)	Vias de emissão	Métodos utilizados	Faixas de emissão de CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	Faixas de emissão de CH <sub>4</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	Referência
Reservatório (Rússia)	DF+EB	HD e CF	21,8 - 62,2	0,02 - 0,14	Fedorov <i>et al.</i> (2015)
Reservatório (EUA)	DF+EB	CF+FI	<0 - 105	0,04 - 233	Beaulieu <i>et al.</i> (2020)
Lagos (Polônia)	DF	VA* e HD**	<0 - 1861	0,08 - 8	Woszczyk e Schuber (2021)
Lagos e reservatórios (Amazônia)	DF	VA	103	n.a	
Lagos e reservatórios (Caatinga)	DF	VA	12 - 108	n.a	
Lagos e reservatórios (Cerrado)	DF	VA	9,4	n.a	Raymond <i>et al.</i> (2013)
Lagos e reservatórios (Mata atlântica)	DF	VA	10	n.a	
Lagos e reservatórios (Brasil)	DF+EB e NS	CF, CF+FI, HD e VA	0,05 - 4568	0,19 - 348	Este estudo
Rios (África Subssariana)	DF* e DF+EB**	CF	186 - 1149	0,5 - 18	Borges <i>et al.</i> (2015)
Rios e riachos (Suécia)	DF	CF* e HD**	3,3 - 90300	0,01 - 930	Natchimuthu <i>et al.</i> (2017)
Rios e riachos (Canadá)	DF	HD	0,02 - 1,38	n.a	Hutchins <i>et al.</i> (2020)
Rios (China)	DF	HD	<0 - 2070	<0,1 - 16,5	Xiao <i>et al.</i> (2021)
Rios e riachos (Amazônia)	DF	VA	1599	n.a	
Rios e riachos (Caatinga)	DF	VA	10 - 12	n.a	
Rios e riachos (Cerrado)	DF	VA	9	n.a	Raymond <i>et al.</i> (2013)
Rios e riachos (Mata atlântica)	DF	VA	10	n.a	
Rios e riachos (Brasil)	DF+EB e NS	CF, HD e VA	1,2 - 1759	0,3 - 114	Este estudo
Planícies de inundação (Áustria)	NS	CF	<0 - 620	<0 - 0,58	Machado <i>et al.</i> (2020)
Estuários (Chile)	NS	HD	5 - 609	0,03 - 0,09	Daniel <i>et al.</i> (2013)
Estuários (EUA)	DF	HD	<0 - 20,1	n.a	Crosswell <i>et al.</i> (2017)
Estuários (China)	DF	VA	<0 - 228	n.a	Shen <i>et al.</i> (2020)
Manguezais (EUA)	DF	CF	<0 - 570	<0 - 45,4	Martin <i>et al.</i> (2020)
Planícies de inundação, estuários e manguezais (Brasil)	DF+EB e NS	CF, CF+FI, HD and VA	0,9 - 856	0,001 - 39	Este estudo

\*relacionado(a) com as emissões de CO<sub>2</sub>; \*\*relacionado(a) com as emissões de CH<sub>4</sub>; n.a significa que não há dados disponíveis; < 0 indicou que foi estimado o influxo do gás, o que não está no escopo do presente estudo.

Fonte: Autor (2023).



Em relação às emissões de CO<sub>2</sub> por ambientes lóticos, as vias de emissão de CO<sub>2</sub> não estavam disponíveis, pois não foram especificadas pelos autores ou não foram possíveis de serem diferenciadas devido ao método empregado (e.g., VA). Além disso, para os ecossistemas lóticos houve uma limitação da quantidade de dados disponíveis para as emissões de CH<sub>4</sub>, tornando mais complicado analisar as vias, bem como as questões metodológicas. Tal limitação sugeriu que as mensurações em ecossistemas lóticos podem ser complexas devido à hidrodinâmica e morfologia desses sistemas aquáticos em comparação com lênticos e outros. Estudos recentes (e.g., LORKE *et al.*, 2015) forneceram orientações sobre como aplicar e adaptar diferentes métodos para estimar as emissões de gases em ambientes lóticos.

Quando a via de emissão foi especificada, a DF foi a mais comumente analisada, semelhante a outros estudos ao redor do mundo (Tabela 1.4). Em ecossistemas rasos com baixa velocidade da água é mais fácil direcionar a via DF em relação a locais mais profundos ou com maiores velocidades do escoamento. No primeiro caso, as emissões pela via EB para a atmosfera podem apresentar maior variabilidade temporal, o que torna as medições pela via DF mais comuns. No entanto, o uso de métodos para estimar as vias DF e EB em condições turbulentas pode ser inviável, pois estabelecer um volume de controle na interface ar-água pode ser uma tarefa difícil, devido a perturbações na superfície da água (e.g., ondas de água). Tais questões metodológicas podem explicar, parcialmente, a divergência na seleção do método mais adequado a ser utilizado na estimativa das emissões (Figura 1.3 e Tabela 1.5).

### *1.6.2 Variabilidade espacial das emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos nos principais biomas brasileiros*

A distribuição espacial dos pontos de amostragem das emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> indicou que os ecossistemas lênticos e lóticos estavam mais representados. Para as emissões de CO<sub>2</sub>, os dados de DF versus DF+EB (Figura 1.6) sugeriram que a contribuição da via EB não é muito importante e que a via DF é predominante para este gás. Por exemplo, os valores medianos para emissões de CO<sub>2</sub> foram 304 (somente DF) versus 318 (DF+EB) mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> em ecossistemas lênticos e 1759 (somente DF) versus 1766 (DF+EB) mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> em ecossistemas lóticos (Figura 1.6). No entanto, para o CH<sub>4</sub>, a via EB foi a mais relevante (e.g., medianas de 2,1 versus 9,6 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para DF e DF+EB, respectivamente, em sistemas lênticos) (Figura 1.6), indicando a importância de encontrar métodos adequados para estimar ambas as vias para este gás a fim de evitar a subestimação das taxas totais.

A maioria dos pontos de amostragem estava localizado no bioma Amazônia (Figura 1.1), que é o responsável por 83,5% da disponibilidade hídrica superficial no Brasil (ANA, 2019). Neste bioma, os dados obtidos após a correção para as emissões totais (i.e., DF+EB, seguindo as equações da Figura 1.4) mostraram que as emissões de CO<sub>2</sub> possuíram uma faixa mais ampla (8 a 1766 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, Figura 1.5) do que as emissões relatadas por solos amazônicos, que variaram de 178 a 1042 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (GARCIA-MONTIEL *et al.*, 2002) e foram potencialmente influenciadas pelo menor número de medições neste último caso. As emissões totais máximas de CH<sub>4</sub> (i.e., DF+EB) para os casos válidos compilados (Figura 1.5) foram aproximadamente 130 vezes maiores que as emissões máximas (1,25 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) observadas na Amazônia oriental por Wilson *et al.* (2020), que relataram estimativas globais somando as contribuições dos compartimentos atmosférico, solo, aquático e florestal. Isso indicou que, devido à grande área do bioma Amazônia (representando cerca de 40% do território brasileiro), houve significativa heterogeneidade espacial e temporal das emissões de ambos os gases (MELACK *et al.*, 2004).

Na Mata Atlântica, foi encontrada quantidade limitada de estimativas das emissões pareadas e, portanto, as emissões de DF+EB (medianas de 194 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e 28 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, Figura 1.5) provavelmente não foram representativas. Vitória *et al.* (2020) estudaram as emissões do solo neste bioma e destacaram que a evasão de CO<sub>2</sub> estava associada a diferentes texturas do solo, assim como a umidade e temperatura do ar. A Mata Atlântica originalmente cobria as áreas costeiras brasileiras, mas agora as poucas áreas remanescentes de vegetação nativa estão sob pressão de atividades antrópicas (NORIEGA; ARAUJO, 2014), tais como a expansão industrial e agrícola.

Para o bioma Cerrado, a queima da biomassa principalmente devido às atividades antrópicas é comumente praticada em períodos de estiagem, representando uma importante fonte de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Em áreas de Cerrado submetidas à queima controlada, por exemplo, as emissões máximas de CO<sub>2</sub> foram de 544 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (PINTO *et al.*, 2002). Os dados compilados na presente pesquisa sobre emissões de CO<sub>2</sub> por ambientes aquáticos foram ainda maiores (Figura 1.5), indicando que tais emissões podem ser relevantes em comparação com as originadas no compartimento terrestre. As emissões compiladas também mostraram que as áreas de Cerrado apresentaram maior número de dados disponíveis sobre emissões de CH<sub>4</sub>, provavelmente devido à grande quantidade de reservatórios hidrelétricos que foram construídos nessa região (KOSTEN *et al.*, 2018). Estes reservatórios são potenciais fontes de CH<sub>4</sub> devido às suas maiores profundidades, hipolímnio anóxico e elevada disponibilidade de

matéria orgânica oriunda da vegetação terrestre que foi inundada, condições propícias para a ocorrência de ME (BEAULIEU *et al.*, 2020; MCCLURE *et al.*, 2020).

### *1.6.3 Influência das variáveis da água sobre as emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ecossistemas aquáticos brasileiros*

Modelos preditivos de emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> obtidos por meio de outras variáveis ambientais são necessários para um melhor entendimento das fontes globais de ambos os gases. Assim, os modelos RLM destacaram pH, profundidade da água, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e temperatura da água como potenciais variáveis preditoras das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (Tabela 1.3). Modelos semelhantes ao redor do mundo foram propostos em escalas regionais e até globais (HOLGERSON; RAYMOND, 2016; CHARLES *et al.*, 2020), geralmente com mais de uma variável influenciando sua composição (Tabela 1.5). As variáveis preditoras mais comuns foram as físicas, químicas e biológicas da água (CRAWFORD *et al.*, 2014; SMITH *et al.*, 2017; MCCLURE *et al.*, 2020; HUTCHINS *et al.*, 2020; MACHADO *et al.*, 2020) e também outras variáveis, como pressão atmosférica e área superficial (HOLGERSON; RAYMOND, 2016). Os modelos RLM obtidos com melhores ajustes (com R<sup>2</sup> ajustado mais alto) indicaram dois potenciais direcionadores para as emissões de CO<sub>2</sub> (profundidade da água e pH, Tabela 1.3, R<sup>2</sup> = 0,94) e apenas uma variável preditora para emissões de CH<sub>4</sub> (emissões de CO<sub>2</sub>, Tabela 1.3, R<sup>2</sup> = 0,51). O fato de os modelos globais usarem variáveis diferentes dos que as apontadas nesse estudo indicou que o ajuste regional dos modelos para prever as emissões de ambos os gases levaria a estimativas globais mais precisas.

**Tabela 1.5** - Comparação entre os modelos preditivos, elaborados por regressão linear múltipla (RLM), de emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) por ecossistemas aquáticos brasileiros, em relação aos modelos melhor ajustados e obtidos em ecossistemas aquáticos localizados em diferentes partes do mundo. R<sup>2</sup> é o coeficiente de determinação

<b>Ecossistemas aquáticos</b>	<b>Modelos</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Referências</b>
<sup>a</sup> Lagos e riachos	$\text{Ln}(\text{pCO}_2) = -1,56\text{pH} + 0,001\text{Alc} - 0,07\text{Cálcio}$	0,86	Crawford <i>et al.</i> (2014)
	$\text{Ln}(\text{pCH}_4) = 0,46\text{CO}_2 + 0,003\text{Alc} - 0,27\text{Cálcio}$	0,57	
<sup>b</sup> Pequenos lagos	$\text{Ln}(\text{CO}_2) = 4,44 + 0,008\text{Ln}(\text{área}) \times \text{latitude} - 0,0042\text{latitude}^2$	0,36	Holgerson e Raymond (2016)
	$\text{Ln}(\text{CH}_4) = 4,25 - 0,278\text{Ln}(\text{área}) - 0,080\text{latitude}$	0,58	
<sup>c</sup> Rios e riachos	$\text{CO}_2 = 1,08\text{NTotal} - 0,22\text{Temp} - 0,46\text{O}_2 + 0,09\text{HIX} + 0,11\text{BIX} + 0,18\%\text{SWM} + 0,32\log(\text{COD:NO}_3^-)$	0,78	Smith <i>et al.</i> (2017)
	$\text{CH}_4 = 0,25\text{Temp} - 0,27\text{O}_2 - 0,15\text{HIX} - 0,16\%\text{CI} + 0,16\%\text{SWM} + 0,55\log(\text{COD:NO}_3^-)$	0,50	
<sup>d</sup> Riachos	$\text{CO}_2 = 0,55\text{PeakT} + 0,37\text{PeakC}$	0,46	Machado <i>et al.</i> (2020)
	$\text{CH}_4 = 0,63\text{PeakA} + 0,15\text{Nitrito}$	0,46	
<sup>e</sup> Rios e planícies de inundação	$\text{Log}(\text{CO}_2) = 0,00418\text{NPP} - 0,181\text{Log}(\text{área}) - 0,286$	0,56	Hutchins <i>et al.</i> (2020)
<sup>f</sup> Reservatórios	$\text{Ln}(\text{difCH}_4) = 1,11 + 0,26(\text{AR1}) + 0,38(\text{fitoplâncton})$	0,25	McClure <i>et al.</i> (2020)
	$\text{Ln}(\text{ebuCH}_4) = -5,11 + 0,37(\text{AR1}) + 0,30(\text{Temp}) + 1,14 (\text{Vvento}) - 0,53(\Delta\text{Pressão})$	0,86	
<sup>g</sup> Lagos e reservatórios	$\text{Ln}(\text{CH}_4+1) = 3,49 + 0,03\text{latitude} - 0,26\text{área} + 0,42\text{chla}$	0,44	Deemern e Holgerson (2021)
Continua			

Conclusão			
Ecosistemas aquáticos	Modelos	R <sup>2</sup>	Referências
<sup>h</sup> Rios, riachos e lagos	$\text{Ln}(\text{pCO}_2) = 8,304 - 0,293\text{Ln}(\text{Comp}) + 4,480\text{PPL}$	0,41	Casas-Ruiz, Hutchins e Del Giorgio (2021)
	$\text{Ln}(\text{pCH}_4) = 0,318 - 0,000328\text{alt} + 15,742\text{PPL}$	0,55	
<sup>i</sup> Lagos, reservatórios, rios, riachos, planícies de inundação, estuários e manguezais	$\text{Ln}(\text{CO}_2 + 1) = -9,21 - 2,82\text{Ln}(Y + 1) + 8,73\text{Ln}(\text{pH} + 1)$	0,94	Este estudo
	$\text{Ln}(\text{CH}_4 + 1) = 1,11 + 0,6\text{Ln}(\text{CO}_2 + 1)$	0,51	

<sup>a</sup>pCO<sub>2</sub> é a pressão parcial de dióxido de carbono (µatm), pH é o potencial hidrogeniônico, Alc é a capacidade de neutralização de ácido, Cálcio é a concentração de cálcio, pCH<sub>4</sub> é a pressão parcial de metano (µatm) e CO<sub>2</sub> é a emissão de dióxido de carbono (mol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>). <sup>b</sup>CO<sub>2</sub> é a concentração de dióxido de carbono (µmol L<sup>-1</sup>), área é a área superficial do ecossistema aquático (ha), latitude é latitude e geolocalização dos ecossistemas aquáticos (graus) e CH<sub>4</sub> é a concentração de metano (µmol L<sup>-1</sup>). <sup>c</sup>CO<sub>2</sub> é a concentração de dióxido de carbono (µM), NTotal é o nitrogênio dissolvido total (mg L<sup>-1</sup>), Temp é a temperatura da água (°C), O<sub>2</sub> é a concentração de oxigênio dissolvido (mg L<sup>-1</sup>), HIX é o índice de humificação, BIX é o índice de produtividade autóctone, SWM é a bacia hidrográfica drenada pelas melhores práticas de gestão de águas pluviais, COD é a concentração de carbono orgânico dissolvido (mg L<sup>-1</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> é a concentração de nitrato (mg L<sup>-1</sup>), CH<sub>4</sub> é a concentração de metano (µM) e CI é o carbono inorgânico (mg L<sup>-1</sup>). <sup>d</sup>CO<sub>2</sub> é a emissão de dióxido de carbono (mg C m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>), PeakT é o pico de fluorescência da fração semelhante à proteína (Ex/Em = 270 - 280 nm/320 - 350 nm), PeakC é o pico de fluorescência do material húmico degradado (Ex/Em = 330 - 350 nm/420 - 480 nm), CH<sub>4</sub> é a emissão de metano (µg C m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>), PeakA é o pico de fluorescência do material húmico degradado (Ex/Em = 250 - 260 nm/380 - 480 nm) e Nitrito é a concentração de nitrito no solo/sedimento (µg g<sup>-1</sup>). <sup>e</sup>CO<sub>2</sub> é a concentração de dióxido de carbono (mg C L<sup>-1</sup>), NPP é a produção primária líquida (g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>) e a área é a área da bacia hidrográfica (km<sup>2</sup>). <sup>f</sup>diCH<sub>4</sub> é a emissão, pela via difusiva, de metano (mg m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>), AR1 é o vetor autorregressivo nulo, fitoplâncton é a biomassa do fitoplâncton (µg L<sup>-1</sup>), ebuCH<sub>4</sub> é a emissão, pela via ebulitiva, de metano (mg m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>), Temp é a temperatura da água (°C), Vvento é a velocidade do vento (m s<sup>-1</sup>) e ΔPressão é a diferença da pressão atmosférica média semanal medida no reservatório (kPa). <sup>g</sup>CH<sub>4</sub>+1 é a emissão de CH<sub>4</sub> pelas vias difusivas e ebulitivas (mg CH<sub>4</sub>-C m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>), latitude é a latitude de geolocalização dos ambientes aquáticos (em graus), área e a área superficial (km<sup>2</sup>), chl<sub>a</sub> é a concentração de clorofila-a (µg L<sup>-1</sup>). <sup>h</sup>pCO<sub>2</sub> é a pressão parcial de dióxido de carbono (µatm), pCH<sub>4</sub> é a pressão parcial de metano (µatm), Comp é o comprimento trecho analisado (m), PPL é a produção primária líquida (g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>), alt é a altimetria do local (m). <sup>i</sup>CO<sub>2</sub> é a emissão total de dióxido de carbono (mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>), Y é a profundidade da coluna de água (m) e CH<sub>4</sub> é a emissão total de metano (mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>).

Fonte: Autor (2023)

Os modelos RLM obtidos sugeriram que as emissões de CO<sub>2</sub> foram menores em ambientes aquáticos mais profundos. Em ambos os estudos de Verspagen *et al.* (2014) e Zagarese *et al.* (2021), a relação entre a profundidade e as emissões de CO<sub>2</sub> foi geralmente positiva. Por outro lado, os resultados obtidos por Sun *et al.* (2021) mostraram uma correlação negativa entre Y e as emissões de CO<sub>2</sub> por um lago chinês. Maiores Y podem criar condições anóxicas e zonas afóticas, favorecendo o processo metanogênico (BERGIER *et al.*, 2015; STANLEY *et al.*, 2016). Além disso, os ambientes aquáticos tropicais e subtropicais são mais propensos a serem permanentemente estratificados (VAN DE WAAL *et al.*, 2010), portanto, o desenvolvimento de anóxia no hipolímnio é mais provável do que em ambientes aquáticos temperados (FERNÁNDEZ *et al.*, 2014; FUKUSHIMA *et al.*, 2017). A anoxia favorece o processamento de carbono e a geração de CO<sub>2</sub> em relação à respiração aeróbica. A correlação negativa entre as emissões de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> reforçou a influência do metabolismo aquático (HOTCHKISS *et al.*, 2015) e suas interações com o estado trófico (HALBEDEL; KOSCHORRECK, 2013).

O efeito do pH nas emissões de CO<sub>2</sub> não foi totalmente elucidado, pois houve influência negativa e positiva em diferentes modelos (Tabela 1.3). Valores extremos de pH podem causar desequilíbrios nas reações químicas na coluna de água, afetando o metabolismo aquático (KHAN *et al.*, 2020) e a metanogênese (YE *et al.*, 2012). As relações entre pH e CO<sub>2</sub> são, provavelmente, complexas pois tanto a respiração quanto a fotossíntese podem alterar o pH, por isso é difícil separar a relação de causa-efeito das emissões de CO<sub>2</sub> (KRAGH; SAND-JENSEN, 2018).

A relação positiva das emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foi semelhante à encontrada por Crawford *et al.* (2014) que descobriram que a emissão de CO<sub>2</sub> foi um preditor positivo significativo para a emissão de CH<sub>4</sub>, entretanto, a emissão de CH<sub>4</sub>, por sua vez, não previu a emissão de CO<sub>2</sub>. Além disso, se os métodos utilizados e as vias analisadas não forem totalmente pareados, pode haver divergência entre os dados obtidos. Por fim, nos modelos obtidos foi incluído apenas as emissões originadas da soma das vias DF+EB como variáveis independentes, mas ainda assim as emissões de CH<sub>4</sub> não foram variáveis preditoras das emissões de CO<sub>2</sub>.

## 1.7 Conclusão

Neste capítulo, foram compilados dados de emissões totais de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por diferentes ambientes aquáticos em diversos biomas brasileiros. Também foram extraídas

informações relacionadas às vias de emissão, aos métodos de estimativa mais comumente utilizados e às principais variáveis intervenientes nas emissões. Assim, foram obtidas as seguintes conclusões:

i. Os locais mais estudados para as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estavam localizados nos biomas Amazônia e Mata Atlântica. DF foi a via mais analisada e CF foi o método mais empregado. Além disso, as emissões compiladas nos ambientes aquáticos tropicais e subtropicais tiveram uma variação significativa e foram geralmente agrupadas pelas faixas relatadas para ambientes aquáticos temperados. Em geral, esse estudo destacou que uma definição mais elucidada de quais vias de emissão são medidos é fundamental para definir métodos apropriados para a estimativa de emissões de ambos os gases. Na compilação de artigos, muitos deles não informaram a via de emissão relatada ou incluíram apenas uma única via (geralmente DF). Essa falta de informação é problemática, principalmente para as emissões de CH<sub>4</sub>, para o qual as emissões da via EB não devem ser negligenciadas;

ii. Depois de corrigir as emissões como uma tentativa de estimar as emissões totais (DF+EB) onde faltavam dados, diferentes variáveis da água foram correlacionadas com as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Embora o conjunto de dados foi limitado e as equações para correção das emissões tiveram valores modestos de R<sup>2</sup>, os modelos RLM indicaram um acoplamento entre os gases estudados (i.e., as emissões de CO<sub>2</sub> previam as emissões de CH<sub>4</sub>) e a potencial influência do pH, profundidade da água, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e temperatura da água.

Por fim, não foi avaliada, diretamente, a influência das atividades antrópicas nas emissões de ambos os gases e por isso foi reforçada a necessidade de mais estudos sobre tais interações. Além disso, o aprimoramento dos métodos de estimativa ainda é necessário para o desenvolvimento de modelos preditivos mais robustos, a fim de melhorar a qualidade e a consistência dos balanços de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em regiões tropicais e subtropicais. A heterogeneidade de emissões observadas nos estudos brasileiros indicou que modelos globais com resolução espacial ainda mais precisa são necessários para estimar taxas globais de emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> de águas doces.

**Apêndice 1.1**

Link para acesso aos dados brutos compilados dos artigos selecionados na pesquisa bibliográfica e, relacionados com as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) por ecossistemas aquáticos brasileiros.

[https://docs.google.com/spreadsheets/d/1PTSbDETSxXT9XN5GbPt8AVuzAGY2jvsJ/edit?usp=share\\_link&ouid=111017638914230623888&rtpof=true&sd=true](https://docs.google.com/spreadsheets/d/1PTSbDETSxXT9XN5GbPt8AVuzAGY2jvsJ/edit?usp=share_link&ouid=111017638914230623888&rtpof=true&sd=true)



**Apêndice 1.2**

Link para acesso às análises estatísticas realizadas a partir dos dados brutos dos artigos selecionados na pesquisa bibliográfica e, relacionados com as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) por ecossistemas aquáticos brasileiros.

[https://docs.google.com/spreadsheets/d/1kEvs01tBz1MmShpGC1jbS9kJ7fwVCkaU/edit?usp=drive\\_link&oid=111017638914230623888&rtpof=true&sd=true](https://docs.google.com/spreadsheets/d/1kEvs01tBz1MmShpGC1jbS9kJ7fwVCkaU/edit?usp=drive_link&oid=111017638914230623888&rtpof=true&sd=true)

---

---

## Capítulo II

# Fatores intervenientes na variabilidade espaço-temporal das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos tropicais caracterizados por diferentes condições ambientais

---

---

### 2.1 Introdução

Os ecossistemas aquáticos naturais possuem significativa importância para o equilíbrio ecológico e para os seres humanos devido aos diversos serviços ambientais por eles oferecidos. Estes serviços podem ser divididos nas categorias de suporte, regulação, provisão e culturais (COSTANZA *et al.*, 1998; MILLENIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT - MEA, 2005). Por meio deles, o ser humano obtém benefícios diretos e indiretos, fundamentais para sua sobrevivência e bem-estar (GRIZZETTI *et al.*, 2016). Entre os serviços ambientais de suporte, destacam-se os processos que ocorrem no ciclo biogeoquímico do C, que englobam rotas de transformação e transporte desse elemento nos compartimentos aquático, terrestre e atmosférico (SPIRO; STIGLIANI, 2009). Tal ciclo pode ser afetado por fatores naturais e atividades antrópicas, que têm gerado desbalanceamento nas rotas desse elemento de um compartimento para outro.

O C é um dos principais elementos químicos existentes no planeta, sendo suas diversas formas e frações sujeitas à influência das condições ambientais e das atividades humanas (e.g., diferentes formas de uso e ocupação do solo, clima, relevo, entre outras). Por exemplo, o aporte de C alóctone em ambientes aquáticos pelo lançamento de efluentes pode ser

relevante e provocar efeitos adversos na qualidade da água (MARTINELLI *et al.*, 2002). Nos ecossistemas aquáticos, o C pode estar presente em duas formas, a orgânica e a inorgânica. A disponibilidade e a ocorrência dessas formas dependem da ação de fatores bióticos e abióticos na coluna de água (DODDS; WHILES, 2010; MANAHAM, 1994; SPIRO; STIGLIANI, 2009).

O C inorgânico, representado pelas formas de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, tem recebido grande atenção da comunidade científica, pois ambos os gases contribuem diretamente para o efeito estufa (HOTCHKISS *et al.*, 2015; STANLEY *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018). Esse efeito, que é responsável pelo aquecimento do planeta, ocorre quando a radiação solar infravermelha refletida pela superfície terrestre é absorvida por vapor de água e por determinados gases presentes na atmosfera (e.g., CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, óxido nitroso, hexafluoreto de enxofre, entre outros). Embora seja um processo natural, diversos estudos (e.g., BORGES *et al.*, 2015; QUICK *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2021) apontam que o acúmulo crescente e descontrolado de tais gases na atmosfera, oriundos de fatores naturais e principalmente das atividades antrópicas, tem contribuído para a intensificação desse efeito. Consequentemente, problemas adversos podem surgir, como um possível aumento da temperatura global que pode acarretar o derretimento de geleiras em calotas polares, a perda de biodiversidade, entre outros.

Recentes estudos (e.g., ANDREWS *et al.*, 2021; BLACKBURN; STANLEY, 2021; CHEN *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2019; ROSENTERETER *et al.*, 2021; SMITH; BÖHLKE, 2019; ZHANG *et al.*, 2021) apontam os ecossistemas lóticos como grandes potenciais emissores de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para a atmosfera (i.e., *hotspot*). Rios e riachos podem receber elevado aporte de C inorgânico alóctone, oriundo da zona ripária e das águas subterrâneas (CRAWFORD *et al.*, 2013; ÖQUIST *et al.*, 2009). O aporte alóctone de C orgânico e inorgânico pode ser mais significativo para as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, em relação ao autóctone, pois está diretamente relacionado a atividades antrópicas, que podem intensificar fatores bióticos e abióticos que regulam ambas as emissões. Os riachos, particularmente, possuem características geomorfológicas específicas e menores dimensões em relação aos rios. Dessa forma, os riachos podem refletir, mais nitidamente, possíveis estresses (e.g., poluição pontual ou difusa, entre outros) oriundos principalmente do compartimento terrestre.

De acordo com Campeau *et al.* (2019) e Hotchkiss *et al.* (2015), as emissões de CO<sub>2</sub> por rios e riachos ocorrem principalmente devido à heterotrofia do metabolismo aquático aeróbio, que está associada a fatores bióticos, em especial a atividade biológica aeróbia desempenhada na mineralização do C orgânico. Nesse caso, em condições heterotróficas, a respiração ecossistêmica (RE) excede a produção primária bruta (PPB), de modo que a coluna

de água fique saturada com  $\text{CO}_2$  e haja emissão desse gás para a atmosfera (HOTCHKISS *et al.*, 2015; SHEN *et al.*, 2020). Por outro lado, as emissões de  $\text{CH}_4$  por esses ambientes ocorrem principalmente devido à atividade biológica anaeróbia na mineralização do C orgânico (e.g., metanogênese), principalmente pelas arqueas metanogênicas, especialmente em seções do curso de água que possuem sedimentos mais finos, e também na zona hiporreica (i.e., região de interação entre a água superficial e a água subterrânea) (ROMEIJN *et al.*, 2019; STANLEY *et al.*, 2016). Na acetogênese (i.e., atividade biológica que antecede a metanogênese), o  $\text{CH}_4$  pode ser originado por duas principais rotas, sendo elas a redução bioquímica do  $\text{CO}_2$  ou a decomposição do acetato (STANLEY *et al.*, 2016).

Na metanogênese (ME), também há geração de  $\text{CO}_2$ , porém em menor quantidade em relação à gerada pelas atividades biológicas aeróbias. O  $\text{CH}_4$  também pode ser aerobiamente oxidado (i.e., metanotrofia) por meio de bactérias metanotróficas e, conseqüentemente, o  $\text{CO}_2$  pode ser produzido a partir dessa oxidação (TEIXEIRA *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2020). Além disso, os diferentes fatores bióticos reportados também podem ocorrer simultaneamente nos cursos de água. O  $\text{CH}_4$  é, na maioria das vezes, originado por meio de atividades biológicas anaeróbias, porém elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$  podem favorecer, indiretamente, arqueas metanogênicas presentes no sedimento, nas zonas hiporreicas e, conseqüentemente, propiciar a ME por meio da redução bioquímica do  $\text{CO}_2$  (STANLEY *et al.*, 2016).

Nos rios e riachos, fatores abióticos também influenciam as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  para a atmosfera. Entre esses fatores, destacam-se as reações de equilíbrio físico-químico, tais como as do íon bicarbonato, a difusão de gases na interface ar-água, entre outros. Tais reações correspondem à oxidação e redução de formas de C, convertendo-as de acordo com a influência de variáveis físico-químicas da água. A difusão corresponde na transferência de massa entre meios devido à diferença de concentração e pode ocorrer em interfaces similares ou diferentes, tais como água-água, ar-água, entre outras. Variáveis físico-químicas da água e hidráulicas/morfológicas do curso de água (e.g., temperatura, pH, alcalinidade, velocidade, profundidade, entre outras) podem influenciar, positivamente ou negativamente, os fatores que regulam as emissões e disponibilidade de ambos os gases. Por essa razão, essas variáveis podem ser usadas para predição das emissões (ABRIL *et al.*, 2015; BUTMAN; RAYMOND, 2011). A relação entre temperatura e pH regula a quantidade de frações inorgânicas de C presente na água. Essas frações podem ser  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , sendo que a proporção entre elas depende do pH do meio aquático, com predominância de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  em meios ácido, neutro e básico, respectivamente (CRAWFORD *et al.*, 2013; MANAHAM, 1994). Além disso, a alcalinidade também influencia nas emissões de  $\text{CO}_2$ , sendo que águas alcalinas

possuem elevado pH e também podem alterar a disponibilidade de CO<sub>2</sub> na coluna de água (MANAHAM, 1994).

Em situações excepcionais, condições aeróbias também podem propiciar a formação de CH<sub>4</sub>. Tal situação é conhecida como Paradoxo do Metano (BIŽIĆ; GROSSART; IONESCU, 2020). Esse paradoxo também pode ser explicado pela influência de fatores bióticos e abióticos, além das variáveis físico-químicas da água, hidrológicas e hidráulicas do escoamento. Por exemplo, o CH<sub>4</sub> pode ser originado pela degradação de plástico (ROYER *et al.*, 2018) e matéria orgânica dissolvida quando expostos à radiação solar e luz ultravioleta, respectivamente (XIE *et al.*, 2019) e também por hidratos de metano que se encontram congelados em regiões glaciais (BERCHET *et al.*, 2016; RUPPEL; KESSLER, 2017). O CH<sub>4</sub> também é produzido localmente em micronichos anóxicos eventualmente disponíveis em ambientes saturados com O<sub>2</sub>. Além disso, a ME pode ocorrer por meio de mecanismos alternativos (i.e., desmetilação de metilfosfonatos) que não são afetados pela presença do O<sub>2</sub> (BIŽIĆ; GROSSART; IONESCU, 2020).

A presença de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dissolvidos na coluna de água também está condicionada às suas respectivas concentrações de saturação na água e às atmosféricas. A saturação de gases na água é regida pela difusão e influenciada por variáveis como temperatura e pressão atmosférica (PÖPEL, 1979; VACHON; PRAIRIE; COLE, 2010). Dessa forma, a solubilidade de um gás na água é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce sobre a coluna líquida e, em contrapartida, a solubilidade de um gás em um líquido é inversamente proporcional à temperatura (PÖPEL, 1979). Assim, as concentrações de gases dissolvidos na água, de saturação e atmosféricas, influenciam a transferência de gases na interface ar-água e determinam a direção (i.e., da coluna de água para a atmosfera, ou vice-versa) e a magnitude dessa transferência. Tal magnitude é regida por um coeficiente de velocidade de troca gasosa (K<sub>600</sub>), que representa a taxa de transferência de gases da coluna de água para a atmosfera (HALL; ULSETH, 2020).

Em rios e riachos, as fontes de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> vêm sofrendo alterações oriundas do desbalanceamento das rotas do C em seu ciclo biogeoquímico. Conseqüentemente, tais alterações podem contribuir para estimativas menos acuradas das emissões de ambos os gases (ZHANG *et al.*, 2020). Esse desbalanceamento pode gerar impactos ambientais que afetam os diversos usos múltiplos da água: eutrofização artificial, degradação geral da qualidade da água, perda de biodiversidade, entre outros (COLE *et al.*, 2007; GALLOWAY *et al.*, 2002; GREEN *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2012). Estudos recentes indicam que as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos podem ser intensificadas pelas atividades antrópicas (WALLIN *et al.*, 2018;

WANG *et al.*, 2018). Entre essas atividades, destacam-se: i) agropecuária intensiva, com o uso de pesticidas, agrotóxicos e supressão da vegetação ripária (HERRERO; THORNTON, 2013; MOLINA *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2019; XIAO *et al.*, 2021); ii) construções de barragens e retificação de cursos de água, que podem causar alterações hidrodinâmicas e, dependendo do caso, redução ou aumento da velocidade da água, sedimentação de material em suspensão ou o seu transporte à jusante (GÓMEZ-GENER *et al.*, 2018); e iii) lançamentos de esgoto sanitário (HU *et al.*, 2018).

Em diferentes compartimentos dos rios e riachos, tais como na coluna de água e nas interfaces sedimento-coluna de água e coluna de água-atmosfera, os fatores bióticos e abióticos podem prevalecer um sobre o outro, além da influência das variáveis da água e condições ambientais. Por exemplo, em rios e riachos suecos, pesquisadores concluíram que dois principais fatores foram contribuintes para as emissões de CO<sub>2</sub>, sendo uma possível mudança na distribuição do sistema carbonático e a diminuição na disponibilidade de nutrientes, que ocasionou redução na produção primária líquida (NYDAHL; WALLIN; WEYHENMEYER, 2020). Já em uma compilação de emissões de CO<sub>2</sub> por rios e riachos norte-americanos de pequeno a grande porte (i.e., com vazões entre 0,001 e 19.000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), as emissões variaram entre 72,5 e 257,5 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (HOTCHKISS *et al.*, 2015). Os autores observaram que quanto menor o porte do curso de água, maior foi a RE em relação à PPB e maiores foram as emissões de CO<sub>2</sub> originadas em sua maioria (aproximadamente 78%) por fontes alóctones de C.

Em relação ao CH<sub>4</sub>, emissões por rios e riachos mexicanos variaram entre 1,25 e 1.093,7 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, sendo que tais valores estiveram positivamente correlacionados com o índice de estado trófico e negativamente associados à concentração de OD (MARTINEZ-CRUZ *et al.*, 2017). Wang *et al.* (2018) avaliaram as emissões de CH<sub>4</sub> (que variaram entre 0,08 e 21,32 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) por rios e riachos urbanos na China. Tais emissões foram positivamente correlacionadas com as concentrações de nitrogênio, fósforo, C inorgânico dissolvido, condutividade elétrica e negativamente correlacionadas com OD, pH, velocidade da água e largura do curso de água. Crawford *et al.* (2014), que estudaram as emissões de CO<sub>2</sub> por rios e riachos localizados em Wisconsin e Michigan (EUA), concluíram que as emissões médias desse gás (aproximadamente 490 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) foram oriundas da RE e da ME, sendo que aproximadamente 1,73% dessas emissões foram originadas exclusivamente da ME (CRAWFORD *et al.*, 2014).

Em relação aos fatores abióticos que influenciam as fontes de emissão, Abril *et al.* (2015) avaliaram as emissões de CO<sub>2</sub> (que variaram entre 0,0015 e 0,99 mmol L<sup>-1</sup>) de acordo

com o equilíbrio bicarbonático (i.e., relação entre pH e alcalinidade), em diferentes ambientes aquáticos temperados e tropicais. Os autores concluíram que tal equilíbrio aparentou ser mais relevante do que fatores bióticos, principalmente em ambientes neutros a básicos e com alcalinidade superior a  $1.000 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Por outro lado, Natchimuthu *et al.* (2017), que mensuraram as emissões de  $\text{CO}_2$  (variação entre 3,3 e  $90.300 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) e  $\text{CH}_4$  (entre 0,009 e  $930 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) em rios e riachos na Suécia, sugeriram que elevadas emissões de ambos os gases podem ser oriundas de elevados valores  $K_{600}$  (variação entre 0,2 e  $558,7 \text{ m dia}^{-1}$ ), devido à elevada declividade dos trechos analisados, com cachoeiras e pequenas quedas de água. Além disso, a variabilidade na emissão de  $\text{CO}_2$  foi explicada pela variabilidade de  $K_{600}$ , enquanto que as concentrações de  $\text{CH}_4$  dissolvidos na água explicaram a variabilidade da emissão de  $\text{CH}_4$ .

Recentes estudos têm avançado na investigação das relações entre o uso e ocupação do solo na área de drenagem dos rios e riachos e as respectivas emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . As emissões médias de  $\text{CO}_2$  ( $74 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) e  $\text{CH}_4$  ( $0,04 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) por riachos australianos indicaram que em períodos chuvosos, os valores aumentaram com a cobertura florestal da bacia hidrográfica e reduziram com a agricultura intensiva (ANDREWS *et al.*, 2021). Tal aumento pode estar relacionado ao aporte alóctone de C orgânico oriundo do compartimento terrestre para os cursos de água próximos e assim favoreceu a RE e ME. Já os menores valores das emissões de  $\text{CO}_2$  em períodos chuvosos na bacia hidrográfica com predominância agrícola pode ser originado devido ao aporte alóctone de formas nitrogenadas também oriundas do compartimento terrestre, propiciando um aumento da PPB (ANDREWS *et al.*, 2021).

Em riachos chineses urbanos, cujas emissões médias foram de  $900 \text{ mmol de CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  a  $7 \text{ mmol de CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , Zhang *et al.* (2020) concluíram que o principal fator interveniente nas emissões de  $\text{CO}_2$  foi a temperatura, que acelerou atividades biológicas aeróbias de decomposição de matéria orgânica e, para o  $\text{CH}_4$ , a maior disponibilidade de nutrientes e as condições anóxicas foram decisivas (ZHANG *et al.*, 2020). Em riachos norte-americanos com áreas de drenagem predominantemente urbanas e agrícolas, as emissões médias de ambos os gases (de 0 a  $2.373,4 \text{ mmol de CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  e 0,35 a  $26,2 \text{ mmol de CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) foram maiores em períodos de intensa precipitação, que ocasionaram alagamentos nas planícies de inundação dos cursos de água localizados em tais áreas. Assim, além dos fatores abióticos, também houve contribuições dos fatores bióticos relacionados ao compartimento terrestre, visto que esses últimos fatores propiciam o aporte de elevadas quantidades de compostos orgânicos (e.g., folhas, galhos e troncos de árvores) oriundos desse

compartimento devido à inundação, até os cursos de água próximos (BLACKBURN; STANLEY, 2021).

Além dos fatores bióticos e abióticos, a sazonalidade (e.g., ORTEGA *et al.*, 2019; SMITH; BÖHLKE, 2019; WALLIN *et al.*, 2018) e a variabilidade espacial (e.g., LI *et al.* 2019; ORTEGA *et al.*, 2019; WALLIN *et al.*, 2018) das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> também são abordadas por diversos estudos. Por exemplo, em rios e riachos chineses, emissões de CO<sub>2</sub> variaram entre 50,3 e 217,7 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e apresentaram elevada variabilidade nos ecossistemas lóticos localizados em bacias hidrográficas com áreas superiores a 378 km<sup>2</sup>. Tal variabilidade pode estar associada ao aporte alóctone de C originado do compartimento terrestre para o aquático (LI *et al.*, 2019). Em relação à variabilidade temporal, emissões de CH<sub>4</sub> por rios e riachos norte-americanos foram mais elevadas no outono e verão devido à maior temperatura que favoreceu fatores bióticos (SMITH; BÖHLKE, 2019). A partir da compilação de emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos suecos, Wallin *et al.* (2018) consideraram um gradiente de uso do solo (e.g., florestas alpinas, florestas úmidas e agricultura) e das estações do ano (e.g., primavera, verão, outono e inverno) na análise de seus dados. De acordo com os autores, maiores emissões de ambos os gases ocorreram nos ecossistemas lóticos de menor porte (i.e., 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens), nos quais o uso e ocupação nas respectivas bacias hidrográficas foi composto principalmente por florestas úmidas que propiciaram o aporte de C alóctone nesses ambientes. Além disso, as emissões de CH<sub>4</sub> mensuradas pelos autores apresentaram variabilidade temporal significativa, com maiores valores no verão e outono devido às elevadas temperaturas, o que não foi verificado para o CO<sub>2</sub>.

Até o momento, os estudos sobre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos se concentraram em regiões de maiores latitudes e ainda existe carência de informações em ecossistemas aquáticos lóticos tropicais e subtropicais. Assim, ainda é necessária uma base mais consolidada de estudos sobre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por esses ambientes e em escalas espaciais e temporais adequadas. Além disso, ainda não foi totalmente elucidado o papel de diferentes fatores bióticos e abióticos na regulação de tais emissões, especialmente em ambientes lóticos caracterizados por diferentes condições ambientais. Assim, o presente estudo buscou apresentar contribuições ao entendimento da variabilidade espacial e temporal das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos tropicais, bem como analisar as principais variáveis da água e os fatores bióticos e abióticos possivelmente associados a tais emissões.



## 2.2 Objetivos

O objetivo principal deste capítulo foi avaliar a variabilidade espaço-temporal das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos tropicais caracterizados por diferentes condições ambientais (i.e., de ambientes preservados a impactados pelas atividades antrópicas). Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- i. Estimar as emissões de ambos os gases por tais ecossistemas e também mensurar variáveis físico-químicas da água, além de características físicas e hidrológicas dos cursos de água;
- ii. Verificar a variabilidade espacial e temporal das emissões em relação aos diferentes períodos de coleta (e.g., verão e inverno) e aos graus de degradação da vegetação ripária e de impactos antrópicos no entorno imediato dos cursos de água (e.g., atividade agropecuária ou lançamento de esgoto sanitário tratado);
- iii. Avaliar, preliminarmente, a importância relativa da influência de fatores bióticos e abióticos, bem como de variáveis físico-químicas, sobre as emissões de ambos os gases nos diferentes ambientes aquáticos estudados.

## 2.3 Hipóteses

Baseadas nos objetivos, as seguintes hipóteses foram testadas:

- i. Cursos de água rasos com maiores velocidade, vazão, concentrações de C na água e no sedimento, além de condições ácidas, favorecem as atividades biológicas aeróbias (RE) e a transferência gasosa na interface ar-água, contribuindo para que ocorram emissões de CO<sub>2</sub>. Já os cursos de águas mais profundos, com escoamentos lentos, elevada concentração de C e faixa neutra de pH, podem contribuir para maiores emissões de ambos os gases, principalmente por meio da atividade biológica anaeróbia (possível ME), pois tais condições favorecem a anoxia nesse ambiente;
- ii. Em relação à variabilidade temporal, emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são maiores no verão devido às elevadas temperaturas e radiação solar, que diminuem a solubilidade dos gases na água e podem intensificar a influência de fatores bióticos sobre as emissões. Em relação à heterogeneidade espacial, cursos de água localizados em bacias hidrográficas com uso e ocupação predominantemente agrícola e receptores de esgoto sanitário tratado, apresentam maiores emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, devido ao elevado aporte alóctone C orgânico, inorgânico e outros nutrientes;

iii. Entre os fatores bióticos e abióticos, a RE, o equilíbrio bicarbonático e a difusão são os principais contribuintes para as emissões de CO<sub>2</sub> nos ambientes preservados e turbulentos, devido à esperada heterotrofia do metabolismo aquático e solubilidade dos gases na água. Em contrapartida, a possível ME é relevante para as emissões de CH<sub>4</sub>, principalmente nos ambientes profundos, de baixa turbulência interfacial e com maior interferência antrópica, devido ao elevado aporte de C orgânico no sistema e favorecimento de condições anóxicas e de menor disponibilidade de luz.








## **2.4 Material e métodos**

### *2.4.1 Áreas de estudo e caracterização dos rios e riachos*

O presente estudo foi realizado em sete rios e riachos, seis localizados em São Carlos (SP) e um em Brotas (SP) (Tabela 2.1). Em cada curso de água, foi selecionado um trecho com extensão de 60 a 1.800 m. Os trechos foram escolhidos de acordo com diferentes condições ambientais provenientes das formas de uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica, além dos diferentes aspectos relacionados as características originais da vegetação ripária. Em cada trecho, foram realizadas as seguintes análises: caracterização geral das variáveis físicas e hidrológicas do trecho, bem como das principais variáveis físico-químicas da água; estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por meio do método da câmara flutuante convencional; e avaliação dos fatores bióticos e abióticos que influenciam tais emissões.

No início deste estudo, as campanhas de coleta foram programadas para serem realizadas semestralmente (i.e., estações chuvosas e secas) ao longo de dois anos (i.e., início em março/2019 e término em março/2021), a fim de contemplar as oscilações naturais das condições climáticas das regiões. Entretanto, devido à pandemia global de COVID-19, as coletas de julho/2020 e março/2021 não foram realizadas. Porém, tais coletas foram substituídas pelas realizadas em dezembro/2020 e junho/2021, meses em que houve uma parcial flexibilização e retomada das atividades presenciais. Assim, ao final, este estudo englobou coletas realizadas nos meses de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021.

**Tabela 2.1** - Informações sobre os ecossistemas lóticos estudados, incluindo nome e códigos dos rios e riachos, coordenadas geográficas, extensão do trecho analisado, porcentagem do predomínio do uso e ocupação do solo, características gerais do trecho e fotografia

Rios e riachos - código	Broa - BRO	Espraiado - ESP	Canchim - CAN	Tributário do Mineirinho - TMN	Engenho Velho - EGV	Quilombo - QL B	Monjolinho - MJL
<b>*Coordenadas geográficas</b>	22°11'40,93"S 47°53'55,78"O	21°58'46,75"S 47°52'23,11"O	21°57'54,69"S 47°50'38,02"O	22°00'12,78"S 47°55'40,82"O	21°56'50,92"S 47°51'53,80"O	21°46'32,86"S 47°47'05,30"O	22°02'16,97"S 47°58'36,84"O
<b>**Extensão do trecho</b>	60 m	100 m	100 m	70 m	120 m	350 m	1.800 m
<b>Predomínio do uso e ocupação do solo</b>	Vegetação nativa (100%)	Vegetação nativa (95%)	Vegetação nativa (47%) e pastagens (52%)	Agrícola (70%) e urbano (20%)	Agrícola (56%) e vegetação nativa (36%)	Agrícola (55%) e vegetação nativa (25%)	Urbano (40%) e agrícola (37%)
<b>Características gerais</b>	Vegetação natural, vegetação ripária fechada, substrato natural e trecho a jusante de <i>wetland</i> natural	Vegetação natural, vegetação ripária fechada, curso meândrico e substrato natural	Vegetação natural, mata ciliar fechada, raso e turbulento	Vegetação em recuperação e presença de feições erosiva	Vegetação com sinais de degradação	Vegetação natural e receptor de efluente tratado	Presença de feições erosivas, receptor de efluente tratado e vegetação com sinais de degradação
<b>Foto</b>							

\*As coordenadas correspondem ao ponto mais a jusante de cada trecho analisado.

\*\*Tamanho do trecho analisado, representado pelas seções de montante, jusante e de acordo com o escoamento do curso de água.

Fonte: Autor (2023)

Em cada trecho, a classificação do uso do solo relacionado à bacia hidrográfica foi realizada por meio de um software de geoprocessamento, QGIS 3.12.1 com Grass 7.8.2 (Quantum GIS development team, MA, EUA). Para isso, os limites da bacia hidrográfica foram delineados no software por meio de modelos digitais de elevação. Tais modelos, com resolução espacial de 30 m, foram oriundos da Shuttle Radar Topography Mission (SRTM), disponível online e, gratuitamente, pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY - USGS, 2022). No QGIS, as porcentagens de uso do solo foram determinadas pela classificação supervisionada e conduzidas no *plugin* dzetsaka versão 3.64, que é uma ferramenta de classificação (DZETSAKA, 2022). Para todos os trechos, foram utilizadas imagens de satélite referentes a março/2019 (período em que as coletas foram iniciadas), em cor verdadeira e capturadas pelo satélite Landsat 8, com resolução espacial de 30 m e também disponível gratuitamente online pela USGS (USGS, 2022). As classes de uso consideradas foram: vegetação nativa, agrícola, pastagem e área urbana.

A caracterização dos trechos (Tabela 2.2) foi realizada por meio da mensuração *in situ* das seguintes variáveis: largura média do curso de água (L), profundidade média do curso de água (Y), extensão do trecho (D), densidade da cobertura vegetal pela vegetação ripária (DCV), pressão atmosférica (Patm) e temperatura do ar (Tar). L foi mensurada em, ao mínimo, cinco seções ao longo do trecho. Y foi mensurada em, ao menos, três pontos entre as duas margens nas seções escolhidas para a mensuração de L. O perfil transversal de todos os trechos foi considerado retangular.

Nos cursos de água de menor porte (i.e., trechos BRO, ESP, CAN, TMN e EGV), a velocidade da água (V) e a vazão (Q) foram mensuradas por meio da liberação pulsada de soluto conservativo a montante do trecho e monitoramento da condutividade elétrica da água a jusante (MOORE, 2005; WEBSTER; VALETT, 2007). Nos trechos de maior porte (i.e., QLB e MJL) tais variáveis foram mensuradas por meio de molinete hidrométrico (SANTOS *et al.*, 2001).

**Tabela 2.2** - Metodologias utilizadas na caracterização física e hidrológica dos trechos analisados e na mensuração das variáveis físico-químicas da água nas coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021

Caracterização	Variável	Unidade	Método	Equipamento/Referência
Física	Largura média do curso de água (L)			
	Profundidade média do curso de água (Y)	M	Mensuração direta	Fita métrica
	Extensão do trecho (D)			
	Densidade da cobertura vegetal pela vegetação ripária (DCV)	%	Densímetro	Densímetro esférico côncavo (LEMMON, 1956)
	Pressão atmosférica (Patm)	mmHg	Barometria	<sup>a</sup> Sensor Onset-HOBO
	Temperatura do ar (Tar)	°C	Sensor óptico	<sup>b</sup> Sensor Onset-HOBO
Hidrológica	Velocidade média da água (V)	m s <sup>-1</sup>	Traçador conservativo e molinete hidrométrico	Traçador (MOORE, 2005) e <sup>c</sup> molinete (SANTOS <i>et al.</i> , 2001)
	Vazão instantânea de água (Q)	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>		
Físico-química da água	Temperatura da água (Ta)	°C	Potenciometria	<sup>d</sup> Onset-HOBO® U26-001
	Oxigênio dissolvido (OD)	mg L <sup>-1</sup>	Sensor óptico	
	Turbidez (Tb)	UNT	Nefelometria	
	Potencial hidrogeniônico (pH)	-	Potenciometria	<sup>e</sup> Sonda multiparâmetros
	Condutividade elétrica (CE)	µS cm <sup>-1</sup>	Condutimetria	
	*Carbono total (Ctotal)			
	*Carbono inorgânico (Cinorg)	mg L <sup>-1</sup> e mg g <sup>-1</sup>	Combustão	<sup>f</sup> TOC Shimadzu (APHA, 2017)
*Carbono orgânico (Corg)				

\*Para as formas de carbono, mg L<sup>-1</sup> foi a unidade considerada para o carbono dissolvido na água, enquanto que mg g<sup>-1</sup> foi considerada para o carbono no sedimento.

<sup>a</sup>Modelo Water level 13 ft, Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>b</sup>Modelo pendant temp/light UA-002-08, Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>c</sup>Modelo Newton, Hidromec, RJ, Brasil.

<sup>d</sup>Modelo U26-001 Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>e</sup>Modelo HI 9829, Hanna Inc., RI, EUA.

<sup>f</sup>Modelo TOC-V<sub>CHP</sub>, Shimadzu, Tóquio, Japão.

Fonte: Autor (2023)

As variáveis físico-químicas da água de cada trecho (i.e., potencial hidrogeniônico - pH, condutividade elétrica - CE, oxigênio dissolvido - OD, temperatura da água - Ta e a turbidez - Tb) foram mensuradas *in situ* com sonda multiparâmetros e sensores específicos. Os teores de carbono total (C<sub>total</sub>), carbono inorgânico na água (C<sub>inorg-a</sub>), carbono orgânico na água (C<sub>org-a</sub>), carbono inorgânico no sedimento (C<sub>inorg-s</sub>), carbono orgânico no sedimento (C<sub>org-s</sub>) foram mensurados com equipamentos específicos (Tabela 2.2). Amostras de água e sedimento foram coletadas, acondicionadas adequadamente (i.e., resfriadas e mantidas na ausência de luz), para posteriores análises no Laboratório BIOTACE (Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes), da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (EESC-USP).

No BIOTACE, as amostras de água foram filtradas (membranas de fibra de vidro GF/C), armazenadas em frascos âmbar e refrigeradas. Os sedimentos foram homogeneizados e secos em estufa (Modelo 400/5ND, Nova Ética, SP, Brasil) à 40°C por aproximadamente 24h (TEIXEIRA *et al.*, 2017), a fim de eliminar o excesso de umidade. Para a determinação das formas e frações de C na água e no sedimento, as amostras foram analisadas em um período máximo de 36 h após a coleta, a fim de evitar que as formas e frações de C fossem alteradas ao longo do tempo.

#### 2.4.2 Estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelo método da câmara flutuante convencional

As emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelos trechos dos cursos de água foram estimadas por meio do método da câmara flutuante convencional (CF), ancorada e posicionada abaixo da superfície interfacial ar-água. A CF utilizada (Figura 2.1) foi confeccionada com policloreto de vinila (PVC), possuiu formato cilíndrico e foi projetada em dois tamanhos devido aos diferentes portes dos trechos analisados. As CFs abrangeram uma área superficial de 0,032 a 0,069 m<sup>2</sup> e volumes de 1,9 a 9,1 L, respectivamente. As câmaras confeccionadas possuíam dois orifícios (com 4 e 8 mm de diâmetro) em sua parte externa. Um dos orifícios foi utilizado na aplicação do método CF convencional e o outro foi bloqueado para impedir a entrada, ou saída, dos gases contidos no interior da câmara, sendo este último orifício utilizado na abordagem metodológica proposta no Capítulo 3 dessa tese.

**Figura 2.1** - Fotos e descrição dos componentes da câmara flutuante convencional (CF) confeccionada, bem como da sua utilização nos cursos de água de maior e menor porte para a estimativa das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) pelos trechos estudados nas coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021



1 – Câmara flutuante, com 20 cm de diâmetro interno, e 1,9 L  
 2 – Orifício com 8 mm de diâmetro interno  
 3 – Orifício com 4 mm de diâmetro interno  
 4 – Tubo de poliuretano, com 1,2 m de comprimento e 4 mm de diâmetro externo  
 5 – Torneira de três vias  
 6 – Seringa  
 7 – Agulha  
 8 – Frasco de borossilicato, com volume de 11,5 mL  
 9 – Argolas fixadas na câmara, e usadas para amarrar as cordas

10 – Câmaras flutuantes, com 30 cm de diâmetro interno, e 9,1 L  
 11 – Hastes de alumínio utilizadas para sustentar a câmara  
 12 – Estrutura metálica usada para sustentar a câmara em cursos de água de maior porte  
 13 – Argolas fixadas na estrutura metálica e usadas para amarrar as cordas  
 14 – Hastes metálicas de 1 m de comprimento, e 1 cm de diâmetro, usadas na fixação da câmara em cursos de água de menor porte

Fonte: Autor (2023)

A parte interna da CF teve a função de armazenar as emissões dos gases pelos cursos de água nos trechos estudados. Um tubo de poliuretano de 1,2 m foi acoplado em um dos orifícios da câmara e, na outra extremidade do tubo, foi instalada uma torneira de três vias a fim de realizar as amostragens ao longo do tempo. A CF permaneceu estática na superfície da água de cada trecho dos riachos de pequeno porte e ancorada por cordas em hastes metálicas de sustentação (Figura 2.1). Nos trechos de maior porte, a CF foi acoplada a uma estrutura

quadrada metálica, estática no curso de água e também foi sustentada por cordas. Tal estrutura teve a função de sustentar e proteger a câmara. Em ambos os tipos de sustentações, as cordas possuíram a função de ajustar a posição e altura, de modo que a CF permaneceu a 2 cm abaixo da superfície da água (i.e., na interface ar-água) e no centro do escoamento.

Após o ajuste e posicionamento das CFs, foi iniciada a amostragem dos gases contidos no interior da câmara. A amostragem ocorreu por meio do acoplamento de uma seringa e uma agulha (modelo 20 mL Slip tip, BD, SP, Brasil), previamente lavadas com solução de HCl 10%, na torneira de três vias. Amostras de 20 mL foram coletadas e inseridas em frascos de borossilicato de 11,5 mL, em intervalos de tempo estratégicos (e.g., a cada 2 ou 3 min) ao longo de 30 min. Estes frascos foram previamente evacuados por meio de uma bomba de vácuo de dois estágios (modelo E12, Symbol, SP, Brasil) e vedados com septos de borracha clorobutílica. Ao final das amostragens, cada frasco possuiu pressão relativa interna de 113,5 kPa, sendo essa pressão mensurada por meio de um manômetro digital (modelo DPI 705, Druck LTD, Groby, Reino Unido) com certificado de calibração emitido pelo fabricante.

Em parceria com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA - Pecuária Sudeste), as concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos frascos foram quantificadas por meio de cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (modelo Greenhouse GC-2014, Shimadzu, Tóquio, Japão) com detectores por captura de elétrons (ECD) e ionização de chama (FID), bem como autoamostrador (Modelo AOC-5000, CombiPal, Suíça). Este cromatógrafo foi previamente calibrado com padrões de concentrações conhecidas de ambos os gases (padrões PRAXAIR certificados de acordo com a RBC-INMETRO nº M-40370/12, cujas concentrações foram 250; 751; 1.250; 1.746 e 2.254 ppm molar de CO<sub>2</sub> e 0,50; 2,08; 3,50; 5,18 e 6,73 ppm molar de CH<sub>4</sub>). A curva de calibração utilizada apresentou coeficiente de determinação igual a 0,99. As condições cromatográficas foram: temperatura das colunas e das duas válvulas de quatro vias iguais a 80°C; temperatura do injetor de amostras igual a 100°C; e temperatura do FID igual a 250°C. As vazões do gás de arraste (nitrogênio ultrapuro, N<sub>2</sub> up 5.0) foram 24,6 mL min<sup>-1</sup> nas colunas e 0,5 mL min<sup>-1</sup> na purga da seringa (Modelo 1002LTN, Hamilton, Romênia) do autoamostrador. As colunas utilizadas foram: 1 m (HayeSep T); 4 m (H-D 80/100); duas colunas de 1,5 m (P-N); e uma coluna 0,5 m (S-Q).

A estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi realizada de acordo com a lei do gás ideal (i.e., lei válida para gases submetidos à pressões de até 1,013 MPa, BROWN *et al.*, 2005). Três etapas foram consideradas: 1ª) obtenção do coeficiente angular por meio de ajuste linear entre as frações molares do gás fornecidas pelo cromatógrafo e o tempo de coleta dos gases; 2ª) cálculo do número de mols totais existentes no interior da câmara por meio da lei do gás



ideal; e 3<sup>a</sup>) estimativa da emissão (Equação 2.1) por meio da relação entre os passos anteriores e a área abrangida pela câmara.

$$E_{gás} = \frac{\left(\frac{dX_{gás}}{dt}\right)\left(\frac{PatmV_c}{RTar}\right)}{A} \quad (2.1)$$

Em que,  $E_{gás}$  é a emissão do gás de interesse, expresso em fluxo ( $\text{mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ),  $dX_{gás} dt^{-1}$  é a taxa de fração molar ( $\text{mol mol}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ),  $Patm$  é a pressão atmosférica absoluta do local onde foram realizadas as coletas (Pa),  $V_c$  é o volume útil (i.e., volume total – volume ocupado pela água) do interior da CF ( $\text{m}^3$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $Tar$  é temperatura do ar no momento da amostragem (K) e  $A$  é a área superficial abrangida pela câmara ( $\text{m}^2$ ).

#### 2.4.3 Análise dos fatores bióticos e abióticos que influenciam as emissões de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$

A estimativa da atividade biológica aeróbia, aqui representada pela PPB e RE, foi realizada a partir da mensuração das alterações das concentrações de OD na água e da radiação solar fotossinteticamente ativa (RFA) nos diferentes trechos estudados ao longo do tempo. Foi utilizado o método da estação única e as variáveis OD, Ta, RFA e Patm, foram obtidas por meio de sensores (Tabela 2.3). Os sensores, com capacidade de armazenamento dos dados, foram previamente calibrados de acordo com as especificações dos fabricantes e instalados nos trechos para a mensuração dessas variáveis em intervalos de 10 min. Este procedimento foi realizado, em todas as coletas e trechos, por um período mínimo de 24 h. As taxas metabólicas foram calculadas segundo o *script* do modelo bayesiano v. 2.3 (BASE - *BAyesian Single-station Estimation*), descrito por Grace *et al.* (2015), com auxílio do *software RStudio* (RStudio, PBC, Boston, EUA). Os dados para a entrada no modelo foram organizados em tabelas (Tabela 2.3), que foram convertidas para o formato *.csv*, em períodos de 24 h para cada trecho.

O BASE utilizou um modelo de “regressão diurna”, desenvolvido por Kosinski (1984), para o cálculo das taxas de PPB e RE. Esse modelo foi empregado a partir da concentração de OD e do coeficiente de reaeração (Equação 2.2). O modelo utilizou 20.000 iterações e a constante de correção para a temperatura padrão de 20°C (Equação de Van't Hoff-Arrhenius) foi igual a 1,07177.

**Tabela 2.3** - Variáveis de entrada que foram utilizadas pelo modelo BASE (*BAyesian Single-station Estimation*) na estimativa da produção primária bruta (PPB) e respiração ecossistêmica (RE) pelos trechos estudados nas coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021

Variáveis	Unidade	Sensores
Data e horário local	aaaa-mm-dd hh:mm:ss	-
Concentração de oxigênio dissolvido	mg L <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> Sensor Onset-HOBO
Temperatura da água	°C	
Radiação solar fotossinteticamente ativa	μmol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	<sup>b</sup> Sensor Onset-HOBO
Pressão atmosférica absoluta local	bar	<sup>c</sup> Sensor Onset-HOBO
Salinidade	ppm	*
Coefficiente de reaeração	dia <sup>-1</sup>	**

- Não foram utilizados sensores.

\*O efeito da salinidade foi desconsiderado, visto que são ambientes de água doce.

\*\*O coeficiente de reaeração foi estimado pelo próprio modelo, conseqüentemente não foi necessária uma estimativa prévia de tal coeficiente.

<sup>a</sup>Modelo U26-001 Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>b</sup>Modelo pendant temp/light UA-002-08, Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>c</sup>Modelo Water level 13 ft, Onset-HOBO, MS, EUA.

Fonte: Autor (2023)

$$\frac{dOD}{dt} = PPB - RE + K_{OD} (C_{ODsat} - C) \quad (2.2)$$

Em que,  $dOD dt^{-1}$  é a variação da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo (mg OD L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>),  $PPB$  é a produção primária bruta (mg OD L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>),  $RE$  é a respiração ecossistêmica (mg OD L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>),  $K_{OD}$  é o coeficiente de reaeração (dia<sup>-1</sup>),  $C_{ODsat}$  é a concentração de saturação de OD (mg L<sup>-1</sup>) na água e  $C$  a concentração de OD dissolvido na água (mg L<sup>-1</sup>). O limite de detecção para as taxas de PPB e RE assumido foi de 0,1 mg OD L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>. As taxas metabólicas aeróbicas fornecidas pelo modelo foram convertidas para g OD m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> por meio da relação com a profundidade de cada trecho.

Na estimativa da velocidade de troca gasosa para o CO<sub>2</sub> (K<sub>600</sub>-CO<sub>2</sub>) e CH<sub>4</sub> (K<sub>600</sub>-CH<sub>4</sub>), foi verificada a influência das variáveis da água no equilíbrio bicarbonático, que corresponde nas frações de CO<sub>2</sub> e seus respectivos produtos de dissociação ácida na água (i.e., bicarbonato - HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e o carbonato - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) em equilíbrio com a atmosfera (Equações de equilíbrio 2.3, 2.4 e 2.5).



As dissociações ácidas para as Equações 2.4 e 2.5 são  $pK_{a1} = 6,35$  e  $pK_{a2} = 10,33$ , respectivamente (MANAHAM, 1994).

Para a estimativa do  $K_{600}$ , foi utilizada a lei de Fick que corresponde à difusão molecular e/ou turbulenta (Equação 2.6). Assim, por meio dos valores de emissão e concentrações dissolvidas e de saturação de ambos os gases na água, foi possível estimar a velocidade de troca gasosa para cada trecho e coleta.

$$K_{gás} = \frac{E_{gás}}{(C_{gás\,sat} - C_{gás\,diss})} \quad (2.6)$$

Em que,  $K_{gás}$  é a velocidade de troca gasosa do gás de interesse ( $m \, dia^{-1}$ ),  $E_{gás}$  é a emissão do gás de interesse ( $mol \, m^{-2} \, dia^{-1}$ ),  $C_{gás\,sat}$  é a concentração de saturação do gás na água, em equilíbrio com a atmosfera ( $mol \, m^{-3}$ ) e  $C_{gás\,diss}$  é a concentração observada de gás dissolvido na água ( $mol \, m^{-3}$ ). Ambas as concentrações se encontram descritas no Capítulo 3.

Os  $K_{gás}$  obtidos foram corrigidos para a temperatura padrão de 20°C (Equações 2.7 e 2.8, RAYMOND *et al.*, 2012) e padronizados para o número de Schmidt 600 (Equação 2.9, RAYMOND *et al.*, 2012) a fim de realizar comparações com coeficientes de outros locais.

$$Sch_{CO_2} = 1911 - 118,11Ta + 3,453Ta^2 - 0,0413Ta^3 \quad (2.7)$$

$$Sch_{CH_4} = 1898 - 114,28Ta + 3,29Ta^2 - 0,0391Ta^3 \quad (2.8)$$

$$K_{600 \, gás} = K_{gás} \left( \frac{600}{Sch_{gás}} \right)^{-0,5} \quad (2.9)$$

Em que,  $Sch_{CO_2}$  e  $Sch_{CH_4}$  são os números de Schmidt (-) para o  $CO_2$  e  $CH_4$ , respectivamente,  $Ta$  é a temperatura da água (°C),  $K_{600 \, gás}$  é o coeficiente de velocidade de troca gasosa ( $m \, dia^{-1}$ ) padronizado para o número de Schmidt 600 para o gás de interesse e  $Sch_{gás}$  é o número de Schmidt obtido para o gás de interesse (-).

#### 2.4.4 Análises estatísticas

Após compilação dos dados e verificada a não normalidade dos mesmos por meio do teste de *Shapiro-Wilk*, a análise não paramétrica de *Kruskal-Wallis* foi aplicada. O teste de *Kruskal-Wallis* objetivou verificar se os dados obtidos diferiram espacialmente (i.e., diferentes trechos) e temporalmente (i.e., diferentes campanhas de coleta).

Após tais análises, técnicas de logaritimização foram aplicadas [i.e.,  $\ln(dado+1)$ ] a fim de atingir uma distribuição normal e, conseqüentemente, foi utilizada estatística paramétrica. Foi aplicada a análise dos componentes principais (PCA), que consistiu em

transformar o conjunto de dados (i.e., variáveis físicas e hidrológicas do trecho, físico-químicas da água, fatores bióticos, abióticos e as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) em um conjunto menor de variáveis estatísticas, denominadas componentes, com a perda mínima de informação. Na análise de PCA, devido às diferentes unidades dos dados obtidos, o software estatístico utilizou uma matriz de correlação em sua rotina de análise. Por fim, dois componentes principais foram selecionados na PCA confeccionada. Tais componentes objetivaram avaliar a influência das variáveis da água, bem como dos fatores bióticos e abióticos sobre tais emissões. Todas as análises estatísticas foram realizadas com auxílio do software Statistica (Versão 10, StatiSoft Inc., Tulsa/Oklahoma, EUA).

## 2.5 Resultados

### 2.5.1 Caracterização física e hidrológica dos trechos e das variáveis físico-químicas da água

Os resultados detalhados estão disponíveis no Apêndice 2.1. Y variou entre 0,05 (trechos CAN e TMN) e 1,45 m (QLB). TMN foi considerado o trecho mais raso, com valores que variaram entre 5 e 8 cm. Os trechos QLB e MJL, considerados de maior porte e receptores de esgoto tratado, possuíam as maiores L (medianas de 9,2 e 11,9 m, respectivamente). MJL apresentou a menor DCV (mediana de 5% de sombreamento), EGV e QLB possuíam cobertura intermediária (mediana entre 50 e 58%) e as mais densas foram apresentadas por BRO, ESP, CAN e TMN (medianas maiores que 84%).

As pressões atmosféricas nos pontos de amostragens foram consideradas constantes ao longo das coletas. Entre os trechos analisados, Patm variou de 682,83 (CAN) a 710,25 mmHg (QLB). ESP apresentou a menor temperatura do ar (12,59°C), na coleta realizada no inverno (jul/19), enquanto que o ar esteve mais quente em MJL (máxima de 30,56°C) em coleta realizada no verão (dez/20). Os extremos de V foram observados no MJL (0,87 m s<sup>-1</sup>) e no BRO (0,01 m s<sup>-1</sup>). As maiores Q foram observadas em QLB e MJL, com medianas de 3,69 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> e 2,42 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente. Nos trechos de menor porte, Q variou entre 0,003 e 0,046 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> em CAN e BRO, respectivamente. Além disso, Q e V também estiveram associadas às condições climáticas, com maiores valores no verão e menores no inverno.

Em relação à caracterização físico-química da água, a menor Ta foi registrada em ESP (14,97°C) em jul/19. A maior Ta (25,73°C) foi registrada em MJL na coleta de dez/20. Além disso, esse mesmo trecho apresentou a menor concentração de OD (4,58 mg L<sup>-1</sup>). A maior concentração de OD foi em TMN (8,8 mg L<sup>-1</sup> em jul/19). Esse mesmo trecho apresentou

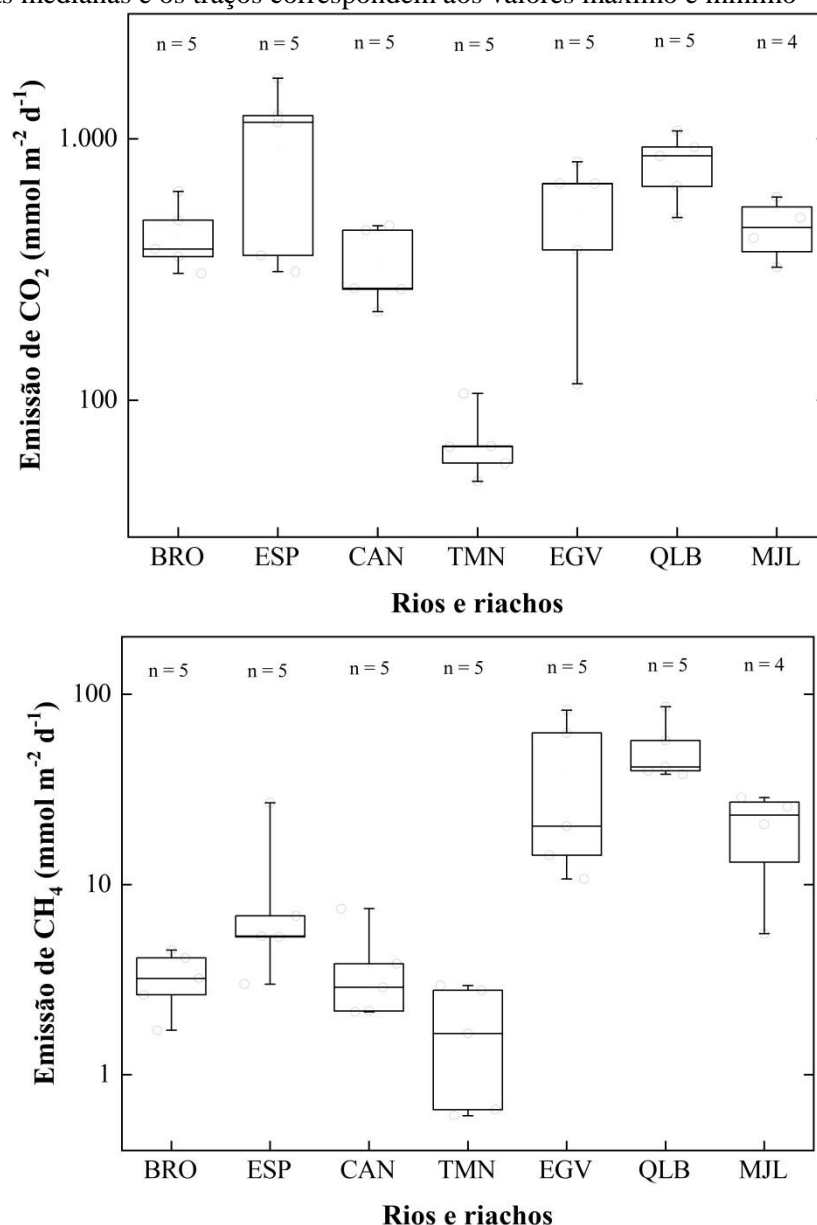
elevados valores de Tb (variação entre 8,60 e 152 UNT). Por outro lado, BRO apresentou menor Tb, com variação entre 0,10 e 29,70 UNT. Em todos os trechos, o pH refletiu meios ácidos a básicos: BRO apresentou águas mais ácidas (mediana de 3,55) e MJL neutras (mediana de 7,09).

A CE foi maior em MJL ( $281,00 \mu\text{S cm}^{-1}$  em dez/20) e menor em BRO ( $2,50 \mu\text{S cm}^{-1}$  em jul/19) (Apêndice 2.1). Fato similar ocorreu com as formas de C na água, que indicaram maiores teores das formas orgânica ( $14,54 \text{ mg L}^{-1}$ ) e inorgânica ( $16,62 \text{ mg L}^{-1}$ ) no MJL em dez/20. Os valores mínimos das formas de C na água foram de  $0,81 \text{ mg L}^{-1}$  (EGV, Corg, jul/19) e  $0,22 \text{ mg L}^{-1}$  (BRO, Cinorg, jun/21). As concentrações de Corg-s variaram entre  $0,28$  (TMN em dez/20) e  $48,53 \text{ g g}^{-1}$  (BRO em fev/20). O trecho ESP apresentou a maior variação nos teores de Cinorg-s (entre  $0,003$  e  $0,14 \text{ g g}^{-1}$ ).

### 2.5.2 Emissões de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$ pelos rios e riachos estudados

As emissões de ambos os gases apresentaram variabilidade espacial significativa ( $p = 0,0026$  para o  $\text{CO}_2$  e  $p = 0,004$  para o  $\text{CH}_4$ ). Nos trechos TMN e ESP, as emissões de  $\text{CO}_2$  variaram entre  $49,05$  (mar/19) e  $1.701 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (jul/19), respectivamente (Figura 2.2, Apêndice 2.2). ESP apresentou a maior variabilidade de emissões desse gás (entre  $310,74$  e  $1.701 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) e TMN a menor (entre  $49,05$  e  $106,17 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ). Além disso, considerando todos os trechos analisados, a emissão mediana de  $\text{CO}_2$  foi de  $432,39 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , o que corresponde a 80 vezes mais que a emissão mediana de  $\text{CH}_4$  pelos mesmos trechos ( $5,37 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ). As emissões de  $\text{CH}_4$  variaram entre  $0,61$  (TMN em jul/19) e  $85,89 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (QLB em mar/19) (Figura 2.2, Apêndice 2.2). EGV, QLB e MJL apresentaram a maior mediana de emissões (mediana desses trechos de  $28,61 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) em relação aos demais trechos (mediana de  $2,97 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ). Não houve variabilidade temporal significativa ( $p = 0,32$  para o  $\text{CO}_2$  e  $p = 0,95$  para o  $\text{CH}_4$ ) para as emissões de ambos os gases nos períodos de coleta. Entretanto, QLB apresentou maiores valores de emissões de  $\text{CO}_2$  no verão (mediana de  $930,31 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) e menores no inverno (mediana de  $578,165 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ). Para o  $\text{CH}_4$ , TMN apresentou medianas máxima ( $2,79 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) e mínima ( $0,64 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) também no verão e inverno, respectivamente.

**Figura 2.2** - Emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) por rios e riachos estudados, referente às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e jun/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espreado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho. n é o número de dados. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais correspondem às medianas e os traços correspondem aos valores máximo e mínimo



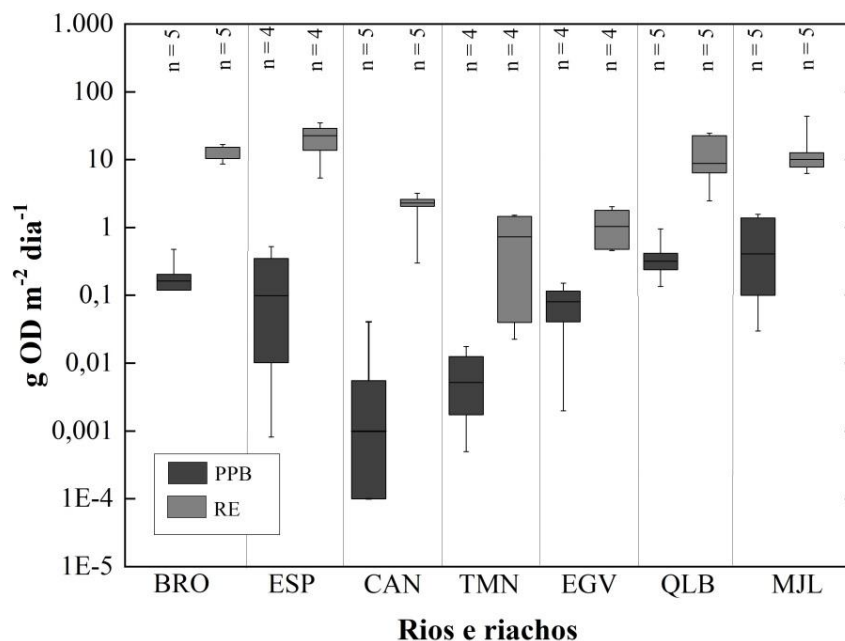
Fonte: Autor (2023)

### 2.5.3 Influência de fatores bióticos e abióticos relacionados às emissões de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$ pelos rios e riachos estudados

As taxas de PPB variaram entre  $<0,0001$  e  $1,57 \text{ g OD m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (Figura 2.3, Apêndice 2.3), com a maior mediana nos trechos MJL ( $0,41 \text{ g OD m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) e QLB ( $0,32 \text{ g OD m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ )

<sup>1</sup>), que são receptores de esgoto sanitário, em comparação aos demais trechos com condições agropecuárias e preservadas. As taxas de RE oscilaram entre 0,022 (TMN em jun/21) e 44,17 g OD m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (MJL em dez/20). Considerando-se todas as coletas, as medianas de RE foram maiores em BRO e ESP (10,50 e 22,76 g OD m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, respectivamente) e menores em TMN e EGV (0,73 e 1,04 g OD m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, respectivamente). Todos os trechos apresentaram condições heterotróficas (i.e., RE excedeu a PPB), sendo que em BRO e ESP tais condições foram mais estritas em relação aos demais trechos.

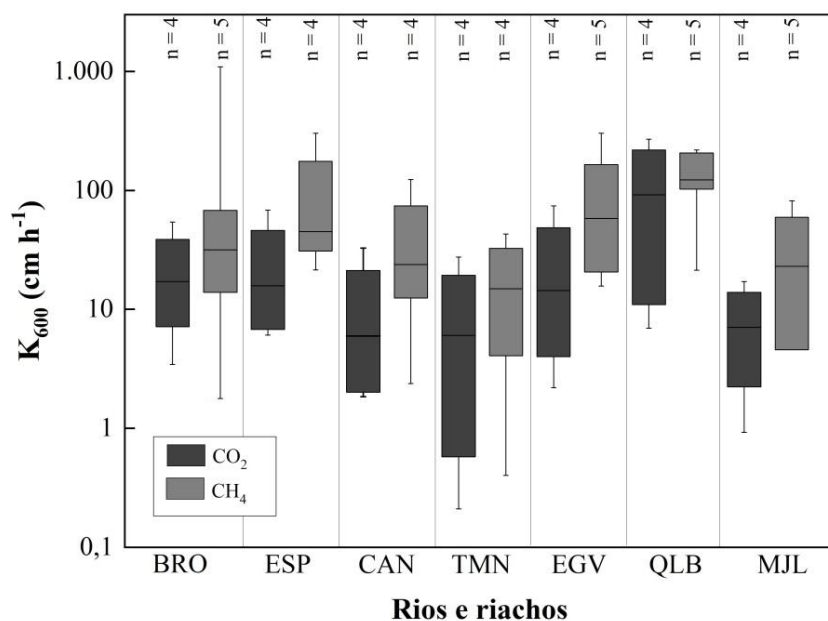
**Figura 2.3** - Valores de produção primária bruta (PPB) e respiração ecossistêmica (RE) nos trechos dos rios e riachos estudados, referente às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e janeiro/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espraiado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho. n é o número de dados. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais correspondem às medianas e os traços correspondem aos valores máximo e mínimo



Fonte: Autor (2023)

Os coeficientes  $K_{600}$  para o  $\text{CO}_2$  variaram entre 0,21 (TMN em jun/21) e 269,88 cm h<sup>-1</sup> (QLB em fev/20), com as menores medianas observadas em CAN, TMN e MJL (6,01; 6,05; e 7,08 cm h<sup>-1</sup>, respectivamente). Tais coeficientes apresentaram valores maiores para o  $\text{CH}_4$  em relação ao  $\text{CO}_2$  (Figura 2.4, Apêndice 2.3). Para o  $\text{CH}_4$ ,  $K_{600}$  variou de 0,40 (TMN em jun/21) a 303,02 cm h<sup>-1</sup> (EGV em mar/19) e tais coeficientes foram até 88 vezes maiores em relação aos  $K_{600}$  para o  $\text{CO}_2$ . Além disso, considerando todas as coletas, QLB apresentou as maiores medianas de  $K_{600}$  para ambos os gases (medianas de 91,79 cm h<sup>-1</sup> para o  $\text{CO}_2$  e 122,83 cm h<sup>-1</sup> para o  $\text{CH}_4$ ).

**Figura 2.4** - Coeficientes de velocidade de troca gasosa ( $K_{600}$ ) relacionados às emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) pelos rios e riachos estudados, referente às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espreado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho. n é o número de dados.



Fonte: Autor (2023)

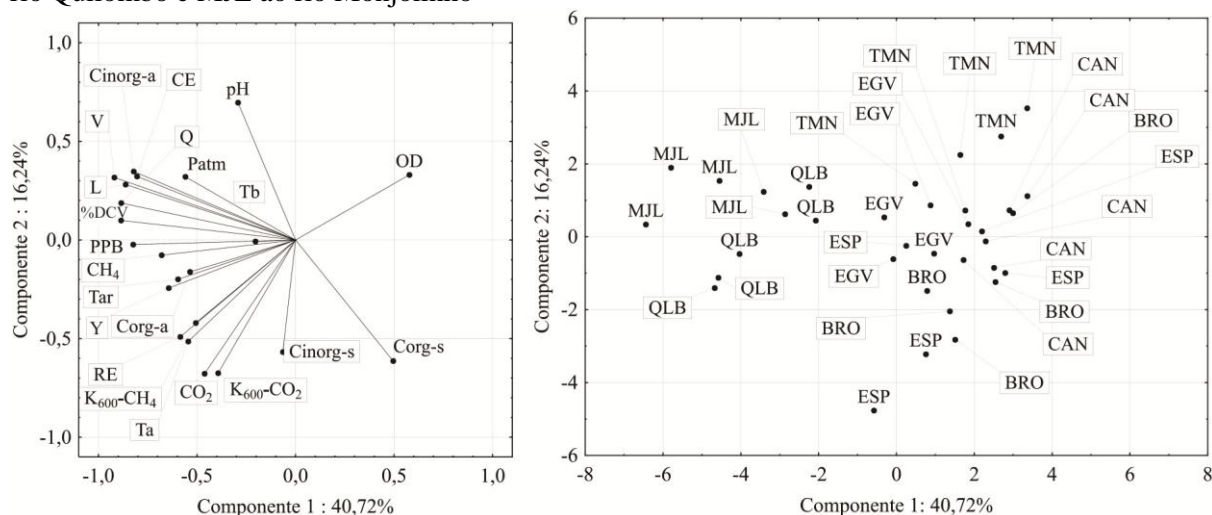
Na análise de PCA (Figura 2.5, Apêndice 2.3), 56,96% da variância foram explicados ao se considerar dois componentes principais (40,72% para o componente 1 e 16,24% para o 2). Mais de 70% (*score* superior a 0,7) de variabilidade negativa do componente 1 esteve associada às variáveis L, %DCV, V, Q, CE, Cinorg-a e PPB. Para o componente 2, o pH foi a variável melhor associada a esse componente (*score* igual a 0,7), seguida de Ta, Corg-s, Cinorg-s,  $K_{600}\text{-CO}_2$  e as emissões de  $\text{CO}_2$ , (*scores* superiores a 0,5). Além disso, na PCA elaborada, as emissões de  $\text{CO}_2$  estiveram localizadas no mesmo quadrante que os  $K_{600}$  desse gás, enquanto que as emissões  $\text{CH}_4$  estiveram localizadas no mesmo quadrante da PPB.

Na distribuição espacial dos casos válidos da análise de PCA, BRO, ESP, CAN e TMN estiveram mais associados ao componente 2. Isso indicou que tais trechos podem ser representados pela variabilidade das variáveis desse quadrante. Assim, maiores valores para as variáveis pH, Ta, Corg-s, Cinorg-s,  $K_{600}\text{-CO}_2$  além das emissões de  $\text{CO}_2$  (i.e., que melhor representaram esse componente) podem estar associadas a esses riachos. Por outro lado, os trechos QLB e MJL estiveram mais associados ao componente 1. Isso indicou que tais trechos podem ser representados pela variabilidades das variáveis desse quadrante, em especial L, %DCV, V, Q, CE, Cinorg-a e PPB. Em relação ao componente 2, TMN e MJL apresentaram



associação positiva com o pH e negativa com as emissões de CO<sub>2</sub> e K<sub>600</sub>-CO<sub>2</sub>, indicando maiores e menores valores desses variáveis para ambos os trechos, respectivamente.

**Figura 2.5** - Diagrama de análise de componentes principais, contendo os *scores* e o grupo de casos válidos, conduzida a partir das variáveis da água, emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) pelos rios e riachos estudados, referente às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espraiado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho



**Notação:** L é a largura média do trecho, Y é a profundidade média do trecho, %DCV é a proporção aberta da densidade da cobertura pela vegetação riparia, Tar é temperatura do ar. V é a velocidade da água, Q é a vazão, pH é o potencial hidrogeniônico, CE é a condutividade elétrica, OD é a concentração de oxigênio dissolvido na água, Ta é a temperatura da água, Tb é a turbidez da água, Cinorg-a é a concentração de carbono inorgânico na água, Corg-a é a concentração de carbono orgânico na água, Cinorg-s é a concentração de carbono inorgânico no sedimento, Corg-s é a concentração de carbono orgânico no sedimento, K<sub>600</sub>-CO<sub>2</sub> é velocidade de troca gasosa do CO<sub>2</sub> para o trecho, K<sub>600</sub>-CH<sub>4</sub> é a velocidade de troca gasosa do CH<sub>4</sub> para o trecho, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são, respectivamente, as emissões de dióxido de carbono e metano pelos rios e riachos.

Fonte: Autor (2023)

## 2.6 Discussão

O trecho avaliado no riacho TMN apresentou as menores emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (Figura 2.2). Esse trecho foi considerado de menor porte, devido principalmente aos valores de profundidade (mediana igual a 0,06 m) e velocidade da água (mediana igual a 0,1 m s<sup>-1</sup>) em relação aos demais trechos (mediana do conjunto dos demais igual a 0,37 m e 0,1 m s<sup>-1</sup>, respectivamente). De acordo com vários estudos, equações empíricas utilizadas na estimativa de K<sub>600</sub> geralmente incluem a razão V/Y em sua composição (KOKIC *et al.*, 2018; NATCHIMUTHU *et al.*, 2016, 2017; RAWITCH; MACPHERSON; BROOKFIELD, 2021 VACHON; PRAIRIE; COLE, 2010). Assim, se um curso de água possuir elevados valores de V e menores Y, K<sub>600</sub> tenderá a ser elevado. Ambientes lóticos rasos e com maiores velocidades da água geralmente apresentam elevados valores de K<sub>600</sub> devido à facilidade de

interação das moléculas de água com a interface ar-água. Dessa forma, ocorre um aumento da área superficial em contato com o ar favorecendo a troca gasosa na interface ar-água (HALL; ULSETH, 2020; NATCHIMUTHU *et al.*, 2017). Nesse estudo, TMN apresentou o menor valor de  $K_{600}$  para as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  em relação aos demais trechos. Tal fato pode ser atribuído a menores valores de  $V$ , que contribuíram para menores emissões. Similarmente, Natchimuthu *et al.* (2017) verificaram que as principais variáveis preditoras de  $K_{600}$  em ambientes aquáticos, utilizadas no modelo de regressão para predição de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  (com  $R^2 = 0,92$ ), foram a  $V$  e a declividade do trecho. Ambas as variáveis exerceram uma influência positiva sobre as emissões de ambos os gases.

Ainda no trecho TMN, os teores de C orgânico na água (mediana de  $2,30 \text{ mg L}^{-1}$ ) e no sedimento (mediana de  $2,71 \text{ g g}^{-1}$ ) foram aproximadamente 1,2 (água) e 3 (sedimento) vezes menores em relação as mesmas variáveis dos demais trechos. Essa menor disponibilidade de C pode gerar menor influência de fatores bióticos e abióticos sobre as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  (CARTER; DELVECCHIA; BERNHARDT, 2022; COTOVICZ *et al.*, 2020; MALYAN *et al.*, 2022). Por exemplo, em função de uma menor influência da RE sobre as emissões de  $\text{CO}_2$ . Carter, Delvecchia e Bernhardt (2022) concluíram que a heterotrofia do ecossistema aquático (i.e.  $\text{RE} > \text{PPB}$ ) foi o principal fator interveniente nas emissões em riachos norte-americanos. Ainda de acordo com os autores, tal heterotrofia foi tão acentuada que além da evasão para a atmosfera, parte do  $\text{CO}_2$  produzido também ficou dissolvido na coluna de água, tornando o ambiente aquático supersaturado. Os autores atribuíram essa supersaturação à baixa troca gasosa na interface ar-água, devido a esses ambientes apresentarem elevada  $Y$  e baixa  $V$ .

As emissões de  $\text{CO}_2$  pelos trechos com condições ambientais preservadas (BRO, ESP e CAN) apresentaram heterogeneidade espacial em relação aos trechos impactados por esgoto tratado (QLB e MJL). Assim, tais condições também podem estar associadas a heterotrofia do metabolismo aquático, especialmente nos riachos preservados de menor porte, assim como já observado por outros autores (MWANAKE *et al.*, 2022; PEARCE; DYCZKO; XENOPOULOS, 2022). Nos trechos QLB e MJL, as elevadas concentrações de Corg-a e Cinorg-a (mediana dos dois trechos igual a  $5,17 \text{ mg L}^{-1}$  para o Corg e  $7,34 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cinorg) propiciaram condições heterotróficas mais acentuadas em relação aos demais trechos (mediana do conjunto igual a  $2,02$  e  $1,23 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente). Tais condições também estiveram presentes nos ambientes aquáticos de maior porte e, aliadas a elevadas velocidades, maiores foram as emissões de  $\text{CO}_2$ .

De acordo com Carter, Delvecchia e Bernhardt (2022), o metabolismo anaeróbico (i.e., ME) está frequentemente associado às emissões de  $\text{CH}_4$ . A ME pode aumentar

proporcionalmente à respiração aeróbia, permitindo que as emissões de CO<sub>2</sub> atuem como preditoras das emissões de CH<sub>4</sub> (conforme também evidenciado no Capítulo 1 dessa tese). Essa relação pode surgir por meio de dois mecanismos distintos, mas não mutuamente exclusivos. No primeiro, a respiração aeróbia pode consumir o OD e levar à sua depleção, favorecendo a ocorrência da ME. Por outro lado, menores taxas de respiração aeróbia podem estar associadas a elevadas concentrações de OD remanescentes na água e, conseqüentemente, podem facilitar a oxidação do CH<sub>4</sub> (STANLEY *et al.*, 2016). Um segundo mecanismo é que tanto a respiração aeróbia quanto a ME são estimuladas com o elevado aporte de matéria orgânica alóctone (ROBERTS; MULHOLLAND; HILL, 2007). Assim, na presente pesquisa, o C orgânico alóctone pode ter contribuído para as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos trechos considerados preservados, devido provavelmente à maior cobertura por vegetação ripária e à entrada de folhas e galhos. No caso dos rios QLB e MJL, as maiores emissões de ambos os gases também estiveram associadas ao C orgânico alóctone, mas possivelmente proveniente do esgoto tratado lançado nos trechos estudados.

A variabilidade temporal das emissões não foi estatisticamente significativa, provavelmente devido a todos os trechos estarem sob condições climáticas regionais semelhantes. Além disso, estudos recentes (e.g., COTOVICZ *et al.*, 2020; MALYAN *et al.*, 2022) indicaram que em ambientes aquáticos localizados em maiores latitudes, geralmente ocorre a influência temperatura sobre os fatores bióticos e abióticos que regem as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Entre os fatores bióticos, menores Ta podem retardar, ou inibir, possíveis processos metabólicos desempenhados por microrganismos aeróbios e anaeróbios. Entretanto, também em menores Ta, fatores abióticos podem ser intensificados, tais como o aumento da solubilidade de gases na água (especialmente CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e, conseqüentemente, a redução do valor de K<sub>600</sub>, uma vez que a água tende a aumentar suas concentrações de gases dissolvidos evitando a evasão para a atmosfera (COLT, 2012; HALL; ULSETH, 2020). No caso dos riachos tropicais estudados na presente tese, a variação de Ta provavelmente não foi tão acentuada a fim de interferir significativamente nas emissões.

Patm e Tar também podem ter contribuído para a variação temporal não significativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Em locais de maiores Patm, maior tende a ser a difusão de gases na coluna de água, devido à força gravitacional que a coluna gasosa exerce na interface ar-água. Além disso, a maior variação da Tar foi de 12,15°C (ESP) e a menor foi de 5,85°C (EGV). Isso indicou que, embora a temperatura (do ar e água) afete a solubilidade de gases, as condições climáticas dos trechos estudados exerceu menor influência sobre as emissões de

ambos os gases, o que também podem ter contribuído para a variabilidade temporal não significativa.

A heterogeneidade espacial das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelos trechos com diferentes condições ambientais foi significativa, o que indicou que tais condições provavelmente influenciaram fatores bióticos e abióticos relacionados as emissões de ambos os gases. Tal influência pareceu ocorrer tanto em escala de bacia hidrográfica, quanto em escala de vegetação ripária. A partir da PCA (Figura 2.5, Apêndice 2.3) e de acordo com a heterogeneidade espacial das emissões, houve um agrupamento dos casos em relação aos componentes principais 1 e 2. Dessa forma, MJL e QLB apresentaram diferença espacial significativa em relação aos demais trechos. Isso ocorreu provavelmente devido ao porte desses trechos e das condições ambientais resultantes de ação antrópica a qual eles estão submetidos.

A partir da análise da PCA, 56,96% da variância dos dados foi explicada por dois componentes principais (Figura 2.5, Apêndice 2.3). o CP1 (responsável por 40,72% da explicação da variância) foi associado a variáveis da água, enquanto que o CP2 (16,24%), além de variáveis da água, também englobou um fator biótico (i.e., PPB). Ao comparar a análise de PCA desse estudo com PCAs obtidas em outros estudos ao redor do mundo (Tabela 2.4) e que também estimaram as emissões de CO<sub>2</sub> e/ou CH<sub>4</sub> por ambientes lóticos, foi corroborada a importância de variáveis relacionados à disponibilidade de compostos orgânicos (i.e., C orgânico, matéria orgânica) e ao porte do corpo hídrico (i.e., vazão).

Em caso de possíveis cenários de mudanças climáticas, a temperatura do planeta tenderá a aumentar. Nesse sentido, esse aumento de temperatura também poderá contribuir para a intensificação da atividade biológica, especialmente as desempenhadas por microrganismos aeróbios no ambiente aquático (MALYAN *et al.*, 2022). A elevada disponibilidade de compostos orgânicos na água pode contribuir para elevadas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para a atmosfera, devido principalmente a RE e a possível ME necessárias para assimilação desses compostos, respectivamente. Além disso, as atividades biológicas desempenhadas pelas bactérias que oxidam CH<sub>4</sub> também podem ser intensificadas, resultando em maiores emissões de CO<sub>2</sub> como subproduto dessa oxidação (HAO *et al.*, 2021). Na possível ME, as arqueas metanogênicas necessitam de faixas estritas de temperatura para a produção do CH<sub>4</sub> e assim as emissões desses gás podem ser menos intensificadas em relação às de CO<sub>2</sub>.

Rios e riachos localizados em maiores latitudes podem ter a vazão aumentada, devido ao possível degelo e derretimento de calotas polares. A água que escoar desses ambientes pode

aumentar o porte de rios e riachos existentes nesses locais. Assim, Mwanake *et al.* (2022) corroborou que o aumento da largura e o favorecimento da turbulência interfacial podem intensificar as emissões de ambos os gases, devido à elevados valores de  $K_{600}$ , em um cenário proposto pelos autores em rios e riachos no Quênia.

Ao comparar a PCA obtida nesse estudo com PCAs elaboradas por diversos pesquisadores ao redor do mundo, foi verificado que a porcentagem de representabilidade dos dados apresentados nesse estudo foi satisfatória, visto que a representabilidade estimada foi 1,6 vezes superior a menor representatividade verificada (36%, NYDAHL; WALLIN; WEYHENMEYER, 2020) em estudos conduzidos em outras regiões do mundo (Tabela 2.4). Assim, a menor representatividade dos componentes principais pode estar associada à menores quantidades de variáveis analisadas. Entretanto, a mesma analogia não é verificada em relação aos fatores bióticos e abióticos analisados, visto que maiores representatividade dos dados por componentes principais podem estar associadas a apenas um fator (biótico ou abiótico) e que exerce influência sobre as emissões de ambos os gases. A RE e a possível ME podem ser os principais fatores bióticos relacionados as emissões, enquanto que a troca gasosa na interface ar-água foi o principal fator abiótico.

Conforme já destacado no Capítulo 1, a RE e ME exercem importante influência nas emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , respectivamente. Assim, condições heterotróficas do metabolismo aquático são propícias para as emissões de  $\text{CO}_2$  e as variáveis físicas e hidráulicas do ambiente aquático podem favorecer, ou desfavorecer, a existência de condições anóxicas propícias à ME e possíveis emissões de  $\text{CH}_4$ . Nesse presente estudo, maiores taxas de RE estiveram associadas à elevados valores de emissões de  $\text{CO}_2$ . De acordo com Gong *et al.* (2021), ao estudarem o metabolismo aquático em riachos chineses, os autores verificaram que a RE aumenta com a presença de C orgânico, porém diminui com o aumento da vazão. Esse cenário também é observado por Hotchkiss *et al.* (2015), que estudaram emissões de  $\text{CO}_2$  por 187 rios e riachos norte americanos. Entretanto, nesse presente estudo, as emissões de  $\text{CO}_2$  e RE foram elevadas em trechos que possuíam elevado aporte de C orgânico (trechos QLB e MJL) e que também possuíam as maiores vazões. Isso indicou que, em relação as emissões, a atuação do fator biótico RE na assimilação de compostos orgânicos pode prevalecer sobre as características morfométricas relacionadas ao porte do ecossistema aquático.

**Tabela 2.4** - Tabela comparativa de estudos ao redor do mundo que utilizaram a análise de componentes principais (CP) a fim de compreender os potenciais fatores bióticos e abióticos que influenciam as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) em rios e riachos

Gás	Local	Porcentagem de explicação da variância	Variáveis com maiores scores associadas aos componentes	Principais fatores bióticos e abióticos analisados	Referência
<sup>a</sup> CO <sub>2</sub>	Riachos escoceses	CP1 (42%)	Gal; Ara; Man; Cys; Mal; Cit; DOM <sub>moor</sub>	Metabolismo heterotrófico	Stutter e Cains (2017)
		CP2 (24%)			
		CP3 (17%)			
<sup>b</sup> CO <sub>2</sub>	Rio na Península Ibérica	CP1 (55%)	WRT; Area; CE; pCH <sub>4</sub> ; Alk; DOC; ODSat e pH	Metabolismo heterotrófico; Troca gasosa na interface ar-água; Metanogênese	Gómez-Gener <i>et al.</i> (2018)
		CP2 (12%)			
<sup>c</sup> CH <sub>4</sub>	Riachos suíços	CP1 (60%)	DOC; TDN; WRT; Chl-a; Area.	Metabolismo heterotrófico; Equilíbrio bicarbonático	Nydahl, Wallin e Weyhenmeyer (2020)
		CP2 (9%)			
<sup>d</sup> CO <sub>2</sub>	Riachos nos pampas argentinos	CP1 (29%)	DIN; FI; BIX; %de cobertura por macrófita; Q; % uso da bacia pela agricultura; SRP	Metabolismo heterotrófico; Troca gasosa na interface ar-água	Feijoó <i>et al.</i> (2022)
		CP2 (28%)			
<sup>e</sup> CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	Rios e riachos no sudeste brasileiro	CP1 (41%)	L; %DCV; V; Q; CE; Cinorg-a; PPB; pH; Ta; Corg-s; Cinorg-s; K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>	Metabolismo heterotrófico; Troca gasosa na interface ar-água; e possível Metanogênese	Esse estudo
		CP2 (16%)			

<sup>a</sup>Cys é a L-cisteína; Mal é o ácido L-málico; DOM<sub>moor</sub> é a matéria orgânica dissolvida originada da vegetação; Cit é o ácido cítrico; ARA é a L-arabinose; Gal é a L-galactose; Man é o manitol.

<sup>b,c</sup>Area é a área superficial; WRT é tempo de residência da água; CE é a condutividade elétrica da água; pCH<sub>4</sub> é a pressão parcial do CH<sub>4</sub>; Alk é a alcalinidade; DOC é a concentração de carbono orgânico dissolvido; ODSat é a concentração de saturação de oxigênio dissolvido; pH é potencial hidrogeniônico; TDN é a concentração de nitrogênio total dissolvido; Chl-a é a concentração de clorofila-a.

<sup>d</sup>TP é a concentração de fósforo total; C:N é a razão entre carbono e nitrogênio.

<sup>f</sup>Q é a vazão; SRP é a concentração de fósforo solúvel reativo; DIN é a concentração de nitrogênio inorgânico dissolvido; BIX é o índice biológico (relacionado à produção recente de matéria orgânica dissolvida); FI é o índice de fluorescência (relacionado às fontes de matéria orgânica dissolvida).

<sup>g</sup>L é largura; %DCV é a porcentagem aberta de cobertura pela vegetação ripária; V é a velocidade do escoamento; Cinorg-a é a concentração de carbono inorgânico na água; PPB é a produção primária bruta; Ta é a temperatura da água; Corg-s é a concentração de carbono orgânico no sedimento; Cinorg-s é a concentração de carbono inorgânico no sedimento; K<sub>600</sub>-CO<sub>2</sub> é a velocidade de troca gasosa do CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são as emissões de dióxido de carbono.

Fonte: Autor (2023)

## 2.7 Conclusão

Neste capítulo, foram realizadas estimativas das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos tropicais caracterizados por diferentes condições ambientais. Também foram avaliadas as influências das variáveis da água sobre tais emissões, bem como dos fatores bióticos e abióticos. Assim, foram obtidas as seguintes conclusões:

i. Os trechos dos rios e riachos com maiores velocidade, vazão, concentrações de C na água e no sedimento apresentaram as maiores emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, provavelmente como resultado de fatores bióticos aeróbios (RE) e anaeróbios (e possível ME) desempenhados por microrganismos ao longo da coluna de água, além da influência da hidrodinâmica sobre a evasão dos gases. Isso sugere que aportes adicionais de matéria orgânica aos cursos d'água por cargas pontuais e difusas podem intensificar seu papel como fonte de GEE para a atmosfera. Além disso, as mudanças climáticas e os eventos extremos de chuva ou escassez hídrica podem modificar o regime de velocidades e vazão dos corpos hídricos e também alterar o seu papel no ciclo biogeoquímico do C;

ii. Não houve variabilidade temporal significativa entre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelos trechos avaliados, provavelmente devido às condições climáticas sazonais semelhantes em cada trecho. Tais condições estiveram associadas as temperaturas do ar, da água e à  $P_{atm}$ ;

iii. houve heterogeneidade espacial das emissões de ambos os gases pelos trechos estudados. Tal heterogeneidade esteve associada às condições ambientais dos trechos. Para as emissões de CH<sub>4</sub> essa heterogeneidade foi mais evidente, pois os trechos caracterizados como preservados apresentaram emissões inferiores aos impactados pelo esgoto tratado. Assim, o aporte alóctone de C orgânico pode ter influenciado tais emissões, sendo que nos preservados tal C pode ter sido originado pela vegetação ripária e nos trechos QLB e MJL pelo esgoto tratado;

iv. A heterotrofia do metabolismo aquático e a metanogênese foram os principais fatores bióticos que influenciaram as emissões de ambos os gases, enquanto que a transferência gasosa foi o principal fator abiótico. Além disso, o porte dos cursos de água representaram elevada importância.

Assim, reforça-se a necessidade de mais estudos sobre as interações dos fatores bióticos e abióticos com as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por outros tipos de ecossistemas aquáticos (e.g., lânticos, estuários e marinhos). Além disso, também é importante pesquisas que associem qual é a relação da magnitude desses fatores com a contribuição para o efeito estufa, tanto em escala regional quanto global.

## Apêndice 2.1

**Tabela A2.1** - Dados das caracterizações físicas e hidrológicas dos trechos, além das variáveis físico-químicas da água nas coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espraiado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho

Trecho	Coleta	L	Y	DCV	Patm	Tar	V	Q	Ta	OD	Tb	pH	Cd	Corg-a	Cinorg-a	Corg-s	Cinorg-s	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
BRO	mar/19	1,25	0,60	*	696,42	26,49	0,08	0,022	21,75	6,85	0,20	3,21	7,00	*	*	*	*	354,28	4,52
	jul/19	1,08	0,55	88,00	696,42	18,99	0,03	0,010	16,81	7,80	0,10	4,19	2,50	1,55	0,64	10,40	0,02	488,43	1,71
	fev/20	1,47	0,57	85,00	696,42	21,28	0,02	0,046	21,63	7,31	0,20	3,55	16,00	5,11	0,43	48,53	0,03	628,89	4,11
	dez/20	1,37	0,41	89,00	696,42	21,57	0,02	0,025	21,20	6,65	29,70	3,37	9,00	3,98	0,38	15,35	0,04	378,94	2,63
	jun/21	1,42	0,41	90,00	696,42	15,86	0,01	0,028	16,13	8,03	5,10	6,37	6,00	1,97	0,22	5,08	0,02	305,68	3,21
ESP	mar/19	*	*	*	685,83	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	310,74	5,30
	jul/19	0,72	0,28	90,00	685,83	12,59	0,06	0,008	14,97	7,26	3,40	4,95	8,00	1,60	1,46	7,03	0,01	1.701	5,37
	fev/20	0,53	0,31	83,00	685,83	24,74	0,03	0,016	22,30	5,90	22,30	4,99	12,00	3,26	1,33	16,05	0,04	1.154	6,84
	dez/20	0,70	0,35	80,00	685,83	19,09	0,07	0,026	22,95	4,92	32,20	5,92	40,50	8,31	0,77	7,15	0,14	1.226	2,99
	jun/21	0,55	0,19	86,00	685,83	20,23	0,06	0,012	15,08	6,40	7,15	6,12	17,00	0,83	0,83	1,91	0,00	358,39	26,86
CAN	mar/19	1,34	0,11	*	682,83	24,35	0,08	0,004	19,35	7,39	*	*	21,80	*	*	*	*	218,44	2,16
	jul/19	0,85	0,09	92,00	682,83	18,00	0,11	0,004	17,59	8,34	6,85	5,47	36,00	1,81	1,37	6,62	0,01	465,11	2,14
	fev/20	1,07	0,05	89,00	682,83	20,71	0,02	0,006	21,76	7,19	15,50	5,60	30,00	2,84	1,83	15,67	0,02	268,36	2,88
	dez/20	0,78	0,08	87,00	682,83	25,13	0,02	0,003	21,66	7,59	7,80	5,87	28,00	3,33	2,58	17,44	0,03	447,21	7,47
	jun/21	0,90	0,05	91,00	682,83	17,48	0,04	0,003	15,87	7,66	7,80	6,43	29,00	2,05	0,88	10,56	0,02	265,81	3,84
TMN	mar/19	*	*	*	701,01	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	49,05	1,65
	jul/19	1,14	0,06	88,00	701,01	21,09	0,12	0,004	16,34	8,80	12,95	6,25	19,00	1,20	1,30	1,68	0,01	106,17	0,61
	fev/20	1,31	0,05	86,00	701,01	19,00	0,05	0,037	21,55	7,20	152,00	5,15	15,50	3,04	0,68	7,20	0,03	66,81	2,79
	dez/20	1,12	0,05	92,00	701,01	23,39	0,14	0,008	22,25	7,78	74,40	6,21	15,00	2,63	1,10	0,28	0,03	66,56	2,95
	jun/21	1,09	0,08	87,00	701,01	14,52	0,08	0,017	16,04	7,73	8,60	6,95	25,00	1,98	1,16	3,00	0,02	57,60	0,66

Continua



Conclusão																			
Trecho	Coleta	L	Y	F	Patm	Tar	V	Q	Ta	OD	Tb	pH	Cd	Corg-a	Cinorg-a	Corg-s	Cinorg-s	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
EGV	mar/19				698,83													115,84	82,50
	jul/19	0,60	0,09	60,00	698,83	19,28	0,11	0,006	17,66	7,74	2,45	5,70	16,50	0,81	1,45	3,16	0,05	672,28	20,26
	fev/20	0,62	0,06	48,00	698,83	25,13	0,11	0,008	23,72	7,27	83,70	5,78	18,50	1,08	1,48	3,90	0,03	816,47	62,50
	dez/20	0,67	0,06	56,00	698,83	21,09	0,08	0,004	22,50	6,35	1,80	7,37	28,00	1,43	2,01	7,46	0,04	675,58	10,69
	jun/21	0,79	0,07	62,00	698,83	24,64	0,08	0,005	20,87	7,77	11,90	5,71	26,00	2,92	1,40	3,56	0,02	375,94	14,26
QLB	mar/19	9,20	1,45	*	710,25	27,86	0,53	7,48	25,38	5,64	33,60	6,07	47,00	*	*	*	*	930,31	85,89
	jul/19	10,00	0,66	55,00	710,25	23,87	0,50	3,69	17,16	8,48	10,40	5,77	41,00	1,75	2,70	2,98	0,03	656,78	38,02
	fev/20	8,00	1,06	46,00	710,25	22,33	0,56	4,40	23,87	6,91	23,30	5,94	51,00	2,54	3,38	1,94	0,02	860,68	39,59
	dez/20	8,30	0,96	36,00	710,25	21,47	0,46	3,41	24,20	6,60	31,40	5,94	56,00	3,44	3,33	2,31	0,04	1.072	57,20
	jun/21	9,30	0,82	66,00	710,25	19,57	0,46	3,00	18,61	7,54	8,60	6,10	46,00	2,58	2,29	9,23	0,02	499,55	41,47
MJL	mar/19	11,00	0,42	*	701,17	*	0,61	3,65	22,40	5,97	25,00	6,76	247,00	*	*	*	*	599,06	20,69
	jul/19	8,40	0,48	5,00	701,17	26,49	0,64	2,42	19,10	6,38	15,10	7,09	241,00	6,90	11,54	1,16	0,02	417,58	28,61
	fev/20	13,00	0,49	5,00	701,17	22,81	0,46	3,78	22,23	7,12	85,20	6,67	208,00	7,33	11,30	14,41	0,03	*	1,15
	dez/20	11,90	0,30	4,00	701,17	30,56	0,55	2,15	25,73	4,58	27,10	7,51	281,00	14,54	16,62	0,83	0,03	322,89	5,52
	jun/21	15,00	0,39	5,00	701,17	26,78	0,87	1,80	18,40	*	70,50	7,65	256,00	11,69	14,86	1,72	0,01	498,78	25,61

\* Dados não disponíveis

**Notação:** L é largura média do trecho (m), Y é a profundidade média do trecho (m), DCV é a proporção fechada da densidade da cobertura vegetal pela vegetação riparia (%), Patm é a pressão atmosférica dos trechos (mmHg), Tar é temperatura do ar (°C), V é a velocidade da água (m s<sup>-1</sup>), Q é a vazão (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), Ta é a temperatura da água (°C), OD é a concentração de oxigênio dissolvido na água (mg L<sup>-1</sup>), Tb é a turbidez da água (UNT), pH é o potencial hidrogeniônico, Cd é a condutividade elétrica da água (µS cm<sup>-1</sup>), Cinorg-a é a concentração de carbono inorgânico na água (mg L<sup>-1</sup>), Corg-a é a concentração de carbono orgânico na água (mg L<sup>-1</sup>), Cinorg-s é a concentração de carbono inorgânico no sedimento (g g<sup>-1</sup>), Corg-s é a concentração de carbono orgânico no sedimento (g g<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> é a emissão de dióxido de carbono (mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) e CH<sub>4</sub> é a emissão de metano (mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>)

Fonte: Autor (2023)

## Apêndice 2.2

**Tabela A2.2** - Dados dos produção primária bruta (PPB), respiração ecossistêmica (RE), coeficientes de velocidade de troca gasosa ( $K_{600}$ ) para as emissões de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e metano ( $CH_4$ ) pelos trechos estudados, referente às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espraiado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho

Trecho	Coleta	PPB	RE	$K_{600}-CO_2$	$K_{600}-CH_4$
BRO	mar/19	0,12	10,50	10,90	68,03
	jul/19	0,48	16,81	*	*
	fev/20	0,12	10,50	54,24	31,64
	dez/20	0,20	15,37	23,52	13,97
	jun/21	0,16	8,66	3,46	1,78
ESP	mar/19	*	*	6,11	302,78
	jul/19	0,18	23,25	*	*
	fev/20	0,02	22,28	68,34	40,58
	dez/20	0,52	35,16	24,09	21,54
	jun/21	0,0008	5,40	7,52	49,94
CAN	mar/19	0,0001	3,20	2,19	123,48
	jul/19	0,001	2,05	*	*
	fev/20	0,0001	0,30	32,75	22,60
	dez/20	0,04	2,31	9,82	25,29
	jun/21	0,01	2,61	1,85	2,38
TMN	mar/19	*	*	0,94	*
	jul/19	0,003	1,40	*	7,76
	fev/20	0,02	1,52	27,55	43,11
	dez/20	0,01	0,06	11,15	22,19
	jun/21	0,0005	0,02	0,21	0,40
EGV	mar/19	*	*	2,20	303,02
	jul/19	0,002	0,46	*	58,15
	fev/20	0,15	1,58	74,14	165,03
	dez/20	0,08	0,50	23,11	20,70
	jun/21	0,08	2,03	5,84	15,79
QLB	mar/19	0,42	24,60	6,94	21,44
	jul/19	0,24	2,47	*	207,14
	fev/20	0,32	8,90	269,89	122,83
	dez/20	0,96	22,69	168,55	102,95
	jun/21	0,14	6,43	15,03	218,81
MJL	mar/19	0,10	10,10	0,93	81,81
	jul/19	0,41	7,83	10,62	59,56
	fev/20	0,03	6,30	*	4,58
	dez/20	1,58	44,17	3,54	4,59
	jun/21	1,39	12,70	17,21	23,11

\* Dados não disponíveis

PPB é a produção primária bruta ( $g\ O_2\ m^{-2}\ dia^{-1}$ ), RE é a respiração ecossistêmica ( $g\ O_2\ m^{-2}\ dia^{-1}$ ),  $K_{600}-CO_2$  é o coeficiente de velocidade de troca gasosa para o  $CO_2$  ( $cm\ h^{-1}$ ) e o  $K_{600}-CH_4$  é o coeficiente de velocidade de troca gasosa para o  $CH_4$  ( $cm\ h^{-1}$ ).

Fonte: Autor (2023)

### Apêndice 2.3

**Tabela A2.3** - Análise de componentes principais (PCA) com os *scores* e casos válidos relacionados à influência de fatores bióticos, abióticos e variáveis da água sobre as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) pelos rios e riachos estudados. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espreado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho

Variáveis, fatores e emissões	Componente 1	Componente 2	Casos válidos	Componente 1	Componente 2	Trechos
L	-0,86	0,28	1	0,79	-1,48	
Y	-0,64	-0,24	2	2,54	-1,24	
%DCV	-0,89	0,10	3	1,51	-2,82	BRO
Patm	-0,56	0,32	4	1,37	-2,05	
Tar	-0,60	-0,20	5	3,00	0,65	
V	-0,92	0,32	6	0,25	-0,25	
Q	-0,88	0,19	7	2,79	-0,99	
Ta	-0,54	-0,51	8	0,76	-3,22	ESP
OD	0,58	0,33	9	-0,58	-4,77	
Tb	-0,20	-0,01	10	2,20	0,15	
pH	-0,29	0,70	11	2,51	-0,85	
CE	-0,80	0,32	12	2,90	0,73	
Corg-a	-0,54	-0,16	13	2,29	-0,13	CAN
Cinorg-a	-0,82	0,35	14	1,72	-0,64	
Corg-s	0,50	-0,61	15	3,36	1,12	
Cinorg-s	-0,06	-0,57	16	0,48	1,46	
PPB	-0,82	-0,02	17	2,69	2,75	
RE	-0,58	-0,49	18	1,77	0,72	TMN
K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	-0,39	-0,68	19	1,64	2,25	
K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	-0,51	-0,42	20	3,36	3,53	
CO <sub>2</sub>	-0,46	-0,68	21	-0,32	0,53	
CH <sub>4</sub>	-0,68	-0,08	22	1,85	0,35	
<p><b>Notação:</b> L é largura média do trecho, Y é a profundidade média do trecho, %DCV é a proporção fechada da densidade da cobertura pela vegetação riparia, Tar é temperatura do ar. V é a velocidade da água, Q é a vazão, pH é o potencial hidrogeniônico, CE é a condutividade elétrica, OD é a concentração de oxigênio dissolvido na água, Ta é a temperatura da água, Tb é a turbidez da água, Cinorg-a é a concentração de carbono inorgânico na água, Corg-a é a concentração de carbono orgânico na água, Cinorg-s é a concentração de carbono inorgânico no sedimento, Corg-s é a concentração de carbono orgânico no sedimento, K<sub>600</sub>-CO<sub>2</sub> é a velocidade de troca gasosa do CO<sub>2</sub> para o trecho, K<sub>600</sub>-CH<sub>4</sub> é a velocidade de troca gasosa do CH<sub>4</sub> para o trecho, CO<sub>2</sub> é a emissão de dióxido de carbono e CH<sub>4</sub> é a emissão de metano.</p>			23	-0,08	-0,61	EGV
			24	0,97	-0,46	
			25	0,88	0,86	
			26	-4,58	-1,13	
			27	-2,24	1,37	
			28	-4,03	-0,47	QLB
			29	-4,67	-1,40	
			30	-2,07	0,45	
			31	-2,86	0,62	
			32	-4,55	1,53	
			33	-3,42	1,23	MJL
			34	-6,44	0,34	
			35	-5,79	1,89	

Fonte: Autor (2023)

---

---

## Capítulo III

# Aprimoramentos metodológicos para a estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos: cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento e dispositivo piramidal

---

---

### 3.1 Introdução

Os ecossistemas aquáticos lóticos (e.g., rios e riachos) são importantes contribuintes para as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera (NATCHIMUTHU *et al.*, 2017; ROMEIJN *et al.*, 2019; SCHADE; BAILIO; MCDOWELL, 2016). Assim, entre os gases emitidos por esses ambientes, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o metano (CH<sub>4</sub>) são alvos de frequentes estudos. As emissões de ambos os gases são influenciadas por fatores bióticos, abióticos e também por variáveis físico-químicas da água. Além disso, depois de originadas, as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos podem ser transportadas para a atmosfera por meio de duas principais vias, a difusiva (DF) e a ebulitiva (EB). A compreensão dos fatores que influenciam as emissões, bem como das vias, é fundamental para a escolha de métodos apropriados para sua estimativa e a correta interpretação dos resultados.

Atualmente, diferentes métodos são usados nas estimativas, diretas ou indiretas, das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, tais como o *headspace*, traçador gasoso, modelos empíricos e semi-empíricos (e.g., covariância de Eddy), câmara flutuante, entre outros. Entre esses métodos, o *headspace* permite estimar diretamente a quantidade de gases dissolvidos na coluna de água e

indiretamente o potencial de emissão desses gases para atmosfera. Com o traçador, por sua vez, estima-se o potencial de emissão de gases para a atmosfera por meio do uso de um gás traçador (e.g., propano, hexafluoreto de enxofre). Os modelos de predição, embora sejam de fácil aplicação, geralmente são restritos às condições em que eles foram desenvolvidos. Já o método da câmara flutuante (CF) representa uma forma de estimativa direta pela captura dos gases emitidos e é o mais frequentemente empregado mundialmente (e.g., CHEN *et al.*, 2021; RAWITCH; MACPHERSON; BROOKFIELD, 2021; VINGIANI *et al.*, 2021), devido à fácil aplicabilidade e versatilidade na construção das câmaras. Além disso, a CF contorna incertezas associadas ao uso de modelos empíricos e semi-empíricos ou métodos financeiramente dispendiosos (e.g., traçador gasoso e sensores digitais de mensuração *in situ*).

O método da CF é baseado na estimativa das concentrações de gases no interior de uma câmara hermética posicionada abaixo da interface ar-água (i.e., área da superfície do curso de água onde ocorre a troca gasosa) ao longo do tempo (i.e., geralmente de minutos a horas) (DUC *et al.*, 2012; MACH *et al.*, 2016; ROSENTRETER *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2016). Esse método é utilizado principalmente para estimar emissões pela via DF (MANNICH; FERNANDES; BLENINGER, 2019). Entretanto, emissões pela via EB também podem ser capturadas pela CF, porém tal estimativa deve ser realizada com atenção. Ambas as vias possuem escalas temporal e espacial diferentes, por isso geralmente são utilizados métodos distintos para cada via.

A fim de identificar cada via de emissão ao aplicar o método da CF, Sass *et al.* (1992) foram pioneiros ao propor uma relação entre tal método e as vias de emissão de CH<sub>4</sub>. De acordo com os autores, bolhas oriundas pela via EB podem ser armazenadas no interior da CF se tal câmara não possuir um anteparo submerso abaixo da sua estrutura. Na ausência desse anteparo, as emissões podem ser consideradas exclusivamente DF se houver uma correlação linear entre a mudança de concentração dentro da câmara ao longo do tempo com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) maior que 0,9 (SASS *et al.*, 1992; SILVA *et al.*, 2018). Caso contrário (i.e.,  $R^2 < 0,9$ ), as emissões podem ser provenientes de ambas as vias, pois as concentrações de gases no interior da câmara aumentaram abruptamente e de maneira desordenada ao longo do tempo, provavelmente devido às contribuições sobrepostas tanto da via DF como da EB.

Além da importância de compreender as vias de emissão, estudos indicaram que a primeira aplicação do método da CF na estimativa das trocas gasosas entre a interface ar-água ocorreu em meados de 1960 e atualmente vários aprimoramentos têm sido propostos (VINGIANI *et al.*, 2021). Diversos tipos de câmaras são utilizados, com diferentes formatos

(e.g., retangulares, cilíndricos e esféricos), materiais (e.g., PET; PVC entre outros polímeros), tamanhos (e.g., usualmente até 20 L) e geralmente com uma estrutura de sustentação (e.g., boias de poliuretano) que contribui para a flutuação na superfície da água. Além disso, no topo da câmara, área de armazenamento dos gases emitidos, ficam instalados equipamentos de mensuração, tais como sensores e válvulas de saída para amostragem automática e manual, respectivamente.

Embora não haja unanimidade em relação ao formato e ao tamanho da CF, a razão entre a área de contato interfacial e volume precisa ser maior ou igual a um (KREMER *et al.*, 2003). Além disso, a aplicação da CF no curso de água pode variar de acordo com as formas de fixação (e.g., ancorada ou móvel) e posicionamento (e.g., abaixo ou acima da interface ar-água). A CF ancorada é estática e fixada pontualmente em determinada seção do curso de água. A CF móvel possui mobilidade e seu movimento ocorre de acordo com o sentido do escoamento. Em relação ao posicionamento, a CF abaixo da interface ar-água fica posicionada entre a coluna de água e a atmosfera, dispondo de um volume útil para armazenamento e análise dos gases. Na CF acima da interface ar-água, a câmara fica posicionada fora da coluna de água e próxima da superfície.

Em ambientes aquáticos lóticos, as estimativas das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por meio das câmaras ancoradas e abaixo da interface ar-água, podem apresentar algumas limitações metodológicas, devido ao contato físico da borda da CF com a superfície, que pode resultar em vórtices turbulentos. Isso pode ocasionar uma sub ou superestimação das emissões (LORKE *et al.*, 2015; RAWITCH; MACPHERSON; BROOKFIELD, 2021). Por outro lado, esse distúrbio interfacial não afeta a estimativa das emissões pela CF móvel posicionada acima da interface ar-água. Entretanto, nesta última configuração, limitações técnicas podem ser maiores em relação à ancorada e abaixo da interface ar-água. O uso da CF ancorada e acima da superfície geralmente está limitado a ambientes lóticos de menor porte. Além disso, outra restrição é que pode haver contribuição de gases atmosféricos durante a amostragem, o que pode alterar as concentrações armazenadas no interior da CF. Nesse método, a amostragem é realizada ao longo do eixo longitudinal dos cursos de água, ao contrário da CF ancorada que possui posicionamento pontual no curso de água. Além disso, as amostragens realizadas pela CF móvel geralmente são realizadas em menores períodos, o que pode limitar a representatividade das estimativas das emissões (KREMER *et al.*, 2003; ROSENTERETER *et al.*, 2017).

A aplicação do método da CF geralmente se restringe a ecossistemas lênticos, pois o próprio regime hidrodinâmico desses ambientes, com menor turbulência na superfície e

maiores profundidades, contribui para o uso do método nas estimativas das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelas vias DF e EB. Os rios e riachos são alvos de poucos estudos, possivelmente devido à dificuldade na aplicação do método. Tais dificuldades podem estar relacionadas ao posicionamento da CF ancorada ou móvel na superfície do curso de água, aos períodos necessários para amostragem e, ainda, ao possível distúrbio na superfície da água gerado pela CF. Entre as abordagens utilizadas para caracterização desse distúrbio interfacial, a estimativa do coeficiente de velocidade de troca gasosa ( $K_{600}$ ) é uma importante ferramenta de verificação. Tal coeficiente representa a velocidade com que ocorre a transferência de massa de gases na superfície da água. Lorke *et al.* (2015) estimaram as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos na Alemanha e Polônia, além de compararem os valores de  $K_{600}$  obtidos por CFs ancoradas ( $K_{600}$  - CO<sub>2</sub> variou entre 4,1 e 17 m dia<sup>-1</sup> e o  $K_{600}$  - CH<sub>4</sub> entre 6,0 e 23 m dia<sup>-1</sup>) e livres ( $K_{600}$  - CO<sub>2</sub> variou entre 2,1 e 3,3 m dia<sup>-1</sup> e o  $K_{600}$  - CH<sub>4</sub> entre 2,9 e 5,5 m dia<sup>-1</sup>). Os autores concluíram que, embora as CFs tenham apresentado elevado potencial para amostragem em ambientes lóticos, adaptações e aprimoramentos metodológicos ainda seriam necessários a fim de reduzir os efeitos turbulentos provocados na interface ar-água.

Entre esses aprimoramentos, destacaram-se o desenvolvimento de câmaras automatizadas capazes de mensurar as emissões de ambos os gases em maiores períodos (DUC *et al.*, 2012; MARTINSEN; KRAGH; SAND-JENSEN, 2018), além de CF ancoradas e móveis, com uma folha flexível na borda e um sistema de flutuação interno com vedação (VINGIANI *et al.*, 2021). Além disso, alguns estudos buscaram validações metodológicas na estimativa das emissões por riachos (RAWITCH; MACPHERSON; BROOKFIELD, 2021) e comparações entre diferentes métodos de estimativa das emissões, tais como CF, covariância de Eddy e método da camada limite (ERKKILÄ *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2021; PODGRAJSEK *et al.*, 2014). Outros estudos também investigaram a relação dos métodos com as vias de emissão (YANG *et al.*, 2021).

Em relação à estimativa de emissões pela CFs convencional e aprimorada, Martinsen, Kragh e Sand-jensen (2018) mensuraram emissões de CO<sub>2</sub> por um lago dinamarquês. Tais emissões variaram entre 16,8 e 72 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e foram obtidas por CFs automatizadas. Erkkilä *et al.* (2018) mensuraram emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por um lago finlandês ao longo de 16 dias. Essas emissões foram estimadas por CFs convencionais e apresentaram valores máximos de 86,4 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e 0,34 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>. Lorke *et al.* (2015) compararam as emissões de ambos os gases por riachos alemães e poloneses com o uso de CFs móveis e ancoradas, abaixo da interface ar-água. As emissões das CFs ancoradas apresentaram maiores médias de emissões (742 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e 4,31 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup>), do que as móveis (médias de 363 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e 2,12 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>). Tal fato ocorreu principalmente devido às condições hidráulicas do escoamento, pois as ancoradas se posicionaram mais profundamente na interface superficial em relação às móveis e por isso causaram um aumento na turbulência interfacial. Essa turbulência foi induzida pela diferença na velocidade entre o fluxo de água e água contida no volume estagnado do interior da câmara. A fim de eliminar o distúrbio superficial originado na aplicação das CFs ancoradas em ecossistemas lóticos, Vingiani *et al.* (2021) propuseram uma CF adaptada com sistema de penetração de folha flexível. Os resultados indicaram que a CF adaptada gerou 20% menos incerteza nos dados em relação à convencional, embora a presença da folha flexível ainda tenha ocasionado um distúrbio interfacial.

Em relação às vias de emissão e CFs, não há evidências de estudos que propuseram aprimoramentos metodológicos para estimativa das emissões oriundas exclusivamente da via EB em riachos rasos (i.e., com profundidades entre 10 e 50 cm). O uso da CF associada a um funil invertido coletor de bolhas (FI) permite a discriminação das emissões pelas duas vias (i.e., DF e EB). Tal associação é mais comumente utilizada em ecossistemas lênticos ou em ambientes com maiores profundidades, as quais favorecem a implantação dos funis. Para a estimativa das emissões pela via EB, o método FI consiste na fixação, por meio de âncoras, de um dispositivo afunilado que captura bolhas na coluna de água. O FI fica totalmente submerso e em sua extremidade é instalado um frasco graduado. Assim, as bolhas oriundas do sedimento são capturadas pelo funil e armazenadas no frasco. Se o FI for instalado próximo da interface ar-água, zonas mortas de escoamento podem ser formadas no interior do funil e criando condições propícias à emissão de ambos os gases. O FI pode ser confeccionado com diferentes materiais impermeáveis (e.g. PVC, lona) e tamanhos (e.g., geralmente 1 m de diâmetro). Nesse método, o formato afunilado auxilia na condução da bolha de gás oriunda do sedimento até o frasco graduado. Além disso, em relação às CFs, geralmente os FI possuem maiores dimensões (i.e., aproximadamente três vezes maiores) e ficam instalados no ecossistema aquático por maiores períodos (i.e., aproximadamente dias e semanas).

Em rios e riachos, a escolha do método mais apropriado para a estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> depende das condições de campo (e.g., tipo de acesso aos ambientes) e da escala de interesse para o estudo, tanto espacial (e.g., ambientes localizados em bacias hidrográficas com diferentes formas de uso e ocupação do solo), quanto temporal (e.g., escalas horária, diária, mensal ou anual) (ROSENTRETER *et al.*, 2017). Sob um possível cenário futuro de aquecimento global e com a grande atenção voltada para ambos os gases, uma correta estimativa das emissões é fundamental, principalmente se tais valores forem



usados como dados de entrada para modelos de predição climática. Além disso, a maioria dos estudos, tanto de emissões quanto de aprimoramentos metodológicos, concentraram-se em regiões de maiores latitudes em detrimento de regiões tropicais e subtropicais. Nesse sentido, o presente estudo buscou propor aprimoramentos metodológicos, por meio da construção e aplicação de uma CF com mensuração contínua de emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, avaliando o efeito do posicionamento da CF em relação à superfície da água sobre as emissões, bem como construir um dispositivo capaz de capturar emissões oriundas exclusivamente da via EB em ambientes aquáticos rasos.

### 3.2 Objetivos

O objetivo principal deste capítulo foi propor e desenvolver melhorias estruturais relacionadas ao aparato de estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- i. Aprimorar o método da CF convencional por meio da confecção de uma cúpula suspensa ancorada, posicionada acima da interface ar-água e acoplada a um mecanismo físico de autoarmazenamento das emissões pelos ambientes aquáticos;
- ii. Comparar os métodos da CF convencional e aprimorada, além de avaliar os diferentes tipos de posicionamento da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento (CSCA) na interface ar-água (i.e., abaixo e acima da superfície) e verificar se houve diferença significativa entre tais emissões por meio da comparação entre os valores de  $K_{600}$  obtidos pelos diferentes métodos;
- iii. Aprimorar o método FI por meio da confecção de um dispositivo piramidal (DP), instalado no sedimento de ambientes aquáticos rasos e capaz de capturar as emissões provenientes da via EB;
- iv. Correlacionar as emissões, estimadas pelos métodos da CF, CSCA e DP, com as principais variáveis físicas, hidrológicas e hidráulicas dos cursos de água, além de comparar os resultados obtidos com estudos desenvolvidos em maiores latitudes e que também utilizaram adaptações metodológicas.

### 3.3 Hipóteses

Baseadas nos objetivos, as seguintes hipóteses foram testadas:

i. A confecção da CSCA, composta por três dispositivos físicos de autoamostragem (i.e., cúpula, controlador de vazão e câmara de autoarmazenamento), contribui para que as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos sejam mensuradas ao longo de maiores períodos, o que pode tornar a estimativa mais representativa;

ii. A CSCA acima da interface ar-água pode contribuir para estimativas mais exatas das emissões, com menores valores de K<sub>600</sub> em relação à CSCA abaixo da interface ar-água e CF convencional;

iii. Em ambientes lóticos rasos e de pequeno porte, o uso do DP no lugar do FI evita a presença de zonas mortas ou preferenciais no interior do aparato de mensuração, além de contribuir para estimativas mais representativas das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> exclusivamente pela via EB, pois tal dispositivo é composto por entradas laterais e um reservatório de armazenamento na extremidade da pirâmide.

### **3.4 Material e métodos**

#### *3.4.1 Caracterização físico-química, hidrológica e hidráulica dos rios e riachos estudados*

O presente estudo foi realizado em sete rios e riachos, seis localizados em São Carlos (SP) e um em Brotas (SP). Em cada curso de água, foi selecionado um trecho com extensão de 60 a 1.800 m. Os cursos de água e os trechos correspondem aos mesmos estudados no Capítulo II desta tese (item 2.4.1). Em cada trecho, foram realizadas as caracterizações física, hidrológica e hidráulica, além da obtenção de variáveis físico-químicas da água. Também foram estimadas as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por meio dos métodos da CF convencional, CSCA e DP. Em cada trecho, foi estimada a concentração de gases dissolvidos na coluna de água, de saturação e atmosférica. Além disso, também foi realizada a estimativa do K<sub>600</sub> para cada trecho.

**Tabela 3.1.** Metodologias utilizadas nas caracterizações física, hidrológica e hidráulica dos trechos analisados, além das variáveis físico-químicas da água, nas coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021

Caracterização	Variável	Unidade	Método	Equipamento/Referência
Física	Largura média do curso de água (L)	m	Mensuração direta	Fita métrica
	Profundidade média do curso de água (Y)			
	Extensão do trecho (D)			
	Pressão atmosférica (Patm)	Pa	Barometria	<sup>a</sup> Sensor Onset-HOBO
	Declividade (I)	m m <sup>-1</sup>	Altimetria	<sup>b</sup> GPS digital
	*Temperatura instantânea ar (Tar)	°C	Sensor óptico	<sup>c</sup> Sensor Onset-HOBO <sup>®</sup>
	**Temperatura média do ar (Tmedar)			
Hidrológica	Velocidade média da água (V)	m s <sup>-1</sup>	Traçador conservativo e molinete hidrométrico	Traçador (MOORE, 2005) e <sup>d</sup> molinete (SANTOS <i>et al.</i> , 2001)
	Vazão instantânea da água (Q)	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>		
Hidráulica	Número de Reynolds (Rey)	-	***Equação	$Rey = \frac{4VR_h}{\nu}$
	Número de Froude (Fr)			$Fr = \frac{V}{\sqrt{gY}}$
Físico-química da água	*Temperatura instantânea da água (Ta)	°C	Sensor óptico	<sup>e</sup> Sensor Onset-HOBO
	**Temperatura média da água (Tmedag)			
	Oxigênio dissolvido (OD)	mg L <sup>-1</sup>	Nefelometria	<sup>f</sup> Sonda multiparamétrica
	Turbidez (Tb)	UNT		
	Potencial hidrogeniônico (pH)	-	Potenciometria	
	Condutividade elétrica (CE)	µS cm <sup>-1</sup>		
	Carbono inorgânico (Cinorg)	Mg L <sup>-1</sup>	Combustão	<sup>g</sup> TOC Shimadzu (APHA, 2017)
Carbono orgânico (Corg)				

\*variável mensurada no momento da coleta.

\*\*A média se refere ao período de 24 h em que o sensor ficou instalado no trecho.

\*\*\* $R_h$  é o raio hidráulico (m), que corresponde à razão entre a área molhada e o perímetro molhado,  $\nu$  é viscosidade cinemática da água ( $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), e  $g$  é a aceleração da gravidade ( $9,81 \text{ m s}^{-2}$ ). Foi considerado que a seção transversal do curso de água é retangular.

<sup>a</sup>Modelo Water level 13 ft, Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>b</sup>Modelo eTrex VISTA HCx, Garmin, KS, EUA.

<sup>c</sup>Modelo pendant temp/light UA-002-08, Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>d</sup>Modelo Newton, Hidromec, RJ, Brasil.

<sup>e</sup>Modelo U26-001 Onset-HOBO, MS, EUA.

<sup>f</sup>Modelo modelo HI 9829, Hanna Inc., RI, EUA.

<sup>g</sup>Modelo TOC-V<sub>CHP</sub>, Shimadzu, Tóquio, Japão.

Fonte: Autor (2023)

As campanhas de coleta também foram as mesmas já descritas no Capítulo II (item 2.4.1), assim como as caracterizações físico-química, hidrológica, hidráulica dos cursos de água (item 2.4.1) bem como os procedimentos de amostragem, acondicionamento, transporte e análise de amostras. Além das variáveis já apresentadas, as seguintes variáveis adicionais também foram consideradas nesse presente capítulo: declividade média do trecho (D); temperatura média do ar (Tmedar); e temperatura média da água (Tmedag). Ambas as temperaturas foram estimadas ao longo de 24 h de monitoramento *in situ* por meio de sonda multiparamétrica e sensores específicos (Tabela 3.1). A caracterização do escoamento foi realizada por meio dos números de Reynolds (Rey) e Froude (Fr), que foram calculados por meio de equações (Tabela 3.2).

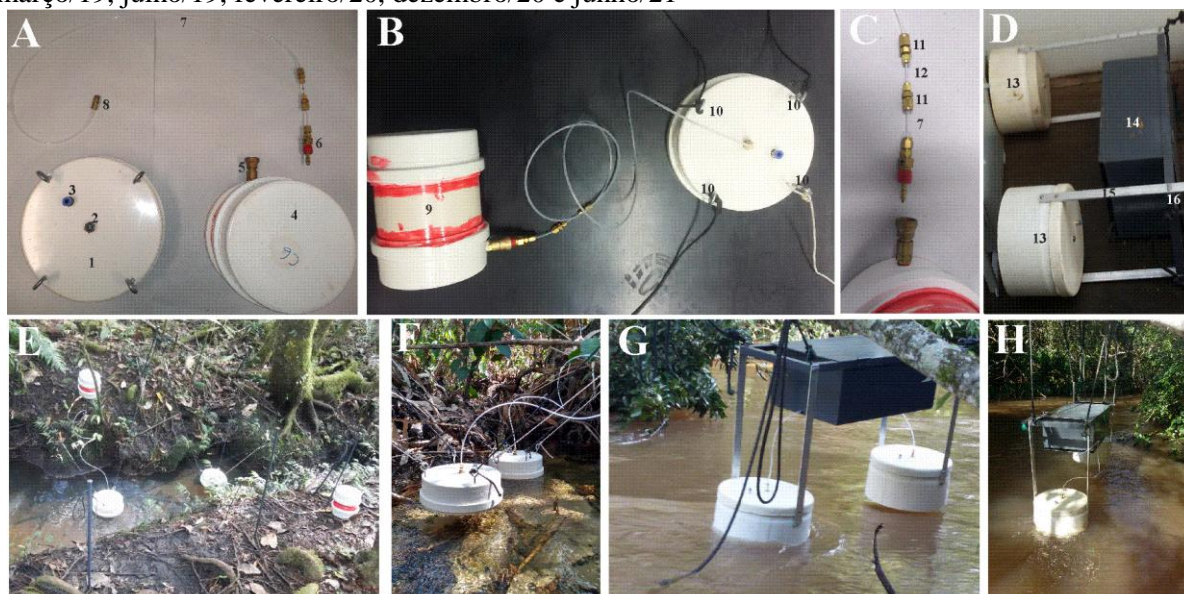
### 3.4.2 Método da CF

A aplicação desse método correspondeu ao mesmo procedimento apresentado no Capítulo II, mais especificamente no item 2.4.2.

### 3.4.3 Método da CSCA

A construção da CSCA e dos dispositivos auxiliares (Figura 3.1) foi baseada no protótipo de canga coletora de gases entéricos bovinos proposto por Primavesi *et al.* (2004). A cúpula suspensa (CS) corresponde à mesma câmara utilizada no método da CF convencional. Já a câmara de autoarmazenamento (CA), que necessariamente é acoplada à CS, foi confeccionada com PVC e possuiu formato cilíndrico com 150 mm de diâmetro. Devido aos diferentes portes dos trechos analisados, dois tamanhos de cúpulas (áreas de 0,032 e 0,069 m<sup>2</sup>, volumes de 1,9 e 9,1 L, respectivamente) e câmaras de autoarmazenamento (volumes de 2,7 e 3,4 L) foram confeccionadas. As CSs e CAs foram interconectadas por meio de um tubo de fluopolímero (PFA), com 1 m de comprimento, além de um dispositivo regulador de vazão (i.e., capilar regulador). A CS possuiu dois orifícios, o orifício central teve a função de conectar a cúpula ao capilar regulador e este até a CA. O outro orifício possuiu a função de equilibrar as pressões internas com as externas à cúpula, devido ao longo período de amostragem adotado (i.e., 24 h). Um sistema de engate-rápido com vedação, composto por espiga (modelo B-QCD-D-200, Swagelok, OH, EUA) e corpo de retenção (modelo B-QCD-B-4PM, Swagelok, OH, EUA), foi instalado entre o capilar e a CA (Figura 3.1).

**Figura 3.1** - Fotos e detalhes da cúpula suspensa, da câmara de autoarmazenamento e dos dispositivos auxiliares utilizados na estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelos trechos estudados nas coletas de março/19, julho/19, fevereiro/20, dezembro/20 e junho/21



1 – Cúpula suspensa, com 20 cm de diâmetro interno, e 1,9 L  
 2 – Orifício com 8 mm de diâmetro interno  
 3 – Orifício com 4 mm de diâmetro interno  
 4 – Câmara de autoarmazenamento, com 15 cm de diâmetro, e 2,7 L  
 5 – Corpo de retenção  
 6 – Espiga de engate rápido  
 7 – Tubo de fluopolímero, com 1,5 m de comprimento e 2 mm de diâmetro externo  
 8 – Dispositivo utilizado para acoplamento na cúpula  
 9 – Câmara de autoarmazenamento, com 15 cm de diâmetro, e 3,4 L

10 – Argolas fixadas na cúpula, e usadas para amarrar as cordas  
 11 – Dispositivo utilizado para acoplamento do capilar regulador  
 12 – Capilar regulador  
 13 – Cúpulas suspensas, com 30 cm de diâmetro interno, e 9,1 L.  
 14 – Estrutura metálica usada para sustentar a cúpula e as câmaras em cursos de água de maior porte  
 15 – Hastes de alumínio utilizadas para sustentar a cúpula  
 16 – Argolas fixadas na estrutura metálica e usadas para amarrar as cordas

Fonte: Autor (2023)

O capilar, correspondente a um tubo de aço inoxidável (coluna cromatográfica U-158 005”x1/16”, IDEX Health & Science, WA, EUA), possuiu a função de regular a vazão de sucção de gases pela CA. Em uma das extremidades do tubo PFA, foi instalados o capilar seguido da espiga e na outra extremidade foi instalado um dispositivo que permitiu acoplar o tubo na CS. A CA possuiu apenas um orifício, ao qual esteve fixado o corpo de retenção. O sistema de engate-rápido possuiu a função de bloquear, ou permitir, a passagem dos gases do interior CS para a CA. Previamente às coletas, por meio da bomba de vácuo, foi criada uma pressão relativa interna de -91,7 kPa na CA, a qual propiciou a sucção durante a amostragem. Tal pressão foi mensurada por meio do manômetro digital. Também previamente às coletas, o capilar foi calibrado por meio de um fluxímetro digital (modelo 32907-51, Cole-Parmer, IL, EUA). Uma curva de aumento da pressão relativa interna da CA ao longo do tempo foi obtida

por meio do manômetro, o que possibilitou verificar possíveis entupimentos no capilar. A vazão de sucção de gases pela CA foi de  $0,55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . O perfil da curva de sucção ao longo do tempo foi considerado linear, pois em 24 h de sucção ocorreu um decaimento linear de 50% da pressão inicial interna da CA.

Em cada trecho, após a aplicação do método da CF convencional, também foi aplicado, nos mesmos pontos, o método da CSCA. Assim como no método convencional, nos trechos de pequeno porte as CSs foram fixadas em hastes metálicas de sustentação. Nos trechos de maior porte, as CSs foram acopladas à estrutura metálica quadrada, amarradas e ancoradas em árvores ou pontes (Figura 3.1). A estrutura quadrada metálica teve a função de sustentar as CSs, além de proteger as CAs e os demais dispositivos. Na metade da distância do trecho, no centro do escoamento, duas cúpulas foram instaladas e ajustadas de modo que uma ficou suspensa a no mínimo 2 cm acima da superfície interfacial ar-água (CSCAac) e em seguida a outra 2 cm abaixo (CSCAab). Depois de instaladas, o início da amostragem foi computado a partir do momento em que ocorreu o acoplamento da espiga no corpo de retenção. Após 24 h de amostragem, o desacoplamento do sistema de engate-rápido cessou a coleta. Nesse mesmo período de amostragem, também foi instalada uma CA a 1 m do solo nas margens da seção onde foi instalada a CSCA. Tal instalação teve a finalidade de avaliar as possíveis contribuições atmosféricas na CS acima da superfície da água.

No laboratório da EMBRAPA – Pecuária Sudeste, as câmaras de autoarmazenamento contendo os gases capturados, ainda com pressão relativa negativa (i.e., aproximadamente entre -44,8 a -58,6 kPa), foram pressurizadas positivamente até 10,4 kPa com  $\text{N}_2$  up 5.0. Esta pressurização causou uma diluição nas concentrações dos gases e facilitou a leitura pelo cromatógrafo gasoso. Previamente às análises, o cromatógrafo foi adaptado com espiga de engate-rápido para extrair os gases contidos no interior das CAs. Além disso, as condições analíticas cromatográficas foram semelhantes às utilizadas na amostragem pelo método da CF convencional.

A estimativa das emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  pelos trechos ocorreu em quatro etapas: 1ª) cálculo do número de mols totais existentes no interior da CS por meio da lei do gás ideal; 2ª) cálculo do número de mols do gás de interesse por meio da razão entre a fração molar fornecida pelo cromatógrafo e a número de mols totais existentes no interior da CS; 3ª) cálculo do fator de diluição (Equação 3.1), que correspondeu na razão entre as pressões absolutas (i.e., soma entre as pressões atmosféricas e relativas) no interior da CA antes e depois da pressurização; e 4ª) estimativa da emissão do gás de interesse por meio da relação entre os passos anteriores, a área abrangida pela CS e o tempo de mensuração (Equação 3.2).

$$f_c = \frac{Patm + (|P_i| + |P_c|)}{Patm + (|P_c| + P_F)} \quad (3.1)$$

Em que,  $f_c$  é o fator de diluição dos gases no interior da CA (-),  $Patm$  é a pressão atmosférica absoluta local (Pa),  $P_i$  é a pressão relativa da CA antes do início da amostragem (aproximadamente -91.700 Pa),  $P_c$  é a pressão relativa (Pa) da CA após a coleta dos gases e antes da diluição com  $N_2$  e  $P_F$  é a pressão relativa da CA após a diluição com  $N_2$  (aproximadamente 10.342 Pa).

$$E_{gás} = \frac{\left( \frac{Patm V_{cs}}{RTmedar} \right) X f_c}{At} \quad (3.2)$$

Em que,  $E_{gás}$  é a emissão do gás de interesse, em fluxo ( $\text{mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ),  $V_{cs}$  é o volume útil (i.e., volume total – volume ocupado pela água) do interior das CSs posicionadas acima e abaixo da superfície da água ( $\text{m}^3$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $Tmedar$  é temperatura média do ar durante as coletas (K),  $X$  é fração molar do gás de interesse fornecida pelo cromatógrafo (-),  $A$  é a área superficial abrangida pela CS ( $\text{m}^2$ ) e  $t$  é o tempo de sucção pela CA (dia).

Nas CAs que succionaram os gases atmosféricos, foram estimadas as taxas de concentração (Equação 3.3), pois em tais câmaras não foram acopladas as CSs de áreas especificadas.

$$E_{gásatm} = \frac{\left( \frac{Patm V_{cs}}{RTmedar} \right) X f_c}{V_{ca} t} \quad (3.3)$$

Em que,  $E_{gásatm}$  é a taxa de concentração do gás de interesse ( $\text{mol m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ ) e  $V_{ca}$  é o volume da CA ( $\text{m}^3$ ).

#### 3.4.4 Estimativa das concentrações de $CO_2$ e $CH_4$ dissolvidos na coluna de água, de saturação na água e atmosféricas

A determinação das concentrações de  $CO_2$  e  $CH_4$  dissolvidos na coluna de água, de saturação na água e no ar, foi realizada por meio do método *headspace*. Antes das coletas, seringas com válvulas de três vias foram parcialmente preenchidas com 10 mL de  $N_2$ . Tais seringas foram utilizadas em campo, onde foi preenchido o volume total (i.e., 20 mL) com mais 10 mL de amostras de água coletadas no centro do escoamento e em três pontos ao longo do trecho (jusante, meio e montante). Assim, um *headspace* foi criado dentro de cada

seringa com uma proporção 1:1 de N<sub>2</sub> e água. Em campo, a fim de garantir as condições físicas de temperatura e pressão no local, as três seringas foram vigorosamente agitadas, por aproximadamente 5 min, conforme orientações de Schade, Bailio e McDowell (2016), para que os gases dissolvidos na água migrassem para a forma gasosa (i.e., fenômeno de *stripping*). Após a agitação, 10 mL de gases contidos no *headspace* foram transferidos, por meio de uma agulha, para frascos de 11,5 mL previamente evacuados. Os frascos foram pressurizados por meio da diluição com N<sub>2</sub> e conduzidos para análise cromatográfica.

As concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no interior de cada frasco foram estimadas de acordo com quatro etapas: 1<sup>a</sup>) cálculo do número de mols totais existentes no interior do frasco por meio da lei do gás ideal; 2<sup>a</sup>) cálculo do número de mols do gás de interesse por meio da razão entre a fração molar fornecida pelo cromatógrafo e a número de mols totais; 3<sup>a</sup>) cálculo do fator de diluição (Equação 3.4), que corresponde à razão entre o volume de amostra e o volume de N<sub>2</sub> inserido; e 4) Estimativa da concentração dos gases por meio da relação entre os passos anteriores e aplicação da Equação 3.5.

$$f_v = \frac{V_F}{V_i} \quad (3.4)$$

Em que,  $f_v$  é o fator de diluição dos gases no interior do frasco (-),  $V_F$  é o volume final do frasco após a diluição com N<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>) e  $V_i$  é o volume inicial do frasco com a amostra de gases (m<sup>3</sup>).

$$C_{gásdiss} = \frac{\left( \frac{P V_v}{R T a r} \right) X f_v}{V_a} \quad (3.5)$$

Em que,  $C_{gásdiss}$  é a concentração do gás de interesse dissolvido na água (mol m<sup>-3</sup>),  $V_a$  é o volume de amostra injetada no cromatógrafo (i.e., 1 x 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>),  $X$  é a fração molar do gás de interesse. Por fim, foi realizada uma média aritmética dos três valores de  $C_{gásdiss}$  obtidos por coleta.

A determinação das concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> presentes na atmosfera teve procedimento similar à estimativa das concentrações dos gases dissolvidos na água. Em campo, também em três pontos ao longo do trecho (jusante, meio e montante), foram coletados 20 mL de amostra de ar atmosférico e transferidos para frascos de 11,5 mL previamente evacuados. A partir das análises cromatográficas, as concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no interior de cada frasco foram estimadas de acordo com três etapas: 1<sup>a</sup>) cálculo do número de mols totais existentes no interior do frasco por meio da lei do gás ideal; 2<sup>a</sup>) cálculo do número de mols do gás de interesse por meio da razão entre a fração molar fornecida pelo



cromatógrafo e o número de mols totais; 3<sup>a</sup>) Estimativa da concentração dos gases por meio da relação entre os passos anteriores e aplicação da Equação 3.6.

$$C_{gásatm} = \frac{\left( \frac{P_v V_v}{RT_{ar}} \right) X}{V_a} \quad (3.6)$$

Em que,  $C_{gásatm}$  é a concentração do gás de interesse presente na atmosfera ( $\text{mol m}^{-3}$ ). Por fim, foi realizada uma média aritmética dos três valores de  $C_{gásatm}$  obtidos por coleta.

As concentrações de saturação na água do  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  foram estimadas por meio da lei de Henry (Equação 3.7). Para a obtenção dessas concentrações, foram utilizados os resultados obtidos na determinação da concentração atmosférica de gases.

$$C_{gásat} = \frac{P_{gás}}{He} \quad (3.7)$$

Em que,  $C_{gásat}$  é concentração de saturação do gás de interesse na água ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $P_{gás}$  é a pressão parcial do gás atmosférico de interesse (atm) e  $He$  é a constante de Henry ( $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$ ). As constantes de Henry adimensionais à 20°C são 1.13 ( $\text{CO}_2$ ) e 64.4 ( $\text{CH}_4$ ) (CHAPRA, 1997; KAVANAUGH; TRUSSELL, 1980). Tais constantes foram convertidas para  $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$  e corrigidas de acordo com a temperatura do ar no momento das coletas. Essa correção ocorreu por meio do software gratuito fornecido pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos (EPA, 2023).  $P_{gás}$  foi obtido por meio da multiplicação entre a fração molar fornecida pelo cromatógrafo (considerada como ppmv) e a pressão absoluta local (atm). Por fim, foi realizada a média aritmética dos três valores de  $C_{gásat}$  obtidos por trecho e coleta.

### 3.4.5 Estimativa do $K_{600}$ nas emissões de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$ pelos rios e riachos estudados

Em cada coleta e trecho analisado, três  $K_{600}$  foram obtidos (i.e., para os métodos da CF convencional, CSCA abaixo e CSCA acima da superfície da água). Para a estimativa do  $K_{600}$  para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , foi utilizada a lei de Fick que corresponde à difusão molecular e/ou turbulenta (Equação 3.8). Assim, por meio das emissões, concentrações dissolvidas e de saturação de ambos os gases na água, foi possível estimar o  $K_{600}$  para cada curso de água, de acordo com as diferentes metodologias de estimativa das emissões empregadas.

$$K_{gás} = \frac{E_{gásmet}}{(C_{gásat} - C_{gásdiss})} \quad (3.8)$$

Em que,  $K_{gás}$  é a velocidade de troca gasosa do gás de interesse ( $\text{m dia}^{-1}$ )  $E_{gásmet}$  é a emissão do gás de interesse ( $\text{mol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ ) obtido por determinado método,  $C_{gásat}$  é a

concentração de saturação do gás na água ( $\text{mol m}^{-3}$ ) e  $C_{gásdiss}$  é a concentração observada do gás de interesse dissolvido na coluna de água ( $\text{mol m}^{-3}$ ) obtida pelo método *headspace* (Equação 3.5).  $C_{gássat}$  foi calculada de acordo com a Equação 3.7.  $p_{gás}$  variou entre os três métodos utilizados na estimativa das emissões e foi obtido por meio da multiplicação entre a fração molar fornecida pelo cromatógrafo (ppmv) e a pressão absoluta local (atm).

Os  $K_{600}$  obtidos foram corrigidos para a temperatura padrão de 20°C (Equações 3.9 e 3.10, RAYMOND *et al.*, 2012) e padronizados para o número de Schmidt 600 (Equação 3.11, RAYMOND *et al.*, 2012) a fim de realizar comparações com coeficientes de outros locais.

$$Sch_{CO_2} = 1911 - 118,11T_{medag} + 3,453T_{medag}^2 - 0,0413T_{medag}^3 \quad (3.9)$$

$$Sch_{CH_4} = 1898 - 114,28T_{medag} + 3,29T_{medag}^2 - 0,0391T_{medag}^3 \quad (3.10)$$

$$K_{600\ gás} = K_{gás} \left( \frac{600}{Sch_{gás}} \right)^{-0,5} \quad (3.11)$$

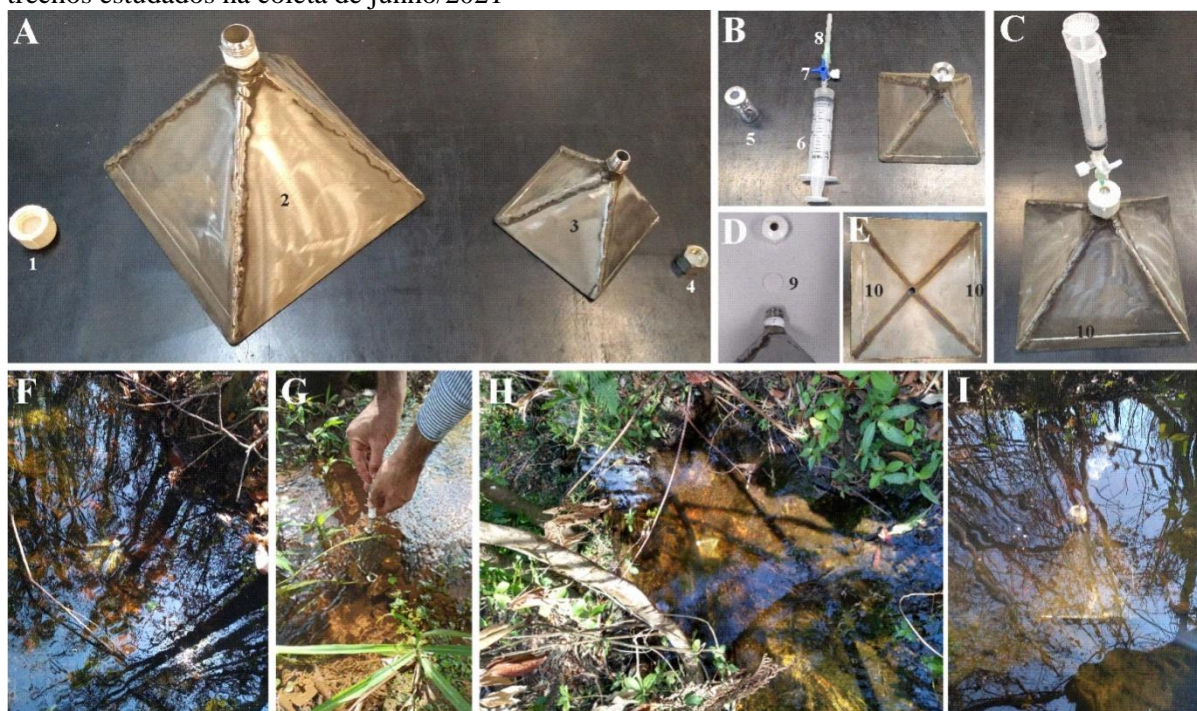
Em que,  $Sch_{CO_2}$  e  $Sch_{CH_4}$  são os números de Schmidt (-) para o  $CO_2$  e  $CH_4$ , respectivamente,  $T_{medag}$  é a temperatura média da água (°C),  $K_{600gás}$  é o coeficiente de velocidade de troca gasosa ( $\text{m dia}^{-1}$ ) do gás de interesse padronizado para o número de Schmidt 600 e  $Sch_{gás}$  é o número de Schmidt obtido para o gás de interesse (-).

#### 3.4.6 Método do DP

O DP foi idealizado e elaborado para aplicação na última coleta (i.e., jun/2021). Esse dispositivo objetivou facilitar a quantificação das emissões pela via EB por ambientes aquáticos rasos (i.e., profundidades entre 10 e 50 cm), uma vez que foi capaz de capturar as bolhas provenientes do sedimento. O DP foi construído com aço inoxidável 304 e espessura de 3,2 mm (Figura 3.2). Dois tamanhos foram confeccionados a fim de ampliar a faixa de aplicação e contemplar alguns diferentes trechos analisados neste estudo (i.e., de menor porte). As pirâmides possuíam bases quadradas e abrangeram áreas de 0,01  $\text{m}^2$  e 0,04  $\text{m}^2$ , com volumes de 0,25 e 2 L, respectivamente. No topo de cada pirâmide, foi fixado um dispositivo que permitiu a conexão com o volume interno do dispositivo e uma vedação por meio da inserção de septos de borracha clorobutílica seguido de uma capa de rosqueamento. O topo do DP possuiu o objetivo de armazenar as bolhas originadas exclusivamente do sedimento e facilitar a captura dessas bolhas. Além disso, em dois lados opostos da pirâmide, foram confeccionadas duas aberturas de 2 mm de espessura ao longo da lateral, a 1 cm da base. Tais aberturas possuíam a função de garantir fluxo de água e evitar a formação de

possíveis zonas mortas, que poderiam propiciar o desenvolvimento de condições anóxicas dentro do dispositivo.

**Figura 3.2** - Fotos e detalhes dos dispositivos piramidais (DP) e dos dispositivos auxiliares utilizados na estimativa das emissões, pela via ebulitiva, de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) pelos trechos estudados na coleta de junho/2021



- 1 – Tampa, em PVC, do dispositivo piramidal maior
- 2 – Dispositivo piramidal de 2 L
- 3 – Dispositivo piramidal de 0,25 L
- 4 – Tampa, em aço inoxidável, do dispositivo piramidal menor
- 5 – Frasco de borossilicado de 11,5 mL

- 6 – Seringa
- 7 – Torneira de 3 vias
- 8 – Agulha
- 9 – Septo de silicone e politetrafluoretileno
- 10 – Aberturas de 2 mm situada à 1 cm da base

Fonte: Autor (2023)

O DP foi instalado em quatro trechos (i.e., BRO, CAN, ESP e EGV) e fixado em quatro transectos, cujas distâncias foram definidas uniformemente em relação ao tamanho dos trechos. Os demais trechos (i.e., TMN, QLB e MJL) não possuíram condições adequadas para a aplicação do DP (i.e., trecho com profundidades menores que 10 cm, ou maiores que 50 cm, com águas turbulentas e elevada turbidez). No centro do transecto, o DP foi cuidadosamente mergulhado sem a tampa, a fim de garantir total preenchimento com água, posicionado no centro do escoamento, com as aberturas direcionadas para o sentido favorável ao fluxo da água. Após submerso, a tampa foi fixada no dispositivo a fim de evitar a possível contribuição de bolhas oriundas da atmosfera. As massas dos DPs (aproximadamente 0,5 e 2,2 kg) garantiram a estabilidade desses dispositivos no curso de água. Ao final de 24 h, período que também correspondeu à aplicação do método CSCA, os gases armazenados no interior do DP e localizados no topo, foram extraídos com o uso da seringa e agulha e inseridos em frascos

de borossilicato de 11,5 mL. Nos frascos, as amostras que não atingiram o volume 20 mL foram diluídas com N<sub>2</sub>, a fim de pressurizá-las positivamente para posterior análise cromatográfica.

A determinação das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pela via EB foi realizada em quatro etapas: 1<sup>a</sup>) cálculo do número de mols totais existentes no interior do frasco por meio da lei do gás ideal; 2<sup>a</sup>) cálculo do número de mols do gás de interesse por meio da razão entre a fração molar fornecida pelo cromatógrafo e a número de mols totais do frasco; 3<sup>a</sup>) cálculo do fator de diluição (Equação 3.4), que corresponde na razão entre o volume da amostra e o volume de N<sub>2</sub> inserido; 4) Estimativa da emissão por meio da relação entre os passos anteriores, o volume de bolhas, área abrangida pelo DP e o tempo de mensuração (Equação 3.12, MCCLURE *et al.*, 2020).

$$EB_{gás} = \frac{\left( \frac{P_v V_v}{RTmedag} \right) Xf_v}{V_a} \left( \frac{V_b}{At} \right) \quad (3.12)$$

Em que,  $EB_{gás}$  é a emissão do gás de interesse pela via ebulitiva, expresso em fluxo (mol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>),  $P_v$  é a pressão absoluta do frasco após a diluição (Pa),  $V_v$  é o volume total do interior do frasco (m<sup>3</sup>),  $R$  é a constante universal dos gases ideais (8,314 m<sup>3</sup> Pa mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $Tmedag$  é temperatura média da água durante as coletas (K),  $X$  é fração molar do gás fornecida pelo cromatógrafo (-),  $V_a$  é o volume de amostra injetada no cromatógrafo (1 x 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>),  $V_b$  é o volume total de bolhas que foram inseridas no frasco antes da diluição (m<sup>3</sup>),  $A$  é a área abrangida pelo DP e  $t$  é o tempo de mensuração (dia).

### 3.4.7 Análises estatísticas

Após compilação dos dados, foi verificado o tipo de distribuição estatística por meio do teste de *Shapiro-Wilk*. Constatada a não normalidade, as estatísticas não paramétricas de *Wilcoxon* e teste de correlação de *Spearman* foram aplicadas. O teste de *Wilcoxon* objetivou verificar se as emissões foram diferentes em relação aos métodos convencionais e aprimorados aplicados em cada trecho e campanha de coleta. Para isso, o teste foi pareado em relação aos métodos CF, CSCAab e CSCAac. O teste de correlação de *Spearman* foi aplicado com todas as variáveis relacionadas à caracterização física, hidrológica e hidráulica dos trechos, físico-químicas da água, emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estimadas e também entre as diferentes concentrações de gases e o K<sub>600</sub>. Todas as análises estatísticas foram desenvolvidas por meio do software Statistica (versão 10, StatiSoft Inc., Tulsa/Oklahoma, EUA).

### 3.5 Resultados

#### 3.5.1 Variáveis físico-químicas, hidrológicas e hidráulicas estimadas nos trechos dos rios e riachos estudados

Os resultados detalhados estão disponíveis no Apêndice 3.1 e muitos coincidem com os mesmos dados já apresentados no Capítulo II (item 2.5.1) dessa tese.

A declividade se manteve constante em todas as campanhas de coleta, sendo que o maior valor foi apresentado por CAN ( $0,06 \text{ m m}^{-1}$ ) e o menor por MJL ( $0,01 \text{ m m}^{-1}$ ). BRO apresentou a menor Tmedar ( $12,13^\circ\text{C}$ ) e ESP a maior ( $29,55^\circ\text{C}$ ), ambos em jun/21. QLB apresentou os maiores valores de Rey (mediana de  $1,22 \times 10^6$ ) e MJL de Fr (mediana de 0,2), o que representou escoamentos turbulentos e subcríticos. TMN apresentou menores valores de Rey (mediana de  $7,55 \times 10^3$ ) ainda sendo considerado escoamento turbulento. BRO também apresentou escoamento subcrítico (mediana igual a 0,01). Tmedag apresentou o menor valor em TMN ( $15,58^\circ\text{C}$  em jul/19) e o maior em MJL ( $26,30^\circ\text{C}$  em dez/20).

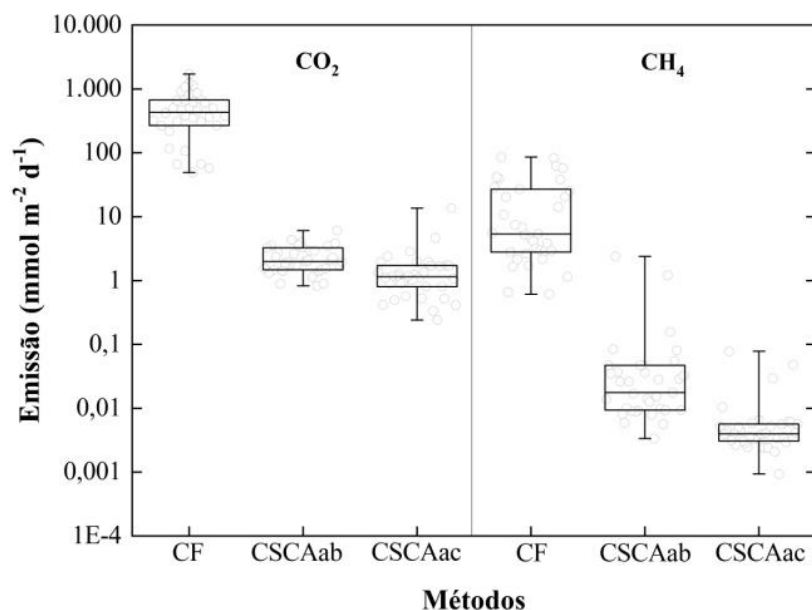
#### 3.5.2 Emissões de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$ estimadas pelos métodos CF, CSCAab e CSCAac

De acordo com o método da CF, as emissões de  $\text{CO}_2$  variaram entre 49,05 e  $1.701 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  nos trechos TMN (em mar/19) e ESP (em jul/19), respectivamente (Figura 3.3, Apêndice 3.2). A emissão mediana desse gás foi de  $432,39 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  e correspondeu a 80 vezes mais que as de  $\text{CH}_4$  pelos mesmos trechos (mediana de  $5,37 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ). As emissões de  $\text{CH}_4$  variaram entre 0,61 (TMN) e  $85,89 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (QLB) (Figura 3.3, Apêndice 3.2), sendo que EGV, QLB e MJL apresentaram a maior mediana de emissões (mediana do conjunto igual a  $28,61 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) em relação aos demais trechos (mediana do conjunto igual a  $2,97 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ).

As emissões estimadas pelo método CSCAab variaram entre 0,83 (CAN em fev/20) e  $6,00 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (MJL em mar/19) e entre 0,003 (ESP em dez/20) e  $0,16 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (EGV e fev/20) (Figuras 3.3 e 3.4, Apêndice 3.2). Considerando-se todos os trechos e coletas realizadas, as medianas de emissões foram  $1,98$  e  $0,017 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , respectivamente. As emissões estimadas pelo método CSCAac variaram de 0,24 (TMN em dez/20) a  $13,54 \text{ mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (MJL em mar/19) e entre 0,001 (TMN em dez/20) e  $0,048 \text{ mmol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (MJL em mar/19) (Figuras 3.3 e 3.4, Apêndice 3.2). Considerando-

se todos os trechos e coletas realizadas, as medianas de emissões foram 1,15 e 0,04 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente.

**Figura 3.3** - Emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) pelos rios e riachos estudados referente às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021 e agrupadas de acordo com os métodos da câmara flutuante convencional (CF), da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento abaixo (CSCAab) e acima (CSCAac) da superfície da água. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais correspondem às medianas e os traços correspondem aos valores máximo e mínimo

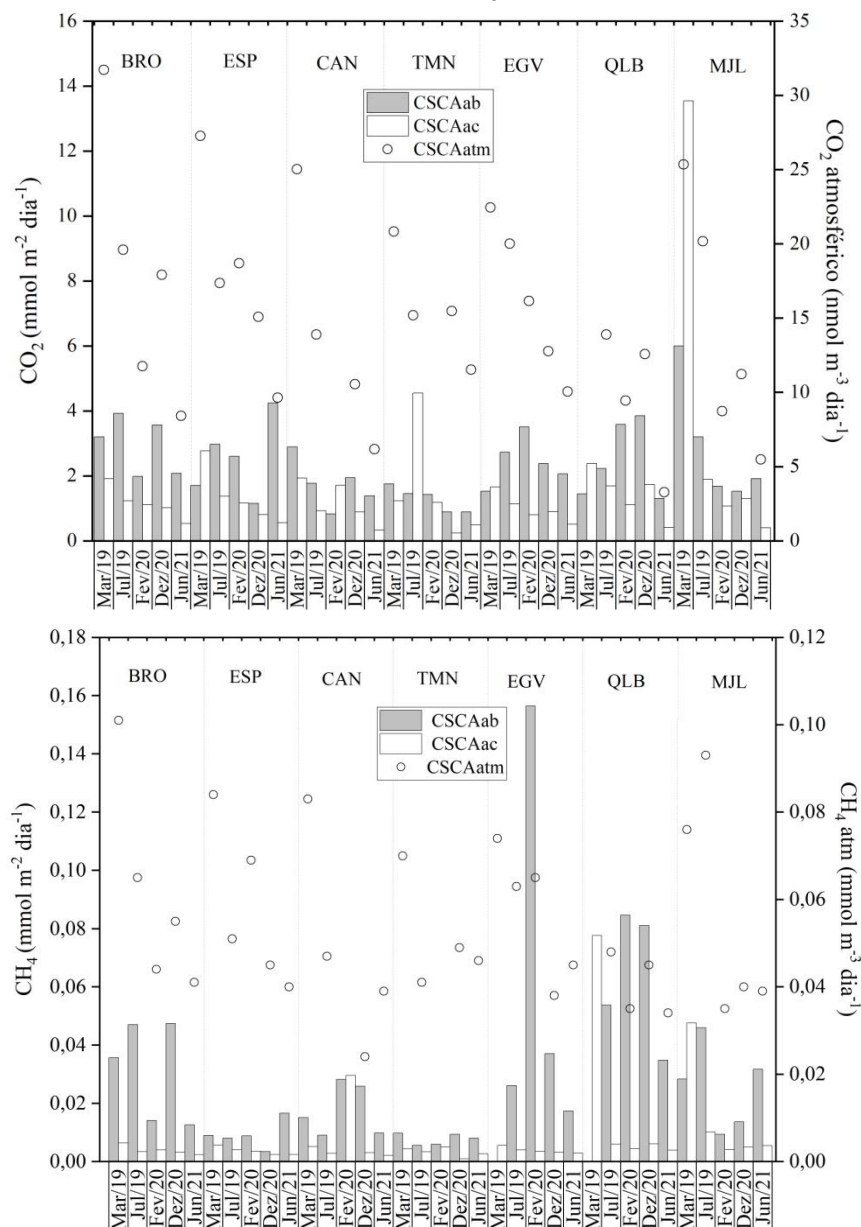


Fonte: Autor (2023)

As emissões estimadas pelo método CSCAab variaram entre 0,83 (CAN em fev/20) e 6,00 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (MJL em mar/19) e entre 0,003 (ESP em dez/20) e 0,16 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (EGV e fev/20) (Figuras 3.3 e 3.4, Apêndice 3.2). Considerando-se todos os trechos e coletas realizadas, as medianas de emissões foram 1,98 e 0,017 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente. As emissões estimadas pelo método CSCAac variaram de 0,24 (TMN em dez/20) a 13,54 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (MJL em mar/19) e entre 0,001 (TMN em dez/20) e 0,048 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (MJL em mar/19) (Figuras 3.3 e 3.4, Apêndice 3.2). Considerando-se todos os trechos e coletas realizadas, as medianas de emissões foram 1,15 e 0,04 mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente.

Em relação ao método da CF, as emissões de ambos os gases apresentaram maiores percentis 25 e 75% e medianas em relação a CSCAab e CSCAac. O teste de *Wilcoxon* confirmou essa diferença, indicando que os aparatos produziram estimativas estatisticamente diferentes (Tabela 3.3).

**Figura 3.4** - Emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) e concentrações atmosféricas relacionadas aos rios e riachos estudados, referente às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. As emissões foram estimadas pelo método da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento abaixo (CSCAab), acima (CSCAac) da superfície da água e também a CSCA atmosférica (CSCAatm). BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espreado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo, MJL ao rio Monjolinho



Fonte: Autor (2023)

Ao considerar as concentrações atmosféricas capturadas pela CSCA instalada na margem (CSCAatm), BRO apresentou os maiores valores para o  $\text{CO}_2$  ( $31,71 \text{ nmol m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ ) e  $\text{CH}_4$  ( $0,1 \text{ nmol m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ ) em mar/19 (Figura 3.4, Apêndice 3.2). Ao longo das coletas e em todos os trechos, houve uma tendência de decréscimo nas concentrações de ambos os gases presentes no interior da CSCAatm. Essa tendência também foi observada na CSCAac,

indicando que ambas as concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> certamente foram capturadas pela CSCAac, juntamente com as emissões de ambos os gases pelos ambientes aquáticos.

**Tabela 3.3** - Probabilidades de significâncias obtidas pelo teste pareado de *Wilcoxon*, em relação à comparação das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) estimadas pelos métodos da câmara flutuante convencional (CF) e da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento posicionada abaixo (CSCAab) e acima (CSCAac) da superfície da água. As comparações significativas ( $p < 0,05$ ) foram destacadas em negrito

		CF		CSCAab		CSCAac	
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
CF	CO <sub>2</sub>	1,00					
	CH <sub>4</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00				
CSCAab	CO <sub>2</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00			
	CH <sub>4</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00		
CSCAac	CO <sub>2</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00	
	CH <sub>4</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00

Fonte: Autor (2023)

### 3.5.3 Coeficientes $K_{600}$ relacionados às emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos trechos dos rios e riachos estudados

As concentrações de CO<sub>2</sub> dissolvido na coluna de água foram maiores em MJL (2.630 mmol m<sup>-3</sup> em mar/19) e menores em QLB (33,54 mmol m<sup>-3</sup> em fev/20) (Apêndice 3.2). A variação dessas concentrações foi maior em TMN, com mediana igual a 158,81 mmol m<sup>-3</sup>. Já a concentração de saturação na água desse gás variou entre 2,31 a 121,73 mmol m<sup>-3</sup> em MJL (mar/19) e EGV (mar/19), respectivamente. Na atmosfera, o CO<sub>2</sub> esteve presente em concentrações que variaram de 2,73 (TMN em jul/19) a 1.057 mmol m<sup>-3</sup> (ESP em jun/21), superiores às de saturação na água. Esse fato também ocorreu com o CH<sub>4</sub>, para o qual as concentrações atmosféricas variaram entre 55,95 (TMN em mar/19) e 12.439 μmol m<sup>-3</sup> (EGV, jul/19) (Apêndice 3.3). A concentração de saturação na água de CH<sub>4</sub> variou entre 0,73 e 81,18 μmol m<sup>-3</sup> (ambas em mar/19), nos trechos TMN e EGV, respectivamente. Tais saturações foram menores que as concentrações de CH<sub>4</sub> dissolvido na água (variação entre 77,63 e 14.910 μmol m<sup>-3</sup>) (Apêndice 3.3). Assim, para ambos os gases e em todos os trechos e coletas, as concentrações dissolvidas na água foram superiores às de saturação, o que indicou a evasão dos gases para a atmosfera.

Para o CO<sub>2</sub>, os valores de  $K_{600}$  dos trechos estimados de acordo pelo método CF convencional (CF- $K_{600}$ -CO<sub>2</sub>) variaram entre 0,21 (TMN em jun/21) e 269,88 cm h<sup>-1</sup> (QLB em fev/20) (Figura 3.5, Apêndice 3.3), com as menores medianas apresentadas por CAN, TMN e MJL (6,01; 6,05; e 7,08 cm h<sup>-1</sup>, respectivamente). Além disso, os valores de CF- $K_{600}$ -CO<sub>2</sub>



apresentaram maior variação em relação ao CH<sub>4</sub> (Figura 3.5, Apêndice 3.3). De acordo com o método da CF convencional, para o CH<sub>4</sub> (CF-K<sub>600</sub>-CH<sub>4</sub>), essa velocidade variou de 0,40 (TMN em jun/21) a 303,02 cm h<sup>-1</sup> (EGV em mar/19). Os valores máximos de CF-K<sub>600</sub>-CH<sub>4</sub> foram até 1,12 vezes maiores que os para o CO<sub>2</sub>. Além disso, considerando todos os trechos e coletas, QLB apresentou as maiores medianas de K<sub>600</sub> para ambos os gases (medianas iguais a 91,79 cm h<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e 122,83 cm h<sup>-1</sup> para o CH<sub>4</sub>).

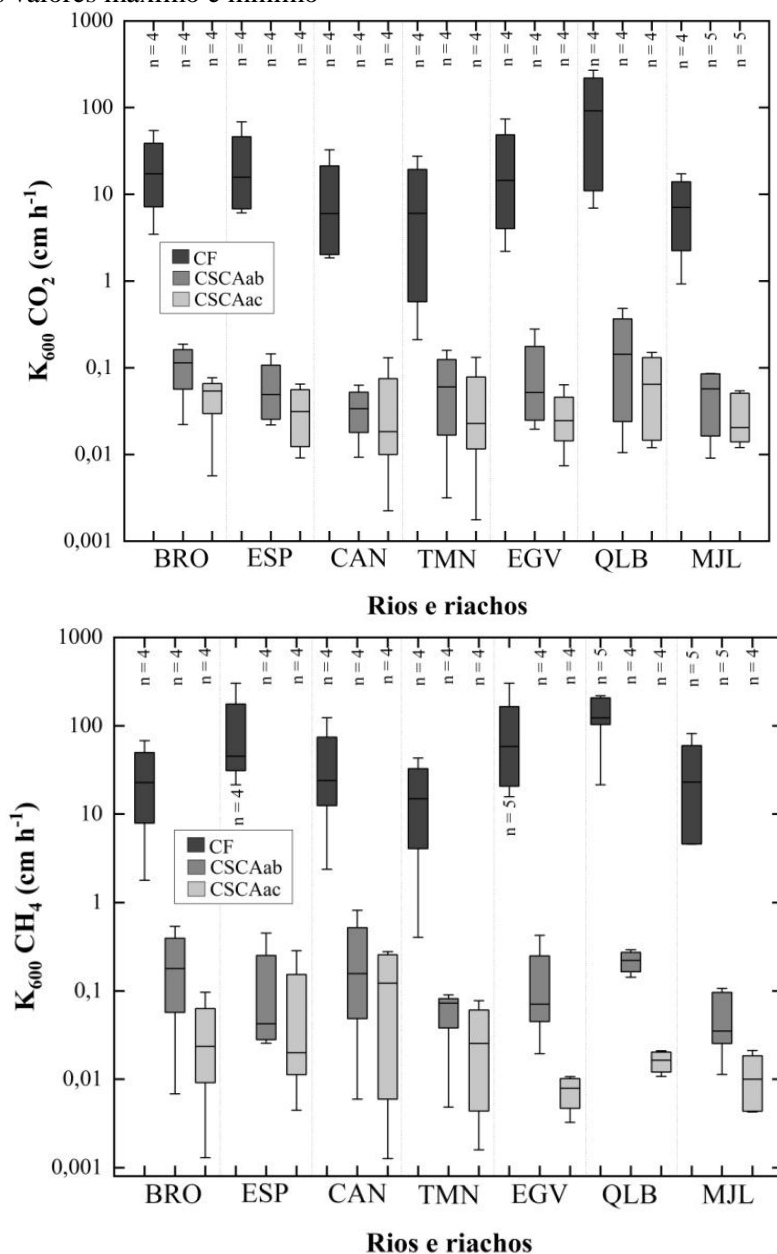
Similar ao perfil das concentrações (Apêndice 3.3), em todas as coletas e trechos, os valores de K<sub>600</sub> obtidos pelos métodos CSCA abaixo e CSCA acima foram inferiores ao CF convencional. Os valores de K<sub>600</sub> para o CO<sub>2</sub> e estimados pela CSCAab variaram entre 0,003 (TMN) e 0,48 cm h<sup>-1</sup> (QLB) e para o CH<sub>4</sub> variaram entre 0,005 (TMN) e 23,4 cm h<sup>-1</sup> (BRO). Na CSCAac, K<sub>600</sub> para o CO<sub>2</sub> variou entre 0,002 (CAN e TMN) e 0,15 cm h<sup>-1</sup> (QLB) e para o CH<sub>4</sub> entre 0,001 e 1,73 cm h<sup>-1</sup> ambas no BRO. Além disso, os valores medianos de K<sub>600</sub> para CSCAac foram menores para ambos os gases em relação à CF e CSCAab em todos os trechos e coletas. O teste de *Wilcoxon* indicou que em relação à CF convencional, para ambos os gases, CSCAab e CSCAac foram estatisticamente diferentes no que concerne os valores de K<sub>600</sub>. Entretanto, para ambos os gases, os K<sub>600</sub> obtidos pelas CSCAab não apresentaram diferença significativa em relação à CSCAac (Tabela 3.4).

**Tabela 3.4** - Probabilidades de significâncias obtidas pelo teste pareado de *Wilcoxon*, em relação à comparação das velocidades de trocas gasosas para o dióxido de carbono (K<sub>600</sub>-CO<sub>2</sub>) e metano (K<sub>600</sub>-CH<sub>4</sub>) estimadas pelos métodos da câmara flutuante convencional (CF) e da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento posicionada abaixo (CSCAab) e acima (CSCAac) da superfície da água. As comparações significativas ( $p < 0,05$ ) foram destacadas em negrito

		CF		CSCAab		CSCAac	
		K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>
CF	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	1,00					
	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00				
CSCAab	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00			
	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	p > 0,05	1,00		
CSCAac	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	1,00	
	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	<b>p &lt; 0,05</b>	p > 0,05	1,00

Fonte: Autor (2023)

**Figura 3.5** - Velocidades de trocas gasosas ( $K_{600}$ ) para o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) relacionadas aos trechos dos rios e riachos estudados nas coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. Velocidades relacionadas aos métodos da câmara flutuante convencional (CF) e da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento abaixo (CSCAab) e acima (CSCAac) da superfície da água. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espreado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho.  $n$  é o número de dados. As caixas representam os percentis 25 e 75%, as linhas centrais correspondem às medianas e os traços correspondem aos valores máximo e mínimo



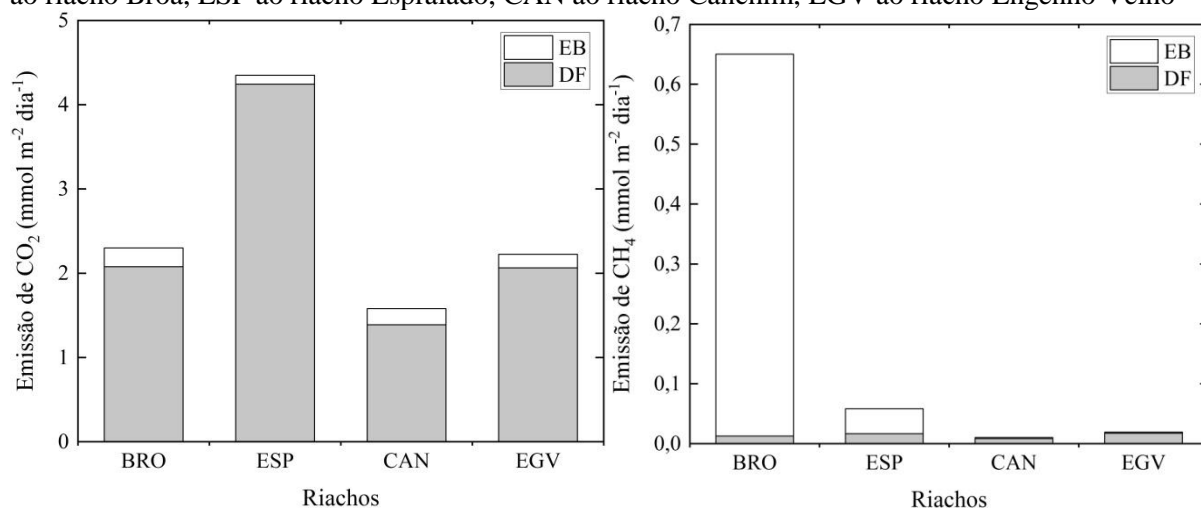
Fonte: Autor (2023)

#### 3.5.4 Emissões de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$ exclusivas das vias DF e EB

A fim de refinar a análise das emissões pelas vias DF e EB, considerou-se que as emissões estimadas pela CF foram exclusivamente pela via DF, pois os coeficientes angulares

de ajuste foram todos superiores a 0,9. As emissões pela via EB foram exclusivamente obtidas pelo método do DP proposto nessa pesquisa. Dessa forma, nesse último método, as emissões estimadas pela via EB variaram de 0,11 a 0,22 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e de 0,002 a 0,638 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (Figura 3.6, Apêndice 3.4). As emissões pela via DF variaram de 1,39 a 4,24 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e entre 0,008 e 0,017 mmol CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (Figura 3.6, Apêndice 3.4). Todos esses dados foram referentes à coleta de jun/21. Além disso, para o CO<sub>2</sub>, a via DF apresentou predominância de maiores valores em relação à EB. Para o CH<sub>4</sub>, a via EB apresentou predominância de maiores valores nos trechos BRO e ESP em relação a DF.

**Figura 3.6** - Emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), pelas vias difusiva (DF) e ebulitiva (EB), pelos riachos estudados, referente à coleta de junho/2021. Emissões pela via DF foram atribuídas exclusivamente às estimativas pelo método da câmara flutuante convencional. Emissões pela via EB foram atribuídas às estimativas pelo método do dispositivo piramidal. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espraiado, CAN ao riacho Canchim, EGV ao riacho Engenho Velho



Fonte: Autor (2023)

### 3.5.5 Correlações entre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, estimadas pelos diferentes métodos, com as variáveis da água

Os resultados do teste de *Spearman* estão apresentados no Apêndice 3.5. Entre as variáveis físico-químicas, hidrológicas e hidráulicas, a profundidade se correlacionou positivamente com a maioria das estimativas das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, com *r* variando entre 0,39 (CSCAab) e 0,51 (CF). Além disso, as emissões de ambos os gases estimadas pela CSCAac apresentaram a maior quantidade de correlações positivas e negativas com as variáveis físico-químicas, hidrológicas e hidráulicas (14 variáveis). Nessa situação, a maior correlação positiva (*r* = 0,64) foi entre Cinorg e a emissão de CH<sub>4</sub> (estimada pela CSCAac) e

a maior correlação negativa ( $r = -0,4$ ) foi entre a emissão desse mesmo gás e método e a concentração de OD.

Entre os métodos utilizados, a maior correlação positiva ( $r = 0,77$ ) foi entre as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  estimadas pela CSCAac. Ambas as emissões também estiveram positivamente correlacionadas ( $r$  variando entre 0,45 e 0,71) com ambas as concentrações atmosféricas estimadas pela CSCAatm, indicando a influência desses gases na CSCAac. Além disso, a maior correlação ( $r = 0,92$ ) foi encontrada entre as concentrações de ambos os gases estimadas pelas CSCAatm. As emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , estimadas pelos métodos CF e CSCAab, também estiveram positivamente correlacionadas uma com a outra ( $r = 0,55$  para a CF e  $r = 0,61$  para a CSCAab).  $\text{CH}_{4\text{sat}}$  e  $\text{CH}_{4\text{atm}}$  apresentaram correlações positivas ( $r$  variando entre 0,4 e 0,62) entre as emissões de ambos os gases estimadas pelas CF, CSCAab e CSCAac.  $\text{CH}_{4\text{diss}}$  apresentou correlação negativa entre as concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  estimadas pela CSCAatm. Isso indicou que, quanto maior a concentração desses gases dissolvidos na coluna de água, menor foi a concentração atmosférica. Além disso, as correlações entre as concentrações de  $\text{CO}_2$  atmosféricas, dissolvidas e de saturação na água e os métodos utilizados foram mais limitadas em relação às de  $\text{CH}_4$ . Todos os  $K_{600}$  estimados foram negativamente correlacionados com o pH, com valores que variaram entre -0,39 (CF- $K_{600}\text{-CH}_4$  versus pH) e -0,54 (CSCAab- $K_{600}\text{-CH}_4$  versus pH). Os valores de CF- $K_{600}\text{-CH}_4$  foram positivamente correlacionados com as emissões de ambos os gases estimadas pelos métodos CF, CSCAab e CSCAac utilizados.

### 3.6 Discussão

Os resultados evidenciaram que as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  estimadas pelos métodos CF convencional e CSCA foram estatisticamente diferentes (Tabela 3.3). As emissões obtidas pela CF para ambos os gases apresentaram valores superiores às estimadas pelos métodos CSCAab e CSCAac propostos (Figura 3.3). Para o  $\text{CO}_2$ , a mediana de todas as emissões foi até 218 vezes maiores em relação à CSCAab e até 376 vezes superiores em relação à CSCAac. Para o  $\text{CH}_4$ , as discrepâncias foram ainda maiores, sendo que as medianas das emissões foram até 316 vezes superiores para o CSCAab e 1.343 vezes superiores para o CSCAac. Embora tais métodos possuem a mesma finalidade, foram aplicados em escalas temporais diferentes e isso contribuiu para que houvesse tais diferenças. O método CSCA não é capaz de capturar todas as emissões de ambos os gases ao longo de 24 h de monitoramento, enquanto que o CF contempla essa lacuna, porém em intervalos de tempos de amostragem

menores (i.e., 20 a 30 min). Além disso, nos trechos estudados, os resultados mostraram que as emissões de ambos os gases estimados pelos métodos CSCAab e CSCAac apresentaram maior variação nos valores em relação às estimadas pela CF convencional. Provavelmente devido à escala temporal.

No método da CF, ao ser utilizado na interface ar-água, a câmara mantém os gases emitidos pelo trecho armazenados em seu *headspace* (i.e., em seu interior) para fins de amostragem. Isso ocorre devido à camada selante líquida existente entre a CF e a superfície da água. Porém, em longas amostragens (i.e., geralmente em períodos maiores que 1 h), elevadas concentrações de gases podem se acumular no *headspace* e, conseqüentemente, as emissões de ambos os gases podem ser superestimadas devido à essa elevada concentração. Na CSCA esse fato não ocorre, devido à existência de um extravasor acoplado na CS que não permite a supersaturação de gases no interior da CS. Entretanto, tal extravasor também pode contribuir para a evasão de gases emitidos pelos trechos que não são capturados pelo capilar e, conseqüentemente, subestimar ambas as emissões.

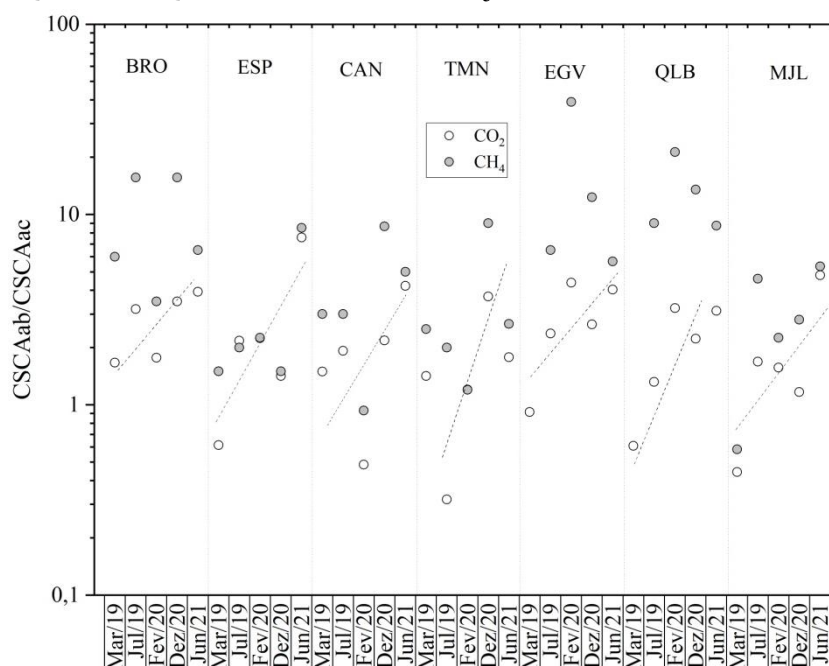
A interferência na superfície da água por diferentes aparatos (CF convencional e CSCAab) sobre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi corroborada pelos respectivos valores de K<sub>600</sub> obtidos (Figura 3.5 e Tabela 3.4). O teste de *Wilcoxon* indicou que essas velocidades, estimadas de acordo com as emissões obtidas pelos métodos CF, CSCAab e CSCAac, apresentaram diferença espacial significativa. Essa diferença provavelmente ocorreu devido às escalas temporais e à interferência na superfície da água, ambas relacionadas com os métodos empregados. Por exemplo, ao comparar os valores de K<sub>600</sub> para ambos os gases e estimados pelos métodos CF e CSCA, tais velocidades mostraram diferença significativa devido provavelmente à escala temporal (Tabela 3.3). Entretanto, ao comparar ambas as emissões estimadas pelos métodos CSCAab e CSCAac tais emissões também mostraram diferença significativa, indicando a possível influência da interferência na superfície da água.

O método CSCAab pode superestimar as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (Figura 3.7). As emissões de CO<sub>2</sub> estimadas pela CSCAab foram até 7,6 vezes maiores em relação às obtidas pela CSCAac. Para o CH<sub>4</sub>, essa diferença foi ainda maior e chegou a 21,3 vezes. A CSCAab pode contribuir para gerar ondas e vórtices turbulentos localizados nas bordas da cúpula em contato com a água, o que pode aumentar a área interfacial do fluido e contribuir para maiores trocas gasosas. Lorke *et al.* (2015) também concluíram que o uso de CF convencional pode gerar esse mesmo efeito, entretanto os autores compararam CFs ancorada com móvel, sendo que as ancoradas produziram valores de K<sub>600</sub> até 5,5 vezes (para o CO<sub>2</sub>) e 4,5 vezes (para o CH<sub>4</sub>) superiores à móvel. Essa comparação indicou que emissões estimadas por câmaras

ancoradas, estáticas, e sob a superfície da água podem superestimar as emissões de ambos os gases.

No presente estudo, houve uma tendência temporal de aumento na razão “CSCAab/CSCAac” entre as respectivas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ao longo das coletas realizadas entre 2019 e 2021 (Figura 3.7). Isso sugere um possível aumento nas emissões estimadas pela CSCAab, ou uma redução nas emissões estimadas pela CSCAac. Entre tais possibilidades, a tendência de aumento da razão entre as emissões CSCAab/CSCAac pode estar relacionada às concentrações atmosféricas de ambos os gases.

**Figura 3.7** – Razões entre as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) estimadas pelo método da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento abaixo (CSCAab) e acima (CSCAac) da superfície da água nos rios e riachos estudados, referentes às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espreado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo, MJL ao rio Monjolinho



Fonte: Autor (2023)

As concentrações atmosféricas de ambos os gases e estimadas pela CSCAatm apresentaram influência positiva nas emissões estimadas pela CSCAac (Figura 3.4 e apêndice 3.5). O CO<sub>2</sub> emitido pelos trechos estudados pode ser assimilado pela vegetação ripária no desempenho da fotossíntese. Nesse caso, a fotossíntese pode ser um possível fator biótico que ocasiona o sumidouro desse gás na atmosfera e, conseqüentemente, contribuir para menores concentrações atmosféricas (SMITH *et al.*, 2017). Tal fato é verificado nos trechos com menores %A (e.g., QLB e MJL), onde as taxas de concentrações de ambos os gases estimadas

pela CSCA<sub>atm</sub> não apresentaram um decréscimo em relação aos demais trechos. Além disso, possíveis incêndios ou eventos adversos que acentuem as concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são comuns na região onde estão situados os trechos estudados. Dessa forma, ambas as concentrações de gases intensificadas por esses eventos podem influenciar positivamente as estimativa das emissões realizadas pela CSCA<sub>ab</sub> e CSCA<sub>ac</sub> (SU *et al.*, 2023).

O DP confeccionado se mostrou eficaz na estimativa das emissões exclusivamente pela via EB, uma vez que foi possível identificar a diferença na magnitude das emissões para quatro trechos de pequeno porte analisados na última coleta. Assim, ficou evidente que, para o CO<sub>2</sub>, a via DF apresentou a maior contribuição, com parcela de 88 a 93%, em relação à emissão total (DF+EB). Para o CH<sub>4</sub>, a via EB apresentou a maior contribuição em relação às emissões totais (i.e., de 72 a 98%) exclusivamente para os trechos BRO e ESP. Tais trechos possuem características físicas (maiores L e Y) e hidráulicas (menores V e Q) mais propícias à aplicabilidade do DP em relação aos trechos CAN e EGV, que possuem menores valores de L e Y. Assim, uma faixa de profundidade adequada para a aplicabilidade do DP correspondeu a trechos maiores que 7 cm (mediana de Y do conjunto de valores de CAN e EGV) e menores que 41 cm (mediana de Y do conjunto de valores de BRO e ESP) de profundidade. Assim, Y se mostrou uma variável importante, pois apresentou correlações positivas com ambas as emissões estimadas pelos métodos CF, CSCA<sub>ab</sub> e CSCA<sub>ac</sub> (Apêndice 3.5) além de ser uma condicionante para a aplicabilidade do método DP.

### 3.7 Conclusão

Neste capítulo, foram realizadas estimativas das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos empregando diversos aparatos e métodos. Assim, foram obtidas as seguintes conclusões:

- i. Entre os métodos de estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelos trechos estudados, foi verificada diferença significativa entre as emissões estimadas pela CF convencional e pelas CSCA propostas. Tal divergência entre os métodos pode ter ocorrido devido a escala temporal relacionada a cada método. Nas emissões estimadas pela CSCA<sub>ab</sub> e CSCA<sub>ac</sub>, períodos mais longos de monitoramento são obtidos (i.e., 24 h) devido às adaptações propostas, porém gases emitidos pelos trechos podem ser evadidos da CS e não computados na estimativa causando uma subestimativa das emissões. Enquanto que, na CF convencional, estimativas de ambas as emissões foram realizadas com períodos menores (i.e., 20 a 30 min).

Nessa estimativa, provavelmente maiores concentrações de gases emitidos pelos trechos podem se acumular no interior da câmara ocasionando superestimativa dos valores;

ii. A comparação entre a CSCAab e a CSCAac contribuiu para analisar a intensidade da interferência da CS na interface ar-água, bem como para identificar possíveis lacunas metodológicas a serem preenchidas por futuros estudos. Tais lacunas compreendem a captura total dos gases emitidos, o desenvolvimento de estruturas que não ocasionem a interferência na superfície da água, bem como a redução das contribuições atmosféricas na CSCAac. Assim, os menores valores de  $K_{600}$  foram associados ao método CSCAac e os maiores, à CF convencional;

iii. O teste com o DP se mostrou eficaz em riachos com profundidades entre 7 e 41 cm, visto que nesses ambientes foi possível identificar a influência da via EB sobre as emissões. Além disso, foi verificado que a via EB exerce predominância sobre DF para o  $CH_4$ , indicando que EB possui uma parcela importante de contribuição para as emissões e não deve ser substituída por estimativas somente pela via DF. Além disso, muitos estudos da literatura não definem claramente as vias de emissões estudadas e os experimentos propostos, de estimativa das emissões, mostraram que a clara definição dessas vias é fundamental para que sejam escolhidos os métodos mais apropriados para estima-las.



### Apêndice 3.1

**Tabela A3.1** - Dados de caracterização de variáveis físicas, hidrológicas e hidráulicas dos trechos, além de variáveis físico-químicas da água, referentes às coletas de março/19, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espreado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho

Trecho	Coleta	L	Y	Patm	I	Tar	Tmedar	V	Q	Rey	Fr	Ta	Tmedag	OD	Tb	pH	CE	Corg-a	Cinorg-a
BRO	mar/19	1,25	0,6	696,42	0,02	26,49	24,31	0,08	0,022	98.112	0,03	21,75	22,34	6,85	0,2	3,21	7	*	*
	jul/19	1,08	0,55	696,42	0,02	18,99	14,83	0,03	0,01	32.697	0,01	16,81	17,65	7,8	0,1	4,19	2,5	1,55	0,64
	fev/20	1,47	0,57	696,42	0,02	21,28	22,17	0,02	0,046	25.573	0,01	21,63	22,11	7,31	0,2	3,55	16	5,11	0,43
	dez/20	1,37	0,41	696,42	0,02	21,57	20,62	0,02	0,025	20.382	0,01	21,2	21,20	6,65	29,7	3,37	9	3,98	0,38
	jun/21	1,42	0,41	696,42	0,02	15,86	12,13	0,01	0,028	10.391	0,004	16,13	17,00	8,03	5,1	6,37	6	1,97	0,22
ESP	mar/19	*	*	685,83	0,02	*	22,24	*	*	*	*	*	18,54	*	*	*	*	*	*
	jul/19	0,72	0,28	685,83	0,02	12,59	16,65	0,06	0,008	37.800	0,04	14,97	16,45	7,26	3,4	4,95	8	1,6	1,46
	fev/20	0,53	0,31	685,83	0,02	24,74	21,70	0,03	0,016	17.124	0,02	22,3	21,11	5,9	22,3	4,99	12	3,26	1,33
	dez/20	0,7	0,35	685,83	0,02	19,09	21,05	0,07	0,026	49.253	0,04	22,95	20,68	4,92	32,2	5,92	40,5	8,31	0,77
	jun/21	0,55	0,19	685,83	0,02	20,23	29,55	0,06	0,012	26.884	0,04	15,08	15,92	6,4	7,15	6,12	17	0,83	0,83
CAN	mar/19	1,34	0,11	682,83	0,06	24,35	22,04	0,08	0,004	29.844	0,08	19,35	21,41	7,39	*	*	21,8	*	*
	jul/19	0,85	0,09	682,83	0,06	18	14,68	0,11	0,004	32.680	0,12	17,59	16,97	8,34	6,85	5,47	36	1,81	1,37
	fev/20	1,07	0,05	682,83	0,06	20,71	20,91	0,02	0,006	3.699	0,03	21,76	21,12	7,19	15,5	5,6	30	2,84	1,83
	dez/20	0,78	0,08	682,83	0,06	25,13	19,53	0,02	0,003	5.259	0,02	21,66	20,21	7,59	7,8	5,87	28	3,33	2,58
	jun/21	0,9	0,05	682,83	0,06	17,48	14,98	0,04	0,003	7.546	0,06	15,87	16,86	7,66	7,8	6,43	29	2,05	0,88
TMN	mar/19	*	*	701,01	0,02	*	17,22	*	*	*	*	*	18,91	*	*	*	*	*	*
	jul/19	1,14	0,06	701,01	0,02	21,09	12,39	0,12	0,004	26.057	0,16	16,34	15,58	8,8	12,95	6,25	19	1,2	1,3
	fev/20	1,31	0,05	701,01	0,02	19	21,06	0,05	0,037	10.065	0,07	21,55	21,53	7,2	152	5,15	15,5	3,04	0,68
	dez/20	1,12	0,05	701,01	0,02	23,39	21,24	0,14	0,008	26.732	0,20	22,25	21,62	7,78	74,4	6,21	15	2,63	1,1
	jun/21	1,09	0,08	701,01	0,02	14,52	14,18	0,08	0,017	21.840	0,09	16,04	16,90	7,73	8,6	6,95	25	1,98	1,16

Continua

## Conclusão

Trecho	Coleta	L	Y	Patm	I	Tar	Tmedar	V	Q	Rey	Fr	Ta	Tmedag	OD	Tb	pH	CE	Corg-a	Cinorg-a
EGV	mar/19	*	*	698,83	0,05	*	19,15	*	*	*	*	*	21,06	*	*	*	*	*	*
	jul/19	0,6	0,09	698,83	0,05	19,28	14,17	0,11	0,006	30.462	0,12	17,66	18,35	7,74	2,45	5,7	16,5	0,81	1,45
	fev/20	0,62	0,06	698,83	0,05	25,13	23,29	0,11	0,008	21.703	0,14	23,72	22,51	7,27	83,7	5,78	18,5	1,08	1,48
	dez/20	0,67	0,06	698,83	0,05	21,09	22,81	0,08	0,004	17.222	0,10	22,5	22,38	6,35	1,8	7,37	28	1,43	2,01
	jun/21	0,79	0,07	698,83	0,05	24,64	16,31	0,08	0,005	19.488	0,10	20,87	21,00	7,77	11,9	5,71	26	2,92	1,4
QLB	mar/19	9,2	1,45	710,25	0,03	27,86	25,53	0,53	7,48	<sup>2</sup> . 331.123	0,14	25,38	25,32	5,64	33,6	6,07	47	*	*
	jul/19	10	0,66	710,25	0,03	23,87	16,74	0,5	3,69	1.166.078	0,20	17,16	17,38	8,48	10,4	5,77	41	1,75	2,7
	fev/20	8	1,06	710,25	0,03	22,33	24,87	0,56	4,4	1.876.996	0,17	23,87	24,73	6,91	23,3	5,94	51	2,54	3,38
	dez/20	8,3	0,96	710,25	0,03	21,47	22,31	0,46	3,41	1.439.099	0,15	24,2	24,35	6,6	31,4	5,94	56	3,44	3,33
	jun/21	9,3	0,82	710,25	0,03	19,57	19,17	0,46	3	1.284.280	0,16	18,61	18,01	7,54	8,6	6,1	46	2,58	2,29
MJL	mar/19	11	0,42	701,17	0,01	*	23,67	0,61	3,65	959.672	0,30	22,4	24,32	5,97	25	6,76	247	*	*
	jul/19	8,4	0,48	701,17	0,01	26,49	19,55	0,64	2,42	1.102.769	0,29	19,1	19,84	6,38	15,1	7,09	241	6,9	11,54
	fev/20	13	0,49	701,17	0,01	22,81	27,51	0,46	3,78	831.950	0,21	22,23	24,43	7,12	85,2	6,67	208	7,33	11,3
	dez/20	11,9	0,3	701,17	0,01	30,56	28,44	0,55	2,15	637.431	0,32	25,73	26,30	4,58	27,1	7,51	281	14,54	16,62
	jun/21	15	0,39	701,17	0,01	26,78	19,17	0,87	1,8	1.274.382	0,45	18,4	24,38	*	70,5	7,65	256	11,69	14,86

\* Dados não disponíveis.

**Notação:** L é largura média do trecho (m), Y é a profundidade média do trecho (m), Patm é a pressão atmosférica dos trechos (mmHg), I é a declividade do trecho (m), Tar é temperatura instantânea do ar (°C), Tmedar é a temperatura média do ar (°C), V é a velocidade da água ( $m s^{-1}$ ), Q é a vazão ( $m^3 s^{-1}$ ), Rey é o número de Reynolds, Fr é o número de Froude, Ta é a temperatura instantânea da água (°C), Tmedag é a temperatura média da água (°C), OD é a concentração de oxigênio dissolvido na água ( $mg L^{-1}$ ), Tb é a turbidez da água (UNT), pH é o potencial hidrogeniônico, CE é a condutividade elétrica da água ( $\mu S cm^{-1}$ ), Cinorg-a é a concentração de carbono inorgânico na água ( $mg L^{-1}$ ) e Corg-a é a concentração de carbono orgânico na água ( $mg L^{-1}$ ).

Fonte: Autor (2023)

### Apêndice 3.2

**Tabela A3.2** - Emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) estimadas pelos diferentes métodos empregados nos trechos estudados, referentes às coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021. CF corresponde ao método da câmara flutuante convencional, CSCA ao da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento acima (CSCAac), abaixo da interface ar-água (CSCAab) e também atmosférica (CSCAatm). BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espriado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL ao rio Monjolinho.

Trecho	Coleta	CF		CSCAab		CSCAac		CSCAatm	
		CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (nmol m <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (nmol m <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup> )
BRO	mar/19	354,28	4,52	3,20	0,036	1,92	0,006	31,71	0,101
	jul/19	488,43	1,71	3,92	0,047	1,23	0,003	19,61	0,065
	fev/20	628,89	4,11	1,98	0,014	1,12	0,004	11,76	0,044
	dez/20	378,94	2,63	3,57	0,047	1,02	0,003	17,92	0,055
	jun/21	305,68	3,21	2,08	0,013	0,53	0,002	8,42	0,041
ESP	mar/19	310,74	5,3	1,70	0,009	2,77	0,006	27,26	0,084
	jul/19	1.701	5,37	2,98	0,008	1,37	0,004	17,37	0,051
	fev/20	1.154	6,84	2,60	0,009	1,16	0,004	18,69	0,069
	dez/20	1.226	2,99	1,15	0,003	0,81	0,002	15,08	0,045
	jun/21	358,39	26,86	4,24	0,017	0,56	0,002	9,64	0,040
CAN	mar/19	218,44	2,16	2,89	0,015	1,93	0,005	25,03	0,083
	jul/19	465,11	2,14	1,77	0,009	0,92	0,003	13,90	0,047
	fev/20	268,36	2,88	0,83	0,028	1,71	0,030	*	*
	dez/20	447,21	7,47	1,94	0,026	0,89	0,003	10,55	0,024
	jun/21	265,81	3,84	1,39	0,010	0,33	0,002	6,17	0,039
TMN	mar/19	49,05	1,65	1,76	0,010	1,24	0,004	20,83	0,070
	jul/19	106,17	0,61	1,45	0,006	4,55	0,003	15,20	0,041
	fev/20	66,81	2,79	1,43	0,006	1,19	0,005	*	*
	dez/20	66,56	2,95	0,89	0,009	0,24	0,001	15,47	0,049
	jun/21	57,6	0,66	0,89	0,008	0,50	0,003	11,53	0,046
EGV	mar/19	115,84	82,5	1,52	*	1,66	0,006	22,45	0,074
	jul/19	672,28	20,26	2,73	0,026	1,15	0,004	20,02	0,063
	fev/20	816,47	62,5	3,51	0,156	0,80	0,004	16,16	0,065
	dez/20	675,58	10,69	2,38	0,037	0,90	0,003	12,78	0,038
	jun/21	375,94	14,26	2,06	0,017	0,51	0,003	10,05	0,045
QLB	mar/19	930,31	85,89	1,45	*	2,38	*	*	*
	jul/19	656,78	38,02	2,23	0,054	1,69	0,006	13,90	0,048
	fev/20	860,68	39,59	3,58	0,085	1,11	0,004	9,44	0,035
	dez/20	1.072	57,2	3,85	0,081	1,73	0,006	12,57	0,045
	jun/21	499,55	41,47	1,31	0,035	0,42	0,004	3,27	0,034
MJL	mar/19	599,06	20,69	6,00	0,028	13,54	0,048	25,35	0,076
	jul/19	417,58	28,61	3,20	0,046	1,90	0,010	20,18	0,093
	fev/20	*	1,15	1,68	0,009	1,07	0,004	8,73	0,035
	dez/20	322,89	5,52	1,53	0,014	1,31	0,005	11,22	0,040
	jun/21	498,78	25,61	1,92	0,032	0,40	0,006	5,49	0,039

\*Dados não disponíveis.

Fonte: Autor (2023)

### Apêndice 3.3

**Tabela A3.3** - Concentrações de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) dissolvidos na coluna de água (diss), de saturação na água (sat) e atmosféricas (atm) obtidas pelos métodos do headspace, bem como as velocidades de trocas gasosas (K<sub>600</sub>) de ambos gases, obtidas pelos métodos da câmara flutuante convencional (CF) e da cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento posicionada abaixo (CSCAab) e acima (CSCAac) da interface ar-água. Dados referentes as coletas de março/2019, julho/2019, fevereiro/2020, dezembro/2020 e junho/2021 conduzidas nos trechos estudados. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espriado, CAN ao riacho Canchim, TMN ao riacho Tributário do Mineirinho, EGV ao riacho Engenho Velho, QLB ao rio Quilombo e MJL corresponde ao rio Monjolinho

Trecho	Coleta	Headspace						CF		CSCAab		CSCAac	
		CO <sub>2</sub> diss	CH <sub>4</sub> diss	CO <sub>2</sub> sat	CH <sub>4</sub> sat	CO <sub>2</sub> atm	CH <sub>4</sub> atm	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>
BRO	mar/19	160,3	271,38	26,31	2,48	35,62	191,85	10,90	68,03	0,09	0,53	0,055	0,097
	jul/19	*	*	*	*	38,44	383,69	*	1,094	*	23,40	*	1,727
	fev/20	65,47	528,83	17,57	1,54	23,79	119,49	54,24	31,64	0,14	0,11	0,077	0,030
	dez/20	88,49	774,9	21,35	1,89	28,91	145,4	23,52	13,97	0,19	0,25	0,054	0,017
	jun/21	431,69	8372	19,97	2,78	304,53	210,66	3,46	1,78	0,02	0,01	0,006	0,001
ESP	mar/19	277,16	90,13	54,24	14,08	74,57	1,099	6,11	302,78	0,03	0,45	0,047	0,285
	jul/19	*	*	*	*	51,68	2,198	*	*	*	*	*	*
	fev/20	84,59	674,73	15,7	1,18	21,66	92,76	68,34	40,58	0,15	0,05	0,065	0,022
	dez/20	225,71	547,62	20,68	1,24	28,53	97,63	24,09	21,54	0,02	0,03	0,015	0,018
	jun/21	296,48	2.576	68,57	7,27	1.057	556,22	7,52	49,94	0,07	0,03	0,009	0,004
CAN	mar/19	472,21	77,63	40,96	2,5	56,15	194,89	2,19	123,48	0,03	0,82	0,018	0,279
	jul/19	*	*	*	*	5,09	389,78	*	*	*	*	*	*
	fev/20	54,45	518,13	20,68	2,29	28,56	180,8	32,75	22,60	0,06	0,22	0,131	0,234
	dez/20	209,04	1.202	20,95	3,72	28,93	293,43	9,82	25,29	0,04	0,09	0,019	0,011
	jun/21	688,76	7.557	14,15	1,41	220,07	109,31	1,85	2,38	0,01	0,01	0,002	0,001
TMN	mar/19	268,63	*	41,74	0,73	56,15	55,95	0,94	*	0,03	*	0,021	*
	jul/19	*	364,6	*	*	2,73	111,9	*	7,76	*	0,07	*	0,044
	fev/20	40	264,79	29,97	1,68	40,31	129,03	27,55	43,11	0,16	0,09	0,132	0,077
	dez/20	48,99	533,47	24,62	2,21	33,25	170,03	11,15	22,19	0,09	0,07	0,024	0,007
	jun/21	1291	7.561	12,98	1,57	196,6	118,13	0,21	0,40	0,00	0,01	0,002	0,002
EGV	mar/19	341,09	1.198	121,73	81,18	164,26	6,219	2,20	303,02	0,02	*	0,021	0,019
	jul/19	*	1.638	*	*	77,77	12.439	*	58,15	*	0,07	*	0,011
	fev/20	60,06	1.469	16,36	5,51	22,15	427,96	74,14	165,03	0,28	0,43	0,064	0,010
	dez/20	138,65	2.056	19,91	1,42	26,96	109,13	23,11	20,70	0,07	0,07	0,028	0,006
	jun/21	296,67	3.736	26,41	2,24	407,28	171,62	5,84	15,79	0,03	0,02	0,007	0,003

Continua

## Conclusão

Trecho	Coleta	Headspace						CF	CSCAab		CSCAac		
		CO <sub>2</sub> diss	CH <sub>4</sub> diss	CO <sub>2</sub> sat	CH <sub>4</sub> sat	CO <sub>2</sub> atm	CH <sub>4</sub> atm	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>	K <sub>600</sub> -CO <sub>2</sub>	K <sub>600</sub> -CH <sub>4</sub>		
QLB	mar/19	535,01	14.910	19,31	18,39	26,02	1.413	6,94	21,44	0,01	0,60	0,017	0,020
	jul/19	*	849,15	*	*	20,43	2.826	*	207,14	*	0,29	*	0,033
	fev/20	33,54	1.246	20,92	4,74	27,98	362,15	269,89	122,83	0,48	0,26	0,150	0,013
	dez/20	66,77	2.140	41,74	16,68	56,03	1.273	168,55	102,95	0,25	0,14	0,112	0,011
	jun/21	157,73	828,89	11,44	1,52	172,32	114,13	15,03	218,81	0,04	0,19	0,012	0,021
MJL	mar/19	2630	1.020	2,31	11,91	3,09	903,46	0,93	81,81	0,01	0,11	0,020	0,179
	jul/19	173,55	2.084	*	*	22,59	1.806	10,62	59,56	0,09	0,10	0,051	0,021
	fev/20	81,78	1.011	12,31	1,35	16,4	102,81	*	4,58	0,09	0,04	0,054	0,016
	dez/20	366,71	4.434	17,87	3,22	24,08	247,57	3,54	4,59	0,02	0,01	0,014	0,004
	jun/21	137,63	4.863	9,53	1,71	143,5	128,44	17,21	23,11	0,06	0,03	0,012	0,004

\*Dados não disponíveis.

CO<sub>2</sub> é a emissão de dióxido de carbono (mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>), CH<sub>4</sub> é a emissão de metano (mmol m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub>diss é a concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido na coluna de água (mmol m<sup>-3</sup>), CO<sub>2</sub>sat é a concentração de saturação de CO<sub>2</sub> na água (mmol m<sup>-3</sup>), CO<sub>2</sub>atm é a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera do local onde foram realizadas as coletas (mmol m<sup>-3</sup>), CH<sub>4</sub>diss é a concentração de CH<sub>4</sub> dissolvido na coluna de água (μmol m<sup>-3</sup>), CH<sub>4</sub>sat é a concentração de saturação de CH<sub>4</sub> na água (μmol m<sup>-3</sup>), CH<sub>4</sub>atm é a concentração de CH<sub>4</sub> na atmosfera do local onde foram realizadas as coletas (μmol m<sup>-3</sup>) e K<sub>600</sub> é a velocidade de troca gasosa na superfície do ambiente aquático (cm h<sup>-1</sup>).

Fonte: Autor (2023)

### Apêndice 3.4

**Tabela A3.4** - Emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), pelas vias difusiva (DF) e ebulitiva (EB), por riachos estudados referente à coleta de junho/2021. Emissões pela via DF foram atribuídas exclusivamente às estimativas pelo método da câmara flutuante convencional. Emissões pela via EB foram atribuídas às estimativas pelo método do dispositivo piramidal. BRO corresponde ao riacho Broa, ESP ao riacho Espraiado, CAN ao riacho Canchim, EGV ao riacho Engenho Velho

Trecho	CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )			CH <sub>4</sub> (mmol m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )		
	EB	DF	DF+EB	EB	DF	DF+EB
BRO	0,22	2,08	2,30	0,638	0,013	0,650
ESP	0,11	4,24	4,35	0,042	0,017	0,058
CAN	0,19	1,39	1,58	0,002	0,008	0,010
EGV	0,16	2,06	2,22	0,002	0,017	0,019

Fonte: Autor (2023)

### Apêndice 3.5

Link para acesso às correlações de Spearman ( $r$ ) entre as variáveis físico-químicas, hidrológicas e hidráulicas; emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) estimadas pelos métodos da câmara flutuante convencional (CF) e cúpula suspensa com câmara de autoarmazenamento abaixo (CSCAab) e acima (CSCAac) da superfície da água; concentrações de ambos gases dissolvidos na coluna de água, de saturação na água e atmosféricas estimadas pelo método *headspace* e as velocidades de trocas gasosas ( $K_{600}$ ) nos trechos dos rios e riachos estudados. As correlações significativas ( $p < 0,05$ ) foram destacadas em vermelho.

[https://docs.google.com/spreadsheets/d/1vxu8mMdPoYDz5f6uHO-Iw7zvLz9pU4j6/edit?usp=share\\_link&ouid=111017638914230623888&rtpof=true&sd=true](https://docs.google.com/spreadsheets/d/1vxu8mMdPoYDz5f6uHO-Iw7zvLz9pU4j6/edit?usp=share_link&ouid=111017638914230623888&rtpof=true&sd=true)

---

---

## Conclusão geral

---

---

Esse estudo buscou integrar três principais lacunas científicas relacionadas às emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em ambientes aquáticos localizados em menores latitudes. Três principais linhas de investigação foram conduzidas em cada capítulo e as seguintes conclusões gerais foram obtidas:

i. Em relação às emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por ambientes aquáticos brasileiros, houve maior predominância espacial das estimativas dessas emissões nos biomas Amazônia, Mata Atlântica e Cerrado. As emissões estimadas pelo método CF+FI apresentaram maiores valores em relação aos demais métodos analisados. A via DF foi a mais analisada e, provavelmente por essa razão, CF foi o método mais frequentemente empregado. Além disso, a negligência da via EB na estimativa das emissões, especialmente para as de CH<sub>4</sub>, pode subestimar as emissões de ambos os gases e prejudicar o desempenho de modelos globais de balanço desses gases. Diferentes variáveis físico-químicas da água se apresentaram como potenciais preditoras das emissões. Além disso, os modelos obtidos indicaram possível colinearidade entre as emissões de ambos os gases (i.e., as emissões de CO<sub>2</sub> podem prever as emissões de CH<sub>4</sub>). No entanto, a importância relativa da profundidade nas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> não foi totalmente elucidada, indicando que ainda são necessários mais dados e pesquisas, principalmente relacionadas às emissões de CH<sub>4</sub>;

ii. Em relação às emissões de ambos os gases pelos trechos dos rios e riachos estudados em São Carlos (SP), os trechos com maiores V, Q, concentrações de Corg-a e Corg-s apresentaram as maiores emissões. Menores emissões de ambos os gases foram associadas a trechos rasos, com escoamento lento e menores concentrações de compostos carbônicos na água e no sedimento. Além disso, não houve variabilidade temporal significativa entre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, porém houve heterogeneidade espacial das emissões de ambos nos trechos estudados. Tal heterogeneidade esteve associada às condições ambientais dos trechos. Para as emissões de CH<sub>4</sub> essa heterogeneidade foi mais evidente, pois os trechos caracterizados como preservados apresentaram emissões inferiores aos impactados pelo esgoto tratado. A partir da análise de PCA, ficou evidente que a heterotrofia do metabolismo aquático e a possível metanogênese foram os principais fatores bióticos que



influenciaram as emissões de ambos os gases e a transferência gasosa foi o principal fator abiótico;

iii. Entre os métodos de estimativa utilizados nas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pelos rios e riachos, a CSCA contribuiu para que as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> fossem mensuradas ao longo de maiores períodos em relação à CF convencional. Entretanto, inconvenientes (e.g., subestimação ou superestimação de valores) nessas estimativas podem estar associados aos dois métodos (i.e., CSCA e CF). Além disso, as emissões estimadas pelas CSCAab e CSCAac contribuíram para averiguar a interferência da CS na interface ar-água, bem como a influência das concentrações atmosféricas de ambos os gases. O teste com o DP se mostrou eficaz em ambientes lóticos rasos. Por fim, ficou evidente que abordagens metodológicas relacionadas as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por rios e riachos apresentaram uma importante lacuna científica à ser preenchida. Tal lacuna possivelmente está associada à escala de tempo utilizada na estimativa e também ao distúrbio ocasionado na superfície da água. Assim, recomendam-se mais dados e pesquisas relacionadas a ambas as lacunas.

---

---

## Referências

---

---

ABRIL, G. et al. Technical note: Large overestimation of pCO<sub>2</sub> calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. **Biogeosciences**, v. 12, n. 1, p. 67–78, 2015. DOI: 10.5194/bg-12-67-2015.

ALMEIDA, Rafael M. et al. High primary production contrasts with intense carbon emission in a eutrophic tropical reservoir. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, p. 1–13, 2016. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00717.

ALMEIDA, Rafael M. et al. Carbon dioxide emission from drawdown areas of a Brazilian reservoir is linked to surrounding land cover. **Aquatic Sciences**, v. 81, n. 4, p. 68, 2019. DOI: 10.1007/s00027-019-0665-9.

ALMEIDA, Rafael M.; PACHECO, Felipe S.; BARROS, Nathan; ROSI, Emma; ROLAND, Fábio. Extreme floods increase CO<sub>2</sub> outgassing from a large Amazonian river. **Limnology and Oceanography**, v. 62, n. 3, p. 989–999, 2017. DOI: 10.1002/lno.10480.

ANA. Brazilian Water Resources Report – 2019. p. 110, 2019.

ANDREWS, Luke F.; WADNERKAR, Praktan D.; WHITE, Shane A.; CHEN, Xiaogang; CORREA, Rogger E.; JEFFREY, Luke C.; SANTOS, Isaac R. Hydrological, geochemical and land use drivers of greenhouse gas dynamics in eleven sub-tropical streams. **Aquatic Sciences**, v. 83, n. 2, p. 1–19, 2021. DOI: 10.1007/s00027-021-00791-x.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 2017.

ASCE. **Measurement of oxygen transfer in clean water**. 2–06. ed. Reston/Virginia: ASCE, 2007. v. 68 DOI: 10.1038/scientificamerican01281893-50.

ATTERMEYER, Katrin et al. Carbon dioxide fluxes increase from day to night across European streams. **Communications Earth & Environment**, v. 2, n. 118, p. 1–8, 2021. DOI: 10.1038/s43247-021-00192-w.

BAKER, Michelle A.; DAHM, Clifford N.; VALETT, H. Maurice. Acetate retention and metabolism in the hyporheic zone of a mountain stream. **Limnology and Oceanography**, v. 44, n. 6, p. 1530–1539, 1999. DOI: 10.4319/lo.1999.44.6.1530.

BASTIEN, Julie. Impacts of Ultraviolet Radiation on Aquatic Ecosystems: Greenhouse Gas Emissions and Implications for Hydroelectric Reservoirs. *In: TREMBLAY, Alain; VARFALVY, Louis; ROEHM, Charlotte; GARNEAU, Michelle (org.). **Greenhouse Gas Emissions — Fluxes and Processes**: Springer, 2005. p. 509–527. DOI: 10.1007/3-540-26643-7\_21.*

BATISTA, Evandro; SOARES-FILHO, Britaldo; BARBOSA, Fabiano; MERRY, Frank; DAVIS, Juliana; VAN DER HOFF, Richard; RAJAÕ, Raoni G. Large-scale pasture restoration may not be the best option to reduce greenhouse gas emissions in Brazil. **Environmental Research Letters**, v. 14, n. 12, 2019. DOI: 10.1088/1748-9326/ab5139.

BEAULIEU, Jake J.; WALDO, Sarah; BALZ, David A.; BARNETT, Will; HALL, Alexander; PLATZ, Michelle C.; WHITE, Karen M. Methane and carbon dioxide emissions from reservoirs: controls and upscaling. **American Geophysical Union**, p. 0–2, 2020. DOI: 10.1029/2019JG005474.

BELGER, Lauren; FORSBERG, Bruce R.; MELACK, John M. Carbon dioxide and methane emissions from interfluvial wetlands in the upper Negro River basin, Brazil. **Biogeochemistry**, v. 105, n. 1, p. 171–183, 2011. DOI: 10.1007/s10533-010-9536-0.

BELLIARD, Jean Philippe et al. Carbon dynamics and CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> exchange in the mangrove dominated Guayas river delta, Ecuador. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 267, n. February, p. 107766, 2022. DOI: 10.1016/j.ecss.2022.107766.

BERCHET, Antoine et al. Atmospheric constraints on the methane emissions from the East Siberian Shelf. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 6, p. 4147–4157, 2016. DOI: 10.5194/acp-16-4147-2016.

BERGIER, Ivan; SILVA, Ana P. S.; MONTEIRO, Hernandes; GUÉRIN, Frédéric; MACEDO, Hudson A.; SILVA, Aguinaldo; KRUSCHE, Alex; SAWAKUCHI, Henrique O.; BASTVIKEN, David. Methane and Carbon Dioxide Dynamics in the Paraguay River Floodplain (Pantanal) in Episodic Anoxia Events. *In: **Dynamics of the Pantanal Wetland in South America**. Switerlan: Springer, 2015. p. 163–178. DOI: 10.1007/698\_2015\_353.*

BIŽIĆ, Mina; GROSSART, Hans-Peter; IONESCU, Danny. Methane Paradox. *In: **eLS**. Chichester: John Wiley & Sons, 2020. p. 1–11. DOI: 10.1002/9780470015902.a0028892.*

BLACKBURN, Samuel R.; STANLEY, Emily H. Floods increase carbon dioxide and methane fluxes in agricultural streams. **Freshwater Biology**, v. 66, n. 1, p. 62–77, 2021. DOI: 10.1111/fwb.13614.

BODMER, P.; WILKINSON, J.; LORKE, A. Sediment Properties Drive Spatial Variability of Potential Methane Production and Oxidation in Small Streams. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 125, n. 1, 2020. DOI: 10.1029/2019JG005213.

BORGES, Alberto V et al. Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters. n. July, 2015. DOI: 10.1038/NCEO2486.

BROWN, Theodore L.; LEMAY JR., H. Eugene; BURTEN, Bruce E.; BURDGE, Julia R. **Química: a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BUTMAN, David; RAYMOND, Peter A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 12, p. 839–842, 2011. DOI: 10.1038/ngeo1294.

CAMPEAU, A.; BISHOP, K.; AMVROSIADI, N.; BILLET, M. F.; GARNETT, M. H.; LAUDON, H.; ÖQUIST, M. G.; WALLIN, M. B. Current forest carbon fixation fuels stream CO<sub>2</sub> emissions. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–9, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-09922-3.

CAMPOS, J. L.; VALENZUELA-HEREDIA, D.; PEDROUSO, A.; VAL DEL RÍO, A.; BELMONTE, M.; MOSQUERA-CORRAL, A. Greenhouse Gases Emissions from Wastewater Treatment Plants: Minimization, Treatment, and Prevention. **Journal of Chemistry**, v. 2016, 2016. DOI: 10.1155/2016/3796352.

CARTER, Alice M.; DELVECCHIA, Amanda G.; BERNHARDT, Emily S. Patterns and Drivers of Dissolved Gas Concentrations and Fluxes Along a Low Gradient Stream. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 127, n. 11, p. 1–17, 2022. DOI: 10.1029/2022JG007048.

CASAS-RUIZ, Joan P.; HUTCHINS, Ryan H. S.; DEL GIORGIO, Paul A. Total Aquatic Carbon Emissions Across the Boreal Biome of Québec Driven by Watershed Slope. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 126, n. 1, p. 1–18, 2021. DOI: 10.1029/2020JG005863.

CASTRO-MORALES, K. et al. Effects of Reversal of Water Flow in an Arctic Floodplain River on Fluvial Emissions of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 127, n. 1, p. 1–25, 2022. DOI: 10.1029/2021JG006485.

CHAPRA, S. C. **Surface water quality modeling**. 1. ed.: McGraw-Hill, 1997.

CHARLES, Sean P.; KOMINOSKI, John S.; ARMITAGE, Anna R.; GUO, Hongyu; WEAVER, Carolyn A.; PENNINGS, Steven C. Quantifying how changing mangrove cover affects ecosystem carbon storage in coastal wetlands. **Ecology**, v. 101, n. 2, p. 1–18, 2020. DOI: 10.1002/ecy.2916.

CHEN, Jianan et al. Characterizing ammonia emissions from water bodies using dynamic floating chambers. **Science of the Total Environment**, v. 796, p. 148978, 2021. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148978.

CHEN, Shu et al. Ebullition Controls on CH<sub>4</sub> Emissions in an Urban, Eutrophic River: A Potential Time-Scale Bias in Determining the Aquatic CH<sub>4</sub> Flux. **Environmental Science and Technology**, 2021. b. DOI: 10.1021/acs.est.1c00114.

COLE, J. J. et al. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, v. 10, n. 1, p. 171–184, 2007. DOI: 10.1007/s10021-006-9013-8.

COLINA, Maite; MEERHOFF, Mariana; PÉREZ, Germán; VERAART, Annelies J.; BODELIER, Paul; VAN DER HORST, Antoon; KOSTEN, Sarian. Trophic and non-trophic effects of fish and macroinvertebrates on carbon emissions. **Freshwater Biology**, v. 66, n. 9, p. 1831–1845, 2021. DOI: 10.1111/fwb.13795.

COLT, John. **Dissolved Gas Concentration in Water: Computation as Functions of Temperature, Salinity and Pressure**. Second ed. Amsterdam: Elsevier, 2012. DOI: 10.1016/B978-0-12-415916-7.00001-2.

CONRAD, Ralf. Importance of hydrogenotrophic, acetoclastic and methylotrophic methanogenesis for methane production in terrestrial, aquatic and other anoxic environments: A mini review. **Pedosphere: An International Journal**, v. 30, n. 1, p. 25–39, 2020. DOI: 10.1016/S1002-0160(18)60052-9.

COSTANZA, Robert et al. The value of the world's ecosystem services and natural capital. **Nature**, v. 387, n. 6630, p. 253–260, 1998. DOI: 10.1038/387253a0.

COTOVICZ, Luiz C. et al. Carbon dioxide sources and sinks in the delta of the Paraíba do Sul River (Southeastern Brazil) modulated by carbonate thermodynamics, gas exchange and ecosystem metabolism during estuarine mixing. **Marine Chemistry**, v. 226, n. August, p. 103869, 2020. DOI: 10.1016/j.marchem.2020.103869.

CRAWFORD, John T.; LOTTIG, Noah R.; STANLEY, Emily H.; WALKER, John F.; HANSON, Paul C.; FINLAY, Jacques C.; STRIEGL, Robert G. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from streams in a lake-rich landscape: Patterns, controls, and regional significance. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 28, p. 197–210, 2014. DOI: 10.1002/2013GB004661. Received.

CRAWFORD, John T.; STRIEGL, Robert G.; WICKLAND, Kimberly P.; DORNBLASER, Mark M.; STANLEY, Emily H. Emissions of carbon dioxide and methane from a headwater stream network of interior Alaska. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 118, n. 2, p. 482–494, 2013. DOI: 10.1002/jgrg.20034.

CROSSWELL, Joseph R. et al. Carbon budget of a shallow, lagoonal estuary: Transformations and source-sink dynamics along the river-estuary-ocean continuum. **Limnology and Oceanography**, v. 62, p. S29–S45, 2017. DOI: 10.1002/lno.10631.

DANIEL, Inger; DEGRANDPRE, Michael; FARIÁS, Laura. Greenhouse gas emissions from the Tubul-Raqui estuary (central Chile 36°S). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 134, n. 3, p. 31–44, 2013. DOI: 10.1016/j.ecss.2013.09.019.

DAVIDSON, Thomas A.; AUDET, Joachim; JEPPESEN, Erik; LANDKILDEHUS, Frank; LAURIDSEN, Torben L.; SØNDERGAARD, Martin; SYVÄRANTA, Jari. Synergy between nutrients and warming enhances methane ebullition from experimental lakes. **Nature Climate Change**, v. 8, n. 2, p. 156–160, 2018. DOI: 10.1038/s41558-017-0063-z.

DEEMER, B. R.; HOLGERSON, M. A. Drivers of Methane Flux Differ Between Lakes and Reservoirs, Complicating Global Upscaling Efforts. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 126, n. 4, p. 1–15, 2021. DOI: 10.1029/2019JG005600.

DEMARTY, M.; BASTIEN, J. GHG emissions from hydroelectric reservoirs in tropical and equatorial regions: Review of 20 years of CH<sub>4</sub> emission measurements. **Energy Policy**, v. 39, n. 7, p. 4197–4206, 2011. DOI: 10.1016/j.enpol.2011.04.033.

DODDS, Walter K.; WHILES, Matt R. **Freshwater ecology: concepts and environmental applications of limnology**. 2. ed.: Academic Press, 2010.

DUC, Nguyen Thanh; SILVERSTEIN, Samuel; LUNDMARK, Lars; REYIER, Henrik; CRILL, Patrick; BASTVIKEN, David. Automated flux chamber for investigating gas flux at water-air interfaces. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 968–975, 2012.

DUC, Nguyen Thanh; SILVERSTEIN, Samuel; WIK, Martin; CRILL, Patrick; BASTVIKEN, David; VARNER, Ruth K. Greenhouse gas flux studies: An automated online system for gas emission measurements in aquatic environments. **Hydrology and Earth System Sciences Discussions**, p. 1–18, 2019. DOI: 10.5194/hess-2019-83.

DZETSAKA. **Dzetsaka: Classification tool**. 2022. Disponível em: <https://github.com/nkarasiak/dzetsaka>. Acesso em: 12 jan. 2022.

EPA, United States Environmental Protection agency. **Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling**. Second ed. Athens, Georgia: EPA, 1985.

ERKKILÄ, Kukka Maaria et al. Methane and carbon dioxide fluxes over a lake: Comparison between eddy covariance, floating chambers and boundary layer method. **Biogeosciences**, v. 15, n. 2, p. 429–445, 2018. DOI: 10.5194/bg-15-429-2018.

FEARNSIDE, Philip M. Hydroelectric Dams in the Brazilian Amazon as Sources of ‘Greenhouse’ Gases. **Environmental Conservation**, v. 22, n. 1, p. 7–19, 1995. DOI: 10.1017/S0376892900034020.

FEDOROV, M. P.; ELISTRATOV, V. V.; MASLIKOV, V. I.; SIDORENKO, G. I.; CHUSOV, A. N.; ATRASHENOK, V. P.; MOLODTSOV, D. V.; SAVVICHEV, A. S.; ZINCHENKO, A. V. RESERVOIR GREENHOUSE GAS EMISSIONS AT RUSSIAN HPP., v. 49, n. 1, p. 33–39, 2015. DOI: 10.1007/s10749-015-0569-3.

FEIJOÓ, Claudia; ARROITA, Maite; MESSETTA, María Laura; ANSELMO, Julieta; RIGACCI, Laura; VON SCHILLER, Daniel. Patterns and controls of carbon dioxide concentration and fluxes at the air–water interface in South American lowland streams. **Aquatic Sciences**, v. 84, n. 2, p. 1–15, 2022. DOI: 10.1007/s00027-022-00852-9.

FERNÁNDEZ, Jorge; PEETERS, Frank; HOFMANN, Hilmar. Importance of the autumn overturn and anoxic conditions in the hypolimnion for the annual methane emissions from a temperate lake. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 13, p. 7297–7304, 2014. DOI: 10.1021/es4056164.

FUKUSHIMA, Takehiko; MATSUSHITA, Bunkei; SUBEHI, Luki; SETIAWAN, Fajar; WIBOWO, Hendro. Will hypolimnetic waters become anoxic in all deep tropical lakes? **Scientific Reports**, v. 7, n. March, p. 1–8, 2017. DOI: 10.1038/srep45320.

GALLOWAY, James N.; COWLING, Ellis B.; SEITZINGER, Sybil P.; SOCOLOW, Robert H. Reactive nitrogen: Too much of a good thing? **Ambio**, v. 31, n. 2, p. 60–63, 2002.

GARCIA-MONTIEL, Diana C.; MELILLO, Jerry M.; STEUDLER, Paul A.; NEILL, Christopher; FEIGL, Briget J.; CERRI, Carlos C. Relationship between N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions from the Amazon basin. **Geophysical Research Letters**, v. 29, n. 6, p. 1–3, 2002. DOI: 10.1029/2001gl013830.

GÓMEZ-GENER, Lluís; GUBAU, Marina; VON SCHILLER, Daniel; MARCÉ, Rafael; OBRADOR, Biel. Effect of small water retention structures on diffusive CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions along a highly impounded river. **Inland Waters**, v. 8, n. 4, p. 449–460, 2018. DOI: 10.1080/20442041.2018.1457846.

GONG, Chen; YAN, Weijin; ZHANG, Peipei; YU, Qibiao; LI, Yanqian; LI, Xinyan; WANG, Dongsheng; JIAO, Ruyuan. Effects of stream ecosystem metabolisms on CO<sub>2</sub> emissions in two headwater catchments, Southeastern China. **Ecological Indicators**, v. 130, p. 108136, 2021. DOI: 10.1016/j.ecolind.2021.108136.

GOOGLE INC. **Google Acadêmico**. 2022. Disponível em: <https://scholar.google.com.br/?hl=pt>. Acesso em: 28 abr. 2022.

GRACE, Michael R.; GILING, Darren P.; HLADYZ, Sally; CARON, Valerie; THOMPSON, Ross M.; MAC NALLY, Ralph. Fast processing of diel oxygen curves: Estimating stream metabolism with base (BAYesian single-station estimation). **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 13, n. 3, p. 103–114, 2015. DOI: 10.1002/lom.10011.

GREEN, Pamela A.; VÖRÖSMARTY, Charles J.; MEYBECK, Michel; GALLOWAY, James N.; PETERSON, Bruce J.; BOYER, Elizabeth W. Pre-industrial and contemporary fluxes of nitrogen through rivers: A global assessment based on typology. **Biogeochemistry**, v. 68, n. 1, p. 71–105, 2004. DOI: 10.1023/B:BIOG.0000025742.82155.92.

GRIZZETTI, B.; LANZANOVA, D.; LIQUETE, C.; REYNAUD, A.; CARDOSO, A. C. Assessing water ecosystem services for water resource management. **Environmental Science and Policy**, v. 61, p. 194–203, 2016. DOI: 10.1016/j.envsci.2016.04.008.

GUALTIERI, Carlo; DORIA, Guelfo Pulci. Gas-transfer at unsheared free- surfaces. *In: Fluid Mechanics of the Environmental Interfaces*. p. 145–179.

HALBEDEL, S.; KOSCHORRECK, M. Regulation of CO<sub>2</sub> emissions from temperate streams and reservoirs. **Biogeosciences**, v. 10, n. 11, p. 7539–7551, 2013. DOI: 10.5194/bg-10-7539-2013.

HALL, Robert O.; HOTCHKISS, Erin R. **Stream Metabolism**: Elsevier Inc., 2017. v. 2 DOI: 10.1016/B978-0-12-813047-6.00012-7.

HALL, Robert O.; ULSETH, Amber J. Gas exchange in streams and rivers. **WIREs Water**, v. 7, n. 1, p. 1–18, 2020. DOI: 10.1002/wat2.1391.

HAO, Xue; RUIHONG, Yu; ZHUANGZHUANG, Zhang; ZHEN, Qi; XIXI, Lu; TINGXI, Liu; RUIZHONG, Gao. Greenhouse gas emissions from the water–air interface of a grassland river: a case study of the Xilin River. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–14, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-81658-x.

HERRERO, M.; THORNTON, P. K. Livestock and global change: Emerging issues for sustainable food systems. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [Herrero, Mario] Commonwealth Sci & Ind Res Org, St Lucia, Qld 4067, Australia. [Thornton, Philip K.] Int Livestock Res Inst, CGIAR Res Programme Climate Change Agr & Food Sec, Nairobi 00100, Kenya. Herrero, M (reprint author), Commonwealth Sci & Ind Res, v. 110, n. 52, p. 20878–20881, 2013. DOI: 10.1073/pnas.1321844111.

HLAVÁČOVÁ, Eva; RULÍK, Martin; ČÁP, Lubomír. Anaerobic microbial metabolism in hyporheic sediment of a gravel bar in a small lowland stream. **River Research and Applications**, v. 21, n. 9, p. 1003–1011, 2005. DOI: 10.1002/rra.866.

HOLGERSON, Meredith A.; RAYMOND, Peter A. Large contribution to inland water CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from very small ponds. **Nature Geoscience**, v. 9, n. 3, 2016. DOI: 10.1038/ngeo2654.

HOTCHKISS, E. R.; HALL JR, R. O.; SPONSELLER, R. A.; BUTMAN, D.; KLAMINDER, J.; LAUDON, H.; ROSVALL, M.; KARLSSON, J. Sources of and processes controlling CO<sub>2</sub> emissions change with the size of streams and rivers. **Nature Geoscience**, v. 8, n. 9, p. 696–699, 2015. DOI: 10.1038/ngeo2507.

HU, Beibei; WANG, Dongqi; ZHOU, Jun; MENG, Weiqing; LI, Chongwei; SUN, Zongbin; GUO, Xin; WANG, Zhongliang. Greenhouse gases emission from the sewage draining rivers. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1454–1462, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.055.

HUANG, Juping; ZHAO, Weiyang; LI, Zhe; OU, Yangming; LIN, Lu. Estimation of CO<sub>2</sub> emission in reservoir coupling floating chamber and thin boundary layer methods. **Science of The Total Environment**, p. 151438, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151438.

HUTCHINS, Ryan H. S.; TANK, Suzanne E.; OLEFELDT, David; QUINTON, William L.; SPENCE, Christopher; DION, Nicole; ESTOP-ARAGONÉS, Cristian; MENGISTU, Samson G. Fluvial CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> patterns across wildfire-disturbed ecozones of subarctic Canada: Current status and implications for future change. **Global Change Biology**, v. 26, n. 4, p. 2304–2319, 2020. a. DOI: 10.1111/gcb.14960.

HUTCHINS, Ryan H. S.; TANK, Suzanne E.; OLEFELDT, David; SPENCE, Christopher; DION, Nicole; QUINTON, William L.; MENGISTU, Samson G. Fluvial CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> patterns across wildfire-disturbed ecozones of subarctic Canada: Current status and implications for future change. n. June 2019, p. 2304–2319, 2020. b. DOI: 10.1111/gcb.14960.

JIRKA, Gerhard H.; HERLINA, H.; NIEPELT, Anne. Gas transfer at the air-water interface: Experiments with different turbulence forcing mechanisms. **Experiments in Fluids**, v. 49, n. 1, p. 319–327, 2010. DOI: 10.1007/s00348-010-0874-4.

KAVANAUGH, M. C.; TRUSSELL, R. R. Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water. **Journal / American Water Works Association**, v. 72, n. 12, p. 684–692, 1980. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1980.tb04613.x.

KELLER, P. S. et al. Global CO<sub>2</sub> emissions from dry inland waters share common drivers across ecosystems. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-15929-y.

KEMENES, Alexandre; FORSBERG, Bruce R.; MELACK, John M. CO<sub>2</sub> emissions from a tropical hydroelectric reservoir (Balbina, Brazil). **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 116, n. 3, p. 1–11, 2011. DOI: 10.1029/2010JG001465.



KHAN, Hares; MARCE, Rafael; OBRADOR, Biel. Major Effects of Alkalinity on the Relationship Between Metabolism and Dissolved Inorganic Carbon Dynamics in Lakes. **Ecosystems**, n. 23, p. 1566–1580, 2020. DOI: 10.1007/s10021-020-00488-6.

KOEHLER, Birgit; LANDELIUS, Tomas; WEYHENMEYER, Gesa A.; MACHIDA, Nanako; TRANVIK, Lars J. Sunlight-induced carbon dioxide emissions from inland waters. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 28, n. 7, p. 696–711, 2014. DOI: 10.1002/2014GB004850.

KOKIC, Jovana; SAHLÉE, Erik; SOBEK, Sebastian; VACHON, Dominic; WALLIN, Marcus B. High spatial variability of gas transfer velocity in streams revealed by turbulence measurements. **Inland Waters**, v. 8, n. 4, p. 461–473, 2018. DOI: 10.1080/20442041.2018.1500228.

KOSCHORRECK, Matthias; PRAIRIE, Yves; KIM, Jihyeon; MARCÉ, Rafael. Technical note: CO<sub>2</sub> is not like CH<sub>4</sub> – limits of and corrections to the headspace method to analyse pCO<sub>2</sub> in fresh water. **Biogeosciences Discussions**, p. 1–12, 2020. DOI: 10.5194/bg-2020-307.

KOSINSKI, Robert J. A comparison of the accuracy and precision of several open-water oxygen productivity techniques. **Hydrobiologia**, v. 119, n. 2, p. 139–148, 1984. DOI: 10.1007/BF00011953.

KOSTEN, Sarian; ROLAND, Fábio; DA MOTTA MARQUES, David M. L.; VAN NES, Egbert H.; MAZZEO, Néstor; STERNBERG, Leonel Da S. L.; SCHEFFER, Marten; COLE, Jon J. Climate-dependent CO<sub>2</sub> emissions from lakes. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 24, n. 2, p. 1–7, 2010. DOI: 10.1029/2009GB003618.

KOSTEN, Sarian; VAN DEN BERG, Sanne; MENDONÇA, Raquel; PARANAÍBA, José R.; ROLAND, Fabio; SOBEK, Sebastian; VAN DEN HOEK, Jamon; BARROS, Nathan. Extreme drought boosts CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from reservoir drawdown areas. **Inland Waters**, v. 8, n. 3, p. 329–340, 2018. DOI: 10.1080/20442041.2018.1483126.

KRAGH, Theis; SAND-JENSEN, Kaj. Carbon limitation of lake productivity. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 285, n. 1891, 2018. DOI: 10.1098/rspb.2018.1415.

KREMER, James N.; NIXON, Scott W.; BUCKLEY, Betty; ROQUES, Patrick; KREMER, James N.; NIXON, Scott W.; BUCKLEY, Betty; ROQUES, Patrick. Technical Note: Conditions for using the floating chamber method to estimate air-water gas exchange. **Estuaries**, v. 26, n. 4, p. 985–990, 2003.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo Luis Radis; AMARAL, André Cestonaro. **Fundamentos da digestão anaeróbio, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. 2. ed. Concórdia-SC: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2022.

LEMMON, Paul E. A Spherical Densimeter for Estimating Forest Overstory Density. **Forest Science**, v. 2, n. 4, p. 314–320, 1956.

LESMEISTER, Lukas; KOSCHORRECK, Matthias. Technical note: A closed chamber method to measure greenhouse gas fluxes from dry sediments. **Atmospheric Measurement Techniques Discussions**, n. February, p. 1–9, 2017. DOI: 10.5194/amt-2016-384.

LI, Siyue; MAO, Rong; MA, Yongmei; SARMA, Vedula V. S. S. Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> in subtropical monsoonal climate streams and small rivers. **Biogeosciences**, v. 16, n. 3, p. 681–693, 2019. DOI: 10.5194/bg-16-681-2019.

LI, Z. G.; LIN, L.; SAGISAKA, M.; YANG, P.; WU, W. B. Global-scale modelling of potential changes in terrestrial nitrogen cycle from a growing nitrogen deposition. **Procedia Environmental Sciences**, v. 13, n. 2011, p. 1057–1068, 2012. DOI: 10.1016/j.proenv.2012.01.099.

LORKE, A. et al. Technical note: Drifting versus anchored flux chambers for measuring greenhouse gas emissions from running waters. **Biogeosciences**, v. 12, n. 23, p. 7013–7024, 2015. DOI: 10.5194/bg-12-7013-2015.

LOUGHEED, V. L.; TWEEDIE, C. E.; ANDRESEN, C. G.; ARMENDARIZ, A. M.; ESCARZAGA, S. M.; TARIN, G. Patterns and Drivers of Carbon Dioxide Concentrations in Aquatic Ecosystems of the Arctic Coastal Tundra. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 34, n. 3, p. 1–13, 2020. DOI: 10.1029/2020GB006552.

MACH, Václav; BEDNAŘÍK, Adam; ČÁP, Lubomír; ŠIPOŠ, Jan; RULÍK, Martin. Seasonal measurement of greenhouse gas concentrations and emissions along the longitudinal profile of a small stream. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 25, n. 5, p. 1–10, 2016. DOI: 10.15244/pjoes/61668.

MACHADO, Renata; WEIGELHOFER, Gabriele; DIAZ-PINES, Eugenio; GUERREIRO, António; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, Sophie; HEIN, Thomas. Science of the Total Environment River-floodplain restoration and hydrological effects on GHG emissions: Biogeochemical dynamics in the para fl uvia l zone. **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 136980, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136980.

MAGEN, Cédric; LAPHAM, Laura L.; POHLMAN, John W.; MARSHALL, Kathleen; BOSMAN, Samantha; CASSO, Michael; CHANTON, Jeffrey P. A simple headspace equilibration method for measuring dissolved methane. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 12, n. SEP, p. 637–650, 2014. DOI: 10.4319/lom.2014.12.637.

MALYAN, Sandeep K. et al. Greenhouse Gases Trade-Off from Ponds: An Overview of Emission Process and Their Driving Factors. **Water**, v. 14, n. 6, p. 970, 2022. DOI: 10.3390/w14060970.

MANAHAM, S. E. **Environmental Chemistry**. 6. ed.: Lewis Publish, 1994.

MANNICH, Michael; FERNANDES, Cristovão Vicente Scapulatempo; BLENINGER, Tobias Bernward. Uncertainty analysis of gas flux measurements at air–water interface using floating chambers. **Ecohydrology and Hydrobiology**, v. 19, n. 4, p. 475–486, 2019. DOI: 10.1016/j.ecohyd.2017.09.002.

MARTIN, Rose M.; WIGAND, Cathleen; OCZKOWSKI, Autumn; HANSON, Alana; BALOGH, Stephen; BRANOFF, Benjamin; SANTOS, Emily; HUERTAS, Evelyn.

Greenhouse Gas Fluxes of Mangrove Soils and Adjacent Coastal Waters in an Urban, Subtropical Estuary. **Wetlands**, v. 40, n. 5, p. 1469–1480, 2020. DOI: 10.1007/s13157-020-01300-w.

MARTINELLI, Luiz Antonio; SILVA, Marco Alexandre Da; CAMARGO, Plínio Barbosa De; MORETTI, Luiz Roberto; TOMAZELLI, Andréa Cristina; SILVA, Daniela Mariano Lopes Da; FISCHER, Evandro Gaiad; SONODA, Kathia Cristhina; SALOMÃO, Marcos S. M. B. Levantamento das Cargas orgânicas lançadas nos rios do Estado de São Paulo. **Biota Neotropica**, v. 2, p. 1–18, 2002.

MARTINEZ-CRUZ, Karla; GONZALEZ-VALENCIA, Rodrigo; SEPULVEDA-JAUREGUI, Armando; PLASCENCIA-HERNANDEZ, Fernando; BELMONTE-IZQUIERDO, Yadira; THALASSO, Frederic. Methane emission from aquatic ecosystems of Mexico City. **Aquatic Sciences**, v. 79, n. 1, p. 159–169, 2017. DOI: 10.1007/s00027-016-0487-y.

MARTINSEN, Kenneth Thorø; KRAGH, Theis; SAND-JENSEN, Kaj. Technical note: A simple and cost-efficient automated floating chamber for continuous measurements of carbon dioxide gas flux on lakes. **Biogeosciences**, v. 15, n. 18, p. 5565–5573, 2018. DOI: 10.5194/bg-15-5565-2018.

MAURICE, L.; RAWLINS, B. G.; FARR, G.; BELL, R.; GOODDY, D. C. The Influence of Flow and Bed Slope on Gas Transfer in Steep Streams and Their Implications for Evasion of CO<sub>2</sub>. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 122, n. 11, p. 2862–2875, 2017. DOI: 10.1002/2017JG004045.

MCCLURE, R. P.; LOFTON, M. E.; CHEN, S.; KRUEGER, K. M.; LITTLE, J. C.; CAREY, C. C. The Magnitude and Drivers of Methane Ebullition and Diffusion Vary on a Longitudinal Gradient in a Small Freshwater Reservoir. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 125, n. 3, p. 1–18, 2020. DOI: 10.1029/2019JG005205.

MEA. **Ecosystems and human well-being: Synthesis** Island Press. Washin, DC. DOI: 10.3897/zookeys.715.13865.

MELACK, John M.; HESS, Laura L.; GASTIL, Mary; FORSBERG, Bruce R.; HAMILTON, Stephen K.; LIMA, Ivan B. T.; NOVO, Evlyn M. L. M. Regionalization of methane emissions in the Amazon Basin with microwave remote sensing. **Global Change Biology**, v. 10, n. 5, p. 530–544, 2004. DOI: 10.1111/j.1365-2486.2004.00763.x.

MOLINA, Mariana C.; ROA-FUENTES, Camilo A.; ZENI, Jaqueline O.; CASATTI, Lilian. The effects of land use at different spatial scales on instream features in agricultural streams. **Limnologia**, v. 65, p. 14–21, 2017. DOI: 10.1016/j.limno.2017.06.001.

MONTES-PÉREZ, J. J.; OBRADOR, B.; CONEJO-OROSA, T.; RODRÍGUEZ, V.; MARCÉ, R.; ESCOT, C.; REYES, I.; RODRÍGUEZ, J.; MORENO-OSTOS, E. Spatio-temporal variability of carbon dioxide and methane emissions from a Mediterranean reservoir. **Limnetica**, v. 41, n. 1, p. 43–60, 2022. DOI: 10.23818/limn.41.04.

MOORE, R. D. Dan. Slug Injection using salt in solution. **Streamline, Watershed management bulletin**, v. 8, n. 2, p. 1–6, 2005.

MORGAN, William T.; DARBYSHIRE, Eoghan; SPRACKLEN, Dominick V.; ARTAXO, Paulo; COE, Hugh. Non-deforestation drivers of fires are increasingly important sources of aerosol and carbon dioxide emissions across Amazonia. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–15, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-53112-6.

MWANAKE, Ricky M.; GETTEL, Gretchen M.; ISHIMWE, Clarisse; WANGARI, Elizabeth G.; BUTTERBACH-BAHL, Klaus; KIESE, Ralf. Basin-scale estimates of greenhouse gas emissions from the Mara River, Kenya: Importance of discharge, stream size, and land use/land cover. **Limnology and Oceanography**, v. 67, n. 8, p. 1776–1793, 2022. DOI: 10.1002/lno.12166.

NATCHIMUTHU, Sivakiruthika; WALLIN, Marcus B.; KLEMEDTSSON, Leif; BASTVIKEN, David. Spatio-temporal patterns of stream methane and carbon dioxide emissions in a hemiboreal catchment in Southwest Sweden. **Scientific Reports**, v. 7, n. November 2016, p. 1–12, 2017. DOI: 10.1038/srep39729.

NATCHIMUTHU, Sivakiruthika; WALLIN, Marcus; KLEMEDTSSON, Leif; BASTVIKEN, David. Surprises from stream greenhouse gas emissions estimated at high resolution in a catchment. **EGU General Assembly Conference Abstracts**, v. 18, p. 12507, 2016.

NOAA. **Earth System Research Laboratories - Global Monitoring Laboratory**. 2022. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: 16 jan. 2022.

NORIEGA, Carlos; ARAUJO, Moacyr. Carbon dioxide emissions from estuaries of northern and northeastern Brazil. **Scientific Reports**, v. 4, 2014. b. DOI: 10.1038/srep06164.

NYDAHL, Anna C.; WALLIN, Marcus B.; WEYHENMEYER, Gesa A. Diverse drivers of long-term pCO<sub>2</sub> increases across thirteen boreal lakes and streams streams. **Inland Waters**, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2020. DOI: 10.1080/20442041.2020.1740549.

ÖQUIST, Mats G.; WALLIN, Marcus; SEIBERT, Jan; BISHOP, Kevin; LAUDON, Hjalmar. Dissolved inorganic carbon export across the soil/stream interface and its fate in a boreal headwater stream. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 19, p. 7364–7369, 2009. DOI: 10.1021/es900416h.

ORTEGA, Sonia Herrero; ROMERO, Clara; QUIJANO, González; CASPER, Peter; SINGER, Gabriel A.; GESSNER, Mark O. Methane emissions from contrasting urban freshwaters: Rates, drivers, and a whole - city footprint. **Global Biogeochemical Cycles**, n. February, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1111/gcb.14799.

PEARCE, Nolan J. T.; DYCZKO, Jessica M.; XENOPOULOS, Marguerite A. Carbon and nutrients regulate greenhouse gas fluxes from oxic stream sediments. **Biogeochemistry**, v. 160, n. 2, p. 275–287, 2022. DOI: 10.1007/s10533-022-00955-3.]

PINTO, Alexandre De Siqueira; BUSTAMANTE, Mercedes M. C.; KISSELLE, Keith; BURKE, Roger; ZEPP, Richard; VIANA, Laura T.; VARELLA, Renato F.; MOLINA, Marirosa. Soil emissions of N<sub>2</sub>O, NO, and CO<sub>2</sub> in Brazilian Savannas : Effects of vegetation type , seasonality , and prescribed fires. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. D20, p. 1–9, 2002. DOI: 10.1029/2001JD000342.

PODGRAJSEK, E.; SAHLÉE, E.; BASTVIKEN, D.; HOLST, J.; LINDROTH, A.; TRANVIK, L.; RUTGERSSON, A. Comparison of floating chamber and eddy covariance measurements of lake greenhouse gas fluxes. **Biogeosciences**, v. 11, n. 15, p. 4225–4233, 2014. DOI: 10.5194/bg-11-4225-2014.

PÖPEL, H. J. **Aeration and Gas Transfer**. 2 ed ed. Delf: Delf University of Technology; Departament of civil engineering; division of sanitary engineering, 1979.

PRAIRIE, Yves T. et al. Greenhouse Gas Emissions from Freshwater Reservoirs: What Does the Atmosphere See? **Ecosystems**, v. 21, n. 5, p. 1058–1071, 2018. DOI: 10.1007/s10021-017-0198-9.

PRIMAVESI, Odo; SHIRAIISHI FRIGHETTO, Rosa Toyoko; PEDREIRA, Márcio Dos Santos; DE LIMA, Magda Aparecida; BERCHIELLI, Telma Teresinha; BARBOSA, Pedro Franklin. Metano entérico de bovinos leiteiros em condições tropicais brasileiras. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 39, n. 3, p. 277–283, 2004.

QUICK, Annika M.; REEDER, W. Jeffery; FARRELL, Tiffany B.; TONINA, Daniele; FERIS, Kevin P.; BENNER, Shawn G. Nitrous oxide from streams and rivers: A review of primary biogeochemical pathways and environmental variables. **Earth-Science Reviews**, v. 191, n. February, p. 224–262, 2019. DOI: 10.1016/j.earscirev.2019.02.021.

RAWITCH, M. J.; MACPHERSON, G. L.; BROOKFIELD, A. E. The validity of floating chambers in quantifying CO<sub>2</sub> flux from headwater streams. **Journal of Water and Climate Change**, v. 12, n. 2, p. 453–468, 2021. DOI: 10.2166/wcc.2020.199.

RAYMOND, Peter A.; ZAPPA, Christopher J.; BUTMAN, David; BOTT, Thomas L.; POTTER, Jody; MULHOLLAND, Patrick; LAURSEN, Andrew E.; MCDOWELL, William H.; NEWBOLD, Denis. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. **Limnology and Oceanography: Fluids and Environments**, v. 2, n. 1, p. 41–53, 2012. DOI: 10.1215/21573689-1597669.

REID, R. J.; MOSLEY, L. M. Comparative contributions of solution geochemistry, microbial metabolism and aquatic photosynthesis to the development of high pH in ephemeral wetlands in South East Australia. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 334–343, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.040.

RIBEIRO, Ricardo H.; IBARR, Mariana A.; BESEN, Marcos R.; BAYER, Cimelio; PIVA, Jonatas T. Managing grazing intensity to reduce the global warming potential in integrated crop–livestock systems under no-till agriculture. **European Journal of Soil Science**, n. October, p. 1–12, 2019. DOI: 10.1111/ejss.12904.

ROBERTS, Brian J.; MULHOLLAND, Patrick J.; HILL, Walter R. Multiple scales of temporal variability in ecosystem metabolism rates: Results from 2 years of continuous monitoring in a forested headwater stream. **Ecosystems**, v. 10, n. 4, p. 588–606, 2007. DOI: 10.1007/s10021-007-9059-2.

ROBISON, Andrew L.; WOLLHEIM, Wilfred M.; PERRYMAN, Clarice R.; COTTER, Annie R.; MACKAY, Jessica E.; VARNER, Ruth K.; CLARIZIA, Paige; ERNAKOVICH, Jessica G. Dominance of Diffusive Methane Emissions From Lowland Headwater Streams Promotes Oxidation and Isotopic Enrichment. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, n. January, p. 1–14, 2022. DOI: 10.3389/fenvs.2021.791305.

ROMEIJN, Paul; COMER-WARNER, Sophie A.; ULLAH, Sami; HANNAH, David M.; KRAUSE, Stefan. Streambed Organic Matter Controls on Carbon Dioxide and Methane Emissions from Streams. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 5, p. 2364–2374, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.8b04243.

ROSENRETER, J. A.; MAHER, D. T.; HO, D. T.; CALL, M.; BARR, J. G.; EYRE, B. D. Spatial and temporal variability of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas transfer velocities and quantification of the CH<sub>4</sub> microbubble flux in mangrove dominated estuaries. **Limnology and Oceanography**, v. 62, n. 2, p. 561–578, 2017. DOI: 10.1002/lno.10444.

ROSENRETER, Judith A. et al. Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. **Nature Geoscience**, v. 14, n. 4, p. 225–230, 2021. DOI: 10.1038/s41561-021-00715-2.

ROYER, Sarah-Jeanne; FERRÓN, Sara; WILSON, Samuel T.; KARL, David M. Production of methane and ethylene from plastic in the environment. **PLOS ONE**, v. 13, n. 8, p. e0200574, 2018. DOI: 10.1371/journal.pone.0200574.

RUPPEL, Carolyn D.; KESSLER, John D. The interaction of climate change and methane hydrates. **Reviews of Geophysics**, v. 55, n. 1, p. 126–168, 2017. DOI: 10.1002/2016RG000534.

SALTARELLI, Wesley A.; DODDS, Walter K.; TROMBONI, Flavia; CALIJURI, Maria Carmo; NERES-LIMA, Vinicius; JORDÃO, Carlos E.; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes. Variation of stream metabolism along a tropical environmental gradient. **Journal of Limnology**, v. 73, n. 3, p. 359–371, 2018. DOI: 10.4081/jlimnol.2018.

SANCHES, Lúcia Fernandes; GUENET, Bertrand; MARINHO, Claudio Cardoso; BARROS, Nathan; ESTEVES, Francisco De Assis. Global regulation of methane emission from natural lakes. n. December 2017, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1038/s41598-018-36519-5.

SANTOS, Irani; FILL, Heinz Dieter; SUGAI, Martha Regina Von Borstel; BUBA, Homero; TIEMY, Regina; MARONE, Eduardo; LAUTERT, Luiz Fernando de Carli. **Hidrometria aplicada**. Curitiba: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 2001.

SASS, R. L.; FISHER, F. M.; WANG, Y. B.; TURNER, F. T.; JUND, M. F. Methane emission from rice fields: The effect of floodwater management. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 6, n. 3, p. 249–262, 1992. DOI: 10.1029/92GB01674.

SAWAKUCHI, Henrique O. et al. Carbon dioxide emissions along the lower Amazon River. **Frontiers in Marine Science**, v. 4, n. MAR, p. 1–12, 2017. DOI: 10.3389/fmars.2017.00076.

SAWAKUCHI, Henrique O.; BASTVIKEN, David; SAWAKUCHI, André O.; KRUSCHE, Alex V.; BALLESTER, Maria V. R.; RICHEY, Jeffrey E. Methane emissions from Amazonian Rivers and their contribution to the global methane budget. **Global Change Biology**, v. 20, n. 9, p. 2829–2840, 2014. DOI: 10.1111/gcb.12646.

SCHADE, John D.; BAILIO, Jason; MCDOWELL, William H. Greenhouse gas flux from headwater streams in New Hampshire, USA: Patterns and drivers. **Limnology and Oceanography**, v. 61, p. S165–S174, 2016. DOI: 10.1002/lno.10337.

SHEN, Xiaomei; SU, Meirong; SUN, Tao; LV, Sihao; DANG, Zhi; YANG, Zhifeng. Net heterotrophy and low carbon dioxide emissions from biological processes in the Yellow River Estuary, China. **Water Research**, v. 171, p. 115457, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115457.

SILVA, Marcelo Gomes; PACKER, Ana Paula; SAMPAIO, Fernanda G.; MARANI, Luciano; MARIANO, Ericka V. C.; PAZIANOTTO, Ricardo A. A.; FERREIRA, William J.; ALVALÁ, Plínio C. Impact of intensive fish farming on methane emission in a tropical hydropower reservoir. **Climatic Change**, v. 150, n. 3–4, p. 195–210, 2018. DOI: 10.1007/s10584-018-2281-4.

SMITH, Richard L.; BÖHLKE, J. K. Methane and nitrous oxide temporal and spatial variability in two midwestern USA streams containing high nitrate concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 574–588, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.374.

SMITH, Rose M.; KAUSHAL, Sujay S.; BEAULIEU, Jake J.; PENNINO, Michael J.; WELTY, Claire. Influence of infrastructure on water quality and greenhouse gas dynamics in urban streams. **Biogeosciences**, v. 14, p. 2831–2849, 2017. DOI: 10.5194/bg-2016-380.

SOUZA, Marcos Eduardo De. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, v. 44, n. 137, p. 88–94, 1984.

SPIRO, Thomas G.; STIGLIANI, William A. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

STANLEY, Emily H.; CASSON, Nora J.; CHRISTEL, Samuel T.; CRAWFORD, John T.; LOKEN, Luke C.; OLIVER, Samantha K. The ecology of methane in streams and rivers: Patterns, controls, and global significance. **Ecological Monographs**, v. 86, n. 2, p. 146–171, 2016. DOI: 10.1890/15-1027.1.

STUTTER, Marc I.; CAINS, Jonathan. Changes in aquatic microbial responses to C-substrates with stream water and sediment quality related to land use pressures. **Chemosphere**, v. 184, p. 548–558, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.009.

SU, Mengqian; SHI, Yusheng; YANG, Yongliang; GUO, Wenyue. Impacts of different biomass burning emission inventories: Simulations of atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations based on GEOS-Chem. **Science of The Total Environment**, v. 876, n. February, p. 162825, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162825.

SUN, Heyang; LU, Xixi; YU, Ruihong; YANG, Jie; LIU, Xinyu; CAO, Zhengxu; ZHANG, Zhuangzhuang; LI, Meixia; GENG, Yue. Eutrophication decreased CO<sub>2</sub> but increased CH<sub>4</sub> emissions from lake: A case study of a shallow Lake Ulansuhai. **Water Research**, v. 201, n. December 2020, p. 117363, 2021. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117363.

TAVARES, Rose Luiza Moraes; SPOKAS, Kurt; HALL, Kate; COLOSKY, Edward; DE SOUZA, Zigomar Menezes; LA SCALA, Newton. Sugarcane residue management impact soil greenhouse gas. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 42, n. 2, p. 195–203, 2018. DOI: 10.1590/1413-70542018422019817.

TEIXEIRA, Cláudia Echvenguá; TORVES, Jaqueline Corrêa; FINOTTI, Alexandra Rodrigues; FEDRIZZI, Franciele; MARINHO, Fernando Antônio Medeiros; TEIXEIRA, Paula Fernanda. Estudos sobre a oxidação aeróbia do metano na cobertura de três aterros sanitários no Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 99–108, 2009.

TEIXEIRA, Paulo César; DONAGEMMA, Guilherme Kangussu; FONTANA, Ademir; TEIXEIRA, Wenceslau Geraldes. **Manual de Métodos de Análise de Solo 3ª edição revista ampliada Embrapa Solos**. Rio de Janeiro, RJ.

TROLLE, Dennis; STAEHR, Peter A.; DAVIDSON, Thomas A.; BJERRING, Rikke; LAURIDSEN, Torben L.; SØNDERGAARD, Martin; JEPPESEN, Erik. Seasonal Dynamics of CO<sub>2</sub> Flux Across the Surface of Shallow Temperate Lakes. **Ecosystems**, v. 15, p. 336–347, 2012. DOI: 10.1007/s10021-011-9513-z.

USGS. **Digital elevation model: Shuttle Radar Topography Mission**. Disponível em: <https://earthexplorer.usgs.gov>. 2022. Acesso em: 23 fev. 2022.

VACHON, Dominic; PRAIRIE, Yves T.; COLE, Jonathan J. The relationship between near-surface turbulence and gas transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange. **Limnology and Oceanography**, v. 55, n. 4, p. 1723–1732, 2010. DOI: 10.4319/lo.2010.55.4.1723.

VAN DE WAAL, Dedmer B.; VERSCHOOR, Antonie M.; VERSPAGEN, Jolanda M. H.; VAN DONK, Ellen; HUISMAN, Jef. Climate-driven changes in the ecological stoichiometry of aquatic ecosystems. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 8, n. 3, p. 145–152, 2010. DOI: 10.1890/080178.

VERSPAGEN, Jolanda M. H.; VAN DE WAAL, Dedmer B.; FINKE, Jan F.; VISSER, Petra M.; VAN DONK, Ellen; HUISMAN, Jef. Rising CO<sub>2</sub> levels will intensify phytoplankton blooms in eutrophic and hypertrophic lakes. **PLoS ONE**, v. 9, n. 8, 2014. DOI: 10.1371/journal.pone.0104325.

VINGIANI, Filippo; DURIGHETTO, Nicola; KLAUS, Marcus; SCHELKER, Jakob; LABASQUE, Thierry; BOTTER, Gianluca. Evaluating stream CO<sub>2</sub> outgassing via drifting and anchored flux chambers in a controlled flume experiment. **Biogeosciences**, v. 18, n. 3, p. 1223–1240, 2021. DOI: 10.5194/bg-18-1223-2021.

VITÓRIA, Edney Leandro Da; SIMON, Carla Da Penha; GONTIJO, Ivoney; FREITAS, Ismael Lourenço de Jesus; ROCHA JUNIOR, Paulo Roberto. CO<sub>2</sub> flux emissions from Atlantic Rainforest soil: determining the most suitable sampling time. **Ciência e Natura**, v. 42, n. 2020, p. e20, 2020. DOI: 10.5902/2179460x40887.



WALLIN, Marcus B. et al. Carbon dioxide and methane emissions of Swedish low-order streams—a national estimate and lessons learnt from more than a decade of observations. **Limnology and Oceanography Letters**, p. 156–167, 2018. DOI: 10.1002/lol2.10061.

WANG, Xiaofeng; HE, Yixin; CHEN, Huai; YUAN, Xingzhong; PENG, Changhui; YUE, Junsheng; ZHANG, Qiaoyong; ZHOU, Lilei. CH<sub>4</sub> concentrations and fluxes in a subtropical metropolitan river network: Watershed urbanization impacts and environmental controls. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 1079–1089, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.054.

WARD, Collin P.; CORY, Rose M. Assessing the prevalence, products, and pathways of dissolved organic matter partial photo-oxidation in arctic surface waters. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 22, n. 5, p. 1214–1223, 2020. DOI: 10.1039/c9em00504h.

WEBSTER, Jackson R.; VALETT, H. Maurice. Solute dynamics. *In: Methods in stream ecology*. 2. ed.: Academic Press, 2007. p. 169–185. DOI: 10.1016/B978-012332908-0.50010-3.

WETZEL, Robert G. Death, detritus, and energy flow in aquatic ecosystems\ndoi:10.1111/j.1365-2427.1995.tb00388.x. **Freshwater Biology**, v. 33, n. 1, p. 83–89, 1995.

WILSON, Chris et al. Large and increasing methane emissions from Eastern Amazonia derived from satellite data, 2010–2018. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, n. November, p. 1–38, 2020. DOI: 10.5194/acp-2020-1136.

WOSZCZYK, Michał; SCHUBERT, Carsten J. Greenhouse gas emissions from Baltic coastal lakes. **Science of the Total Environment**, v. 755, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143500.

WWF-BRASIL. **Água e Mata Atlântica**. 2022. Disponível em: [https://www.wwf.org.br/natureza\\_brasileira/questoes\\_ambientais/biomas/bioma\\_mata\\_atl/agua\\_a\\_mata\\_atlantica/](https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/questoes_ambientais/biomas/bioma_mata_atl/agua_a_mata_atlantica/). Acesso em: 30 abr. 2022.

XIAO, Qitao; HU, Zhenghua; HU, Cheng; ISLAM, A. R. M. Towfiq.; BIAN, Hang; CHEN, Shutao; LIU, Chao; LEE, Xuhui. A highly agricultural river network in Jurong Reservoir watershed as significant CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> sources. **Science of the Total Environment**, v. 769, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144558.

XIAO, Shangbin; WANG, Chenghao; WILKINSON, Richard Jeremy; LIU, Defu; ZHANG, Cheng; XU, Wennian; YANG, Zhengjian; WANG, Yuchun; LEI, Dan. Theoretical model for diffusive greenhouse gas fluxes estimation across water-air interfaces measured with the static floating chamber method. **Atmospheric Environment**, v. 137, p. 45–52, 2016. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.04.036.

XIE, Huixiang; LI, Yijie; ZHANG, Yong; GENG, Lantao. CDOM photodegradation: Implications for the oceanic methane paradox. **Geophysical Research Abstracts**, v. 21, p. 2019–3396, 2019.

YANG, Ping et al. Diffusive CH<sub>4</sub> fluxes from aquaculture ponds using floating chambers and thin boundary layer equations. **Atmospheric Environment**, v. 253, n. March 2020, p. 1–10, 2021. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118384.

YE, Rongzhong; JIN, Qusheng; BOHANNAN, Brendan; KELLER, Jason K.; MCALLISTER, Steven A.; BRIDGHAM, Scott D. PH controls over anaerobic carbon mineralization, the efficiency of methane production, and methanogenic pathways in peatlands across an ombrotrophic-minerotrophic gradient. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 54, p. 36–47, 2012. DOI: 10.1016/j.soilbio.2012.05.015.

ZAGARESE, Horacio E. et al. Patterns of CO<sub>2</sub> concentration and inorganic carbon limitation of phytoplankton biomass in agriculturally eutrophic lakes. **Water Research**, v. 190, p. 116715, 2021. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116715.

ZHANG, Wangshou; LI, Hengpeng; XIAO, Qitao; LI, Xinyan. Urban rivers are hotspots of riverine greenhouse gas (N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) emissions in the mixed-landscape Chaohu Lake Basin. **Water Research**, p. 116624, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116624.

ZHU, Yizhu; PURDY, Kevin J.; EYICE, Özge; SHEN, Lidong; HARPENSLAGER, Sarah F.; YVON-DUROCHER, Gabriel; DUMBRELL, Alex J.; TRIMMER, Mark. Disproportionate increase in freshwater methane emissions induced by experimental warming. **Nature Climate Change**, v. 10, n. July, 2020. DOI: 10.1038/s41558-020-0824-y.



***EESC • USP***