

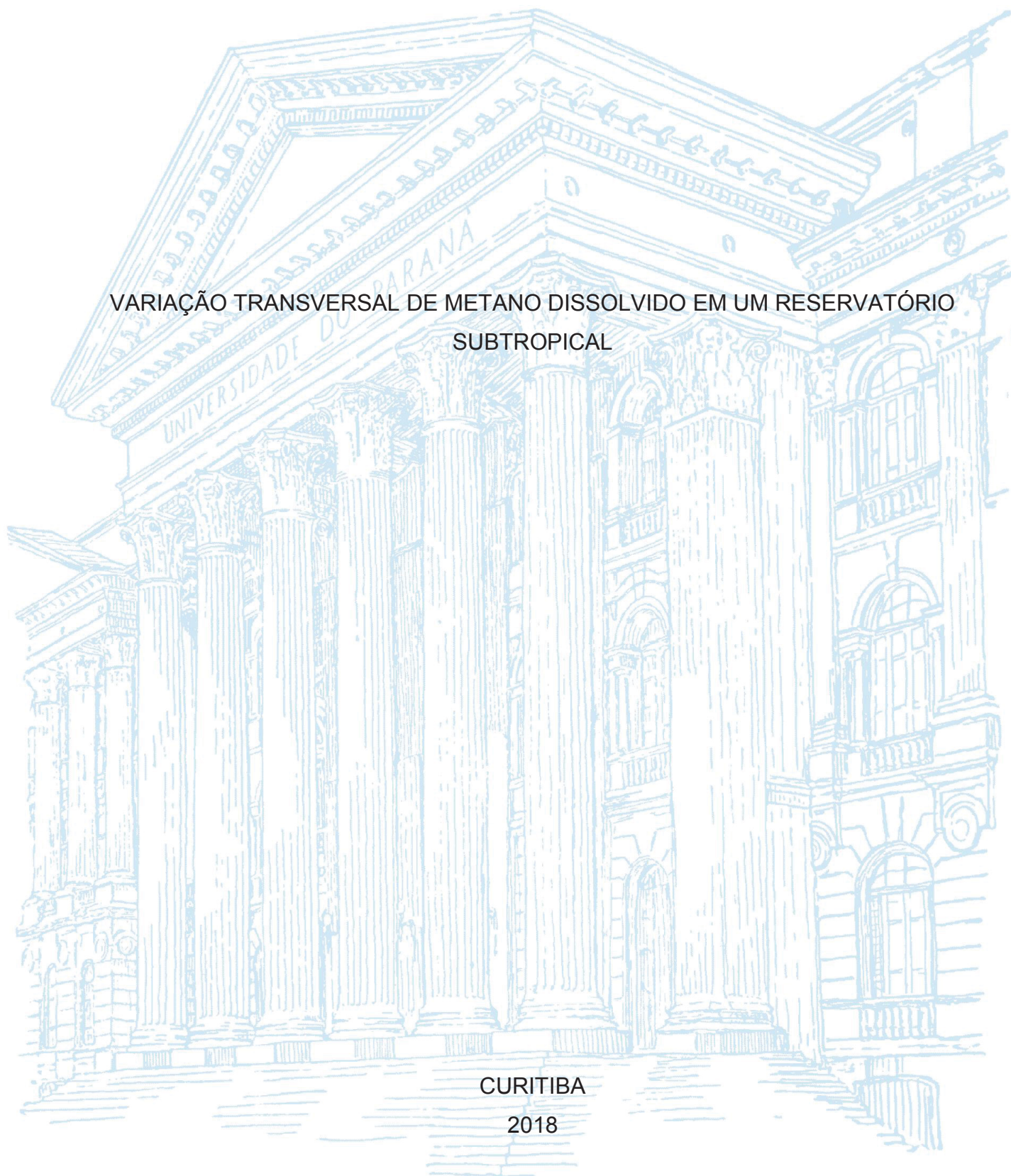
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANDELISE VANNA SCHUMACK

VARIAÇÃO TRANSVERSAL DE METANO DISSOLVIDO EM UM RESERVATÓRIO
SUBTROPICAL

CURITIBA

2018



VANDELISE VANNA SCHUMACK

VARIAÇÃO TRANSVERSAL DE
METANO DISSOLVIDO EM UM
RESERVATÓRIO SUBTROPICAL

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Michael Mannich

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

SCH392v Schumack, Vandelise Vanna
Variação transversal de metano dissolvido em um reservatório subtropical / Vandelise Vanna
Schumack. – Curitiba, 2018 .

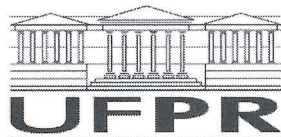
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2018 .

Orientador: Prof. Dr. Michael Mannich.

1. Metano. 2. Reservatório. 3. Engenharia ambiental. I. Universidade Federal do Paraná.
II. Mannich, Michael. III. Título.

CDD: 665.776

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
AMBIENTAL

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **VANDELISE VANNA SCHUMACK** intitulada: **Varição transversal de metano dissolvido em um reservatório subtropical**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Maio de 2018.

MICHAEL MANNICH

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

TOBIAS BERNWARD BLENINGER

Avaliador Interno (UFPR)

CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES

Avaliador Externo (UFPR)

Este trabalho é dedicado às crianças adultas que, quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Nacime e Antônio, pelo amor incondicional e pelos ensinamentos com que me nutriram. Sem seu apoio inabalável, nada do que atingi até hoje seria possível. Infinitos agradecimentos ao meu amor e companheiro de vida, Maikon, pela persistência, pelo carinho, pelo apoio e por sempre estar presente em cada momento. Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, o professor Dr. Michael Mannich, pela parceria e pelas oportunidades oferecidas ao longo dos anos.

Este estudo foi possível devido à colaboração de várias pessoas e instituições. Agradeço a Sanepar, empresa de saneamento que administra o reservatório do Passaúna, que permitiu que o estudo fosse realizado; ao projeto NoPa-SeWaMa pelo apoio de materiais e de campo; e agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma e que estiveram e estão próximos à mim.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)

RESUMO

A geração de energia elétrica a partir de usinas hidrelétricas foi por muito tempo considerada uma forma de produção limpa e renovável. A partir da década de noventa, começaram a aparecer evidências sugerindo que os reservatórios de usinas hidrelétricas poderiam ser potenciais emissores de gases de efeito estufa. A variação espacial da concentração de metano em reservatórios é responsável pela variabilidade dos fluxos. Também é um indício das regiões de maior produção de metano e de sua dinâmica dentro do reservatório. Existe uma carência de medições de metano dissolvido na coluna d'água, onde a maior parte das medidas não são contínuas, evidenciando que há uma lacuna temporal combinada com medições espaciais. Deste modo, utilizou-se, em perfis verticais, um sensor comercial provido de um laser de diodo que é direcionado para o volume da mistura gasosa, fornecendo sinal relacionado à concentração desse gás. Esta pesquisa focou em quantificar apenas um componente físico (concentração de metano dissolvido na coluna d'água em uma seção transversal) do reservatório do Passaúna, um dos principais mananciais de Curitiba (PR), e com isto pode-se ter uma estimativa dos potenciais fluxos de metano dentro do reservatório. Assumindo valores da literatura para a difusividade do metano pode-se estimar um parâmetro biológico (oxidação de metano). A concentração de metano dissolvido no hipolímnio foi em torno de $1 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$ e no epilímnio próximo ao equilíbrio com a atmosfera $0,004 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$. Os valores elevados ocorreram próximo ao sedimento em que a concentração de oxigênio dissolvido foi inferior a $0,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Os sumidouros oxidativos presentes na coluna d'água, que consomem o gás metano no seu percurso até a superfície, foram responsáveis pelos perfis com diferentes concentrações de metano. Os gradientes transversais de metano dissolvido são aproximadamente duas ordens de grandeza menores que os gradientes verticais, variando de 10^{-3} a $10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$ ao longo da coluna d'água. Os resultados sugerem que há um transporte transversal de metano dissolvido no reservatório das margens para o centro devido ao gradiente de concentração. O fluxo transversal (J_T) variou de $9,2 \cdot 10^{-4}$ a $3,96 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e o fluxo vertical (J_V) variou de $8,0 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, em média a razão do fluxo transversal pelo vertical é de uma ordem de grandeza. Baseado nas estimativas de fluxo foi possível estimar a taxa de oxidação do metano, onde esta se apresentou como sumidouro dominante no reservatório, consumindo cerca de 93% do metano dissolvido na coluna de água.

Palavras-chave: Metano. Perfil. Reservatório.

ABSTRACT

The generation of electricity from hydroelectric power plants has long been considered a clean and renewable form of production. From the 90's, evidence began to appear suggesting that reservoirs from hydropower could be potential emitters of greenhouse gases. The spatial variation of the concentration of methane in reservoirs is responsible for the variability of flows. It is also an indication of the regions with the highest production of methane and its dynamics inside the reservoir. There is a lack of methane measurements dissolved in the water column, where most of the measurements are not continuous, evidencing that there is a temporal gap combined with spatial measurements. In this way, a commercial sensor provided with a diode laser which is directed to the volume of the gaseous mixture, providing signal related to the concentration of that gas. This research focused on quantifying only one physical component (concentration of methane dissolved in the water column in a cross section) of the reservoir of Passaúna, one of the main sources of water in Curitiba (PR), and with this it is possible to have an estimate of the potential flow of methane into the reservoir. Assuming values of the literature for the diffusivity of the methane one can estimate a biological parameter (oxidation of methane). The concentration of methane dissolved in the hypolimnium was around $1 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$ and in the epilimnium close to equilibrium with the atmosphere $0.004 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$. Elevated values occurred near the sediment where the dissolved oxygen concentration was less than $0.5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. The oxidative sinks present in the water column, which consume methane gas in their path to the surface, were responsible for the periods with different concentrations of methane. The transverse gradients of dissolved methane are approximately two orders of magnitude smaller than the vertical gradients, ranging from 10^{-3} to $10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$ along the water column. The results suggest that there is a transverse transport of methane dissolved in the reservoir from the margins to the center due to the concentration gradient. The cross flow (J_T) ranged from $9,2 \cdot 10^{-4}$ to $3,96 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and the vertical flow (J_V) ranged from $8,0 \cdot 10^{-6}$ to $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, on average the ratio of the crosswise to the vertical is one order of magnitude. Based on the flow estimates, it was possible to estimate the methane oxidation rate, where it was present as a dominant sink in the reservoir, consuming about 93% of the methane dissolved in the water column.

Keywords: Methane. Profile. Reservoir.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Ilustração mostrando parte da degradação da matéria orgânica depositada no sedimento e caminhos de emissão e dinâmica do CH ₄ e CO ₂ - Adaptado de Silva (2004).	22
Figura 2	– Esquema dos processos, dos fluxos de GEE e da estratégia de monitoramento da concentração de metano dissolvido no reservatório utilizando um sensor de medição de metano dissolvido (Franatech) - Adaptado de Kan et al. (2013).	26
Figura 3	– Mapa da localidade dos lagos e reservatórios relatados na literatura e do atual estudo, baseado nos dados apresentados na Tabela 3	34
Figura 4	– Localização geográfica do reservatório Passaúna e dos pontos de medição.	38
Figura 5	– Imagem da sonda de metano TDLS da Franatech.	40
Figura 6	– Divisões da sonda de metano TDLS da Franatech - Adaptado de Bastien J. & Masson (2010).	40
Figura 7	– Componentes da sonda de metano TDLS da Franatech - Adaptado de Bastien J. & Masson (2010).	41
Figura 8	– Ilustração da sonda de metano TDLS da Franatech em funcionamento.	42
Figura 9	– Imagem da sonda de metano TDLS da Franatech em funcionamento abaixo d'água	43
Figura 10	– Perfil vertical de gás metano na coluna d'água, oxigênio dissolvido e temperatura nos pontos de medição P1, P2 e P3.	47
Figura 11	– Ilustração com os valores dos gradientes transversais $\frac{\partial C}{\partial x}$ e verticais $\frac{\partial C}{\partial z}$ de metano dissolvido em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$	49
Figura 12	– Ilustração de um volume de controle com os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T), em $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo multiplicado pelos gradientes transversais $\frac{\partial C}{\partial x}$ e verticais $\frac{\partial C}{\partial z}$ de metano dissolvido, em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$, para estimar os fluxos transversais (J_T) e os fluxos verticais (J_V), em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	50
Figura 13	– Ilustração de dois volumes de controle dentro do reservatório	51
Figura 14	– Gráfico com os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T) obtidos da literatura, em $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, estimando a taxa de oxidação de metano (K) em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, para o volume de controle 1.	51
Figura 15	– Gráfico com os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T) obtidos da literatura, em $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, estimando a taxa de oxidação de metano (K) em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, para o volume de controle 2.	52
Figura 16	– Ilustração do volume de controle 1 e os valores dos fluxos transversais (J_T) e os fluxos verticais (J_V) $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	54
Figura 17	– Ilustração do volume de controle 2 e os valores dos fluxos transversais (J_T) e os fluxos verticais (J_V) $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T), em $cm^2 s^{-1}$, relatados na literatura	29
Tabela 2	– Taxa de oxidação de metano na coluna de água relatada na literatura, em $\mu mol CH_4 m^{-3} s^{-1}$	31
Tabela 3	– Características dos lagos e reservatórios onde as concentrações de metano foram anteriormente relatadas na literatura.	35
Tabela 4	– Especificações fornecidas pelo fabricante. Fonte: Bastien J. & Masson (2010).	41
Tabela 5	– Constantes para o cálculo do coeficiente de solubilidade de Bunsen, α , de acordo com a Equação 3.3	44
Tabela 6	– Dados adquiridos nos pontos de medição (P1, P2 e P3) com suas respectivas variáveis	45
Tabela 7	– Concentração de metano dissolvido na coluna d'água nos pontos de medição (P1,P2 e P3) pela Franatech	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UHE: Usina Hidrelétrica

CH₄: Gás metano

CO₂: Gás carbônico

MO: Matéria orgânica

O₂: Oxigênio

CG: Cromatografia gasosa

OD ($mg L^{-1}$): Oxigênio dissolvido em miligrama por litro

pH: Potencial hidrogeniônico

C ($mS cm^{-1}$): Condutividade em micro Siemens por centímetro

T (°C): Temperatura em grau Celsius

NTU: Unidade de turbidez nefelométrica

S: Latitude geográfica sul

W: Longitude geográfica oeste

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	Ciclo do carbono em reservatórios	18
2.2	Dinâmica do metano e processos	19
2.3	Mecanismos de transporte do metano	23
2.4	Coefficientes de difusão turbulenta	26
2.5	Oxidação de metano	30
2.6	Métodos para medição de metano dissolvido	31
2.7	Medições relatadas de metano dissolvido	33
2.8	Síntese do capítulo	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Área de estudo	37
3.1.1	Dados meteorológicos e de qualidade da água	38
3.2	Sensor de metano	39
3.3	Procedimento de medição no reservatório	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Dados limnológicos	45
4.2	Metano dissolvido	47
4.3	Estimativa de fluxo e taxa de oxidação de metano	48
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
5.1	Recomendações para trabalhos futuros	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O estudo de emissões de gases de efeito estufa provenientes de corpos d'água para a atmosfera, como, por exemplo de reservatórios de usinas hidrelétricas, tem desencadeado grande interesse por parte da comunidade científica, com várias pesquisas envolvendo quantificação e estimativas globais (ROSA et al., 2004; ROSA; SCHAEFFER; SANTOS, 1996; HUTTUNEN et al., 2001; HUTTUNEN et al., 2002; DELMAS; GALY-LACAUX; RICHARD, 2001; MATVIENKO et al., 2001; DUCHEMIN; LUCOTTE; CANUEL, 1999; DUCHEMIN et al., 1995; GALY-LACAUX et al., 1999; GALY-LACAUX et al., 1997; LOUIS et al., 2000; RUDD et al., 1993; DEEMER et al., 2016). Dentre estes, destacam-se o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2) e óxido nitroso (N_2O).

O CO_2 apresenta 55% do total das emissões mundiais de gases do efeito estufa, sendo emitido como resultado de inúmeras atividades humanas como, por exemplo, por meio do uso de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) e também com a mudança no uso da terra. Este é utilizado como referência para classificar o poder de aquecimento global dos demais gases de efeito estufa (PNMC, 2012).

Já a quantidade emitida CH_4 , apesar de inferior, possui potencial de aquecimento 28 vezes superior ao do CO_2 (IPCC, 2013). O CH_4 é produzido pela decomposição da matéria orgânica, sendo encontrado geralmente em aterros sanitários, lixões e reservatórios de hidrelétricas (em maior ou menor grau, dependendo do uso da terra anterior à construção do reservatório) e também pela criação de gado e cultivo de arroz (PNMC, 2012).

As águas interiores são reatores biogeoquímicos quantitativamente importantes que armazenam, transformam e emitem carbono à medida que viajam de ecossistemas terrestres para o oceano (COLE et al., 2007). A construção de mais de 45.000 reservatórios registrados, e aproximadamente 800.000 pequenas barragens não registradas, no século passado reduziu as cargas de sedimentos para os oceanos em cerca de 50%, e conseqüentemente, retiveram e transformaram quantidades substanciais de carbono orgânico que teriam alcançado previamente o oceano (VÖRÖSMARTY et al., 2003; SYVITSKI et al., 2005; TRANVIK et al., 2009). No Brasil, os dados publicados pela Agência Nacional de Águas (ANA) mostraram 6928 reservatórios com área de superfície superior a 20 ha. Este número inclui todos os tipos de reservatórios, como os utilizados para fins de aquicultura ou irrigação (FUNCEME, 2008).

Após a construção de uma barragem, as características de ecossistema lótico são substituídas por um ambiente lêntico. Esta modificação resulta em alterações biogeoquímicas além de impactos sociais relacionados à migração, economia local e infraestrutura (TILT; BRAUN; HE, 2009). A mudança de um ambiente lótico para um ambiente lêntico gera alterações de parâmetros físicos como menores velocidades de fluxo, sedimentação e padrões de transporte; condições químicas com alterações na distribuição vertical das substâncias e sua concentração na água e no sedimento; e impactos biológicos principalmente na diversidade e abundância de espécies aquáticas (ADAMS; HUGHES, 1986; ACKERMANN et al., 1973).

Segundo os estudos realizados por Wuebbles e Hayhoe (2002) e Lima (2005), as áreas alagadas correspondem à 30% das emissões naturais de CH_4 . A produção de gás metano e de gás carbônico estão intimamente ligadas à disponibilidade de matéria orgânica e aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato e sulfato), que são usados nos processos de obtenção de energia por microrganismos (WUEBBLES; HAYHOE, 2002).

O acúmulo de matéria orgânica nos reservatórios surge como enorme desafio à gestão pública, aumen-

tando a importância de estudos que avaliam o potencial de incremento de emissão de gases de efeito estufa associada a estes processos (BRAZ et al., 2012). Na escala global fluxos de GEE de reservatórios podem corresponder a aproximadamente 1,3% das emissões antropogênicas equivalentes de CO₂ considerando uma análise em escala de 100 anos (DEEMER et al., 2016). Este valor corresponde ao fluxo bruto de carbono das superfícies dos reservatórios para a atmosfera, ignorando outras etapas ou fatores do ciclo do carbono de um reservatório que são importantes como o estoque de carbono nos sedimentos (BERNARDO et al., 2017; VÖRÖSMARTY et al., 2003). Por meio do estudo do balanço de carbono, é possível entender as possíveis direções do metano dentro do ecossistema, e conseqüentemente avaliar em que condições o ecossistema em análise é uma fonte ou sumidouro de metano. Surge assim, a utilidade de inclusão das emissões de carbono das superfícies dos reservatórios nos balanços do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) (DEEMER et al., 2016).

O aumento das emissões de gases de efeito estufa devido à construção de reservatórios deve ser avaliado levando em conta as emissões antes e após a inundação do reservatório. Porém, poucos estudos quantificaram o fluxo de gás em ambas as condições. Um exemplo da necessidade desse conhecimento foi o estudo realizado em dois reservatórios no norte do Canadá, com grande área superficial, onde os resultados encontrados demonstram que extensos corpos d'água não são fontes desprezíveis de CH₄ e CO₂ emitidos para a atmosfera (DUCHEMIN et al., 1995). Seguindo esse raciocínio, alguns pesquisadores propõem que os sistemas aquáticos continentais são fontes mais importantes de gás metano para a atmosfera do que sistemas marinhos (CICERONE; OREMLAND, 1988).

O metano é produzido nos sedimentos anóxicos e pode representar uma significativa fonte de carbono para as cadeias aquáticas em ambientes óxicos (SANSEVERINO et al., 2012). A produção de metano, metanogênese, é a etapa final do processo de mineralização da matéria orgânica em ambientes anaeróbios (ZINDER, 1993; SCHINK, 1997). Na superfície do sedimento ocorrem processos aeróbicos e em seguida, conforme o oxigênio vai se extinguindo, os processos anaeróbicos, como a desnitrificação, redução de metais, sulfato redução, e por fim se inicia a metanogênese. Em águas mais frias a quantidade de oxigênio dissolvido é maior, e a metanogênese é desfavorecida (NOVO, 2015).

Em presença de oxigênio, o metano pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO₂), pela ação das bactérias metanotróficas, que utilizam o metano como fonte de carbono e energia e o oxigênio como acceptor de elétrons. Essas bactérias estão presentes na coluna d'água e nas camadas superficiais dos sedimentos, onde há presença de O₂. Como esse consumo não é completo, o excedente de metano é liberado para a atmosfera. A emissão final de metano para a atmosfera é dependente da forma como a dinâmica do metano é afetada pela variação da concentração de oxigênio na coluna d'água, que por sua vez é dependente da temperatura (NOVO, 2015).

A variabilidade das fontes emissoras de metano torna difícil uma avaliação mais precisa do quanto elas contribuem individualmente, uma vez que existem pelo menos quatro vias de emissão que podem ser reguladas de forma diferente: fluxo de ebulição, fluxo difusivo, fluxo de degaseificação do metano dissolvido na água ao passar pelas turbinas, liberado devido à depressurização e fluxo através da vegetação aquática (BASTVIKEN et al., 2004).

A difusão do gás metano depende da sua própria oxidação e advecções horizontais no reservatório, da altura da coluna d'água, da pressão hidrostática exercida sobre o sedimento e também da latitude, visto que esta influencia principalmente a temperatura do ambiente, o tipo de clima e, conseqüentemente a espécie de vegetação e densidade de biomassa que eventualmente é alagada com o enchimento de um reservatório (SILVA, 2004).

Na interface água-atmosfera ocorre, por exemplo, difusão do gás metano. No entanto, medidas mostraram absorção líquida do CH₄ pela água em regiões temperadas, enquanto em regiões tropicais foi observado somente

fluxo líquido para a atmosfera (SILVA, 2004).

Na investigação sobre as mudanças climáticas globais, diversas técnicas têm sido utilizadas nas últimas décadas por distintas equipes de pesquisa em ecossistemas aquáticos, a fim de entender a dinâmica, o transporte, as reações e os fluxos de gases de efeito estufa dentro do ecossistema. Dentre essas, destacam-se:

- Câmaras de troca difusiva (pequeno volume) para CH₄ e CO₂ na interface água-atmosfera, seguido de análise cromatográfica (MATVIENKO et al., 2001; MANNICH, 2013);
- Câmaras estáticas (grande volume) para CH₄ e CO₂ na interface água-atmosfera, seguido de análise cromatográfica (HUTTUNEN et al., 2002; LOUIS et al., 2000; DUCHEMIN et al., 1995; GALY-LACAUX et al., 1997; STRIEGL; MICHMERHUIZEN, 1998);
- Determinação de emissão de fluxo CH₄ e CO₂ utilizando-se de dois métodos e comparando-os: Câmaras estáticas (DUCHEMIN; LUCOTTE; CANUEL, 1999) e camada limite água-atmosfera (Boundary Layer Equation-BLE) (LISS; SLATER, 1974);
- Medição do fluxo contínuo de CO₂ utilizando-se da equação da camada limite água-atmosfera (Thin Boundary Layer - TBL), com medidas de concentração de gás dissolvido na água, imediatamente acima dela e velocidade do vento (SELLERS; HESSLEIN; KELLY, 1995);
- Amostragem de gases CH₄ e CO₂ para determinação de taxa de ebulição por funis coletores de bolhas do sedimento (MATVIENKO et al., 2001; HUTTUNEN et al., 2001; HUTTUNEN et al., 2002);
- Quantificação da concentração de CH₄ dissolvido (SILVA, 2004; BLEES et al., 2015; BASTVIKEN; EJLERTSSON; TRANVIK, 2002; BARTLETT et al., 1990).

Apesar do foco de muitas pesquisas estar na quantificação dos fluxos difusivos e ebulitivos na superfície, poucos estudos avaliam a dinâmica do metano dissolvido na coluna d'água e suas variações espaciais e temporais.

A maioria das estimativas de concentração de CH₄ em reservatórios, encontradas na literatura foi baseada em dados a partir de poucas campanhas de monitoramento, cuja quantidade é limitada sob o aspecto logístico e de custos. Tipicamente são avaliadas concentrações na superfície ou perfis verticais com poucos pontos de amostragem, baixa distribuição amostral ao longo do reservatório ou apenas medição pontual. As medições são geralmente únicas em um reservatório e quando ocorrem em maior número apresentam baixa frequência, considerada alta quando há duas medições anuais.

No Brasil existe um grande número de reservatórios já construídos e muitos em planejamento para atender às necessidades de abastecimento de água ou geração de energia elétrica. Um relatório produzido pelo Ministério de Minas e Energia (MME) apontou que hoje o Brasil é o segundo maior produtor hidrelétrico, fornecendo cerca de 68,1% da eletricidade consumida por meio da geração hidráulica (MME, 2017).

O Plano Nacional sobre Mudança do Clima (2008) estabelece metas que incluem identificar, planejar e coordenar as ações para mitigar as emissões de gases de efeito estufa geradas no Brasil, bem como àquelas necessárias à adaptação da sociedade aos impactos que ocorram devido à mudança do clima (CLIMA, 2008). Neste contexto, estudos que avaliem a dinâmica dos GEE dentro de reservatórios contribuem com o conhecimento a ser utilizado no desenvolvimento de medidas mitigadoras.

Diante da lacuna do conhecimento científico e para um melhor entendimento do transporte de metano dissolvido no reservatório, são propostas determinações experimentais de perfis verticais de gás metano na coluna d'água desde a interface água-atmosfera até a interface água-sedimento.

Tendo em conta todos os aspectos acima mencionados, esta pesquisa foi realizada considerando algumas hipóteses:

1. Existe fluxo difusivo de metano dissolvido na seção transversal de um reservatório; e
2. Existe alguma relação evidente de fluxo transversal com outros parâmetros ambientais.

1.1 Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivo verificar os mecanismos de transporte transversal de metano dissolvido em um reservatório em clima subtropical, o reservatório Passaúna, situado na região oeste de Curitiba. Para tal alguns objetivos específicos foram estabelecidos:

- Analisar o gás metano dissolvido em água de um reservatório em clima subtropical, através da utilização de sensor de estado sólido, a fim de estabelecer perfis de concentração na coluna d'água;
- Quantificar a concentração de gás metano dissolvido em seção transversal;
- Investigar potencial de fluxos transversais;
- Correlacionar dados de fluxo transversal com a oxidação do metano na coluna d'água;
- Comparar os resultados obtidos no presente estudo com resultados observados em diferentes locais e relatados por distintos pesquisadores na literatura;
- Verificar potencial de estimativa de taxas de oxidação de metano baseados em medições de concentração na fase gasosa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo há uma breve descrição dos processos que geram fluxos dos GEE encontrados em reservatórios e suas principais fontes. Além disso, é apresentado em detalhes os fluxos, coeficientes de difusão e oxidação do metano em lagos. Por último, é dada uma visão geral das técnicas aplicadas para a medição de metano dissolvido.

2.1 Ciclo do carbono em reservatórios

Os ciclos biogeoquímicos referem-se à dinâmica dos componentes químicos e da matéria dentro dos compartimentos do ambiente. Um compartimento pode ser um componente biótico ou abiótico, através do qual substâncias químicas e matéria fluem em diferentes formas (BARRET; ODUM, 2008).

O ciclo biogeoquímico do carbono regula a transferência do carbono entre a atmosfera e a litosfera (oceanos, rios e solo). O CO_2 que é solúvel em água, é trocado entre a atmosfera e a hidrosfera pelo processo de difusão, esta troca é contínua até o estabelecimento de um equilíbrio entre a quantidade de CO_2 na atmosfera acima da água e a quantidade de CO_2 na água (PINTO-COELHO, 2009).

O balanço de carbono descreve o ciclo da matéria orgânica dentro de um ecossistema e, portanto, é um instrumento importante no estudo da biogeoquímica de vários tipos de ecossistemas. Através do estudo deste balanço, é possível entender os possíveis destinos do carbono dentro de um ecossistema, e consequentemente avaliar em que condições o ecossistema em análise é uma fonte ou sumidouro de carbono (ANDERSSON; SOBEK, 2006).

O ciclo do carbono basicamente se resume à fotossíntese e respiração. O carbono entra no sistema via fotossíntese, sendo assimilado na biomassa da vegetação. Parte desse carbono é emitido de volta para a atmosfera pela respiração da vegetação, enquanto o restante pode ser armazenado, mineralizado ou transferido para a atmosfera. A fotossíntese ocorre na zona eufótica, pois a luz solar é a fonte de energia para o processo, da qual seres autótrofos absorvem CO_2 e liberam O_2 . O processo inverso é a respiração pela qual seres aquáticos consomem o O_2 e liberam CO_2 . Os fenômenos de fotossíntese e respiração, juntamente com o de degradação, regem o ciclo entre as formas de carbono predominantes, carbono orgânico e inorgânico (MANNICH, 2013).

As diferentes formas do carbono na água estão divididos entre a fração orgânica e a fração inorgânica. Na parte orgânica está presente o carbono orgânico dissolvido (DOC), proveniente da decomposição de plantas e animais e também da excreção de organismos; e o carbono orgânico particulado (POC), que compreende fontes de carbono de matéria orgânica suspensa, detritos, biota e de sedimentos em suspensão (ESTEVEZ, 1998). A parte inorgânica de carbono é encontrada dissolvida (DIC) como dióxido de carbono, bicarbonato e carbonato. O DIC é originado, principalmente, pela troca gasosa com a atmosfera e através de atividades biológicas, como a respiração e a decomposição.

Tranvik et al. (2009) reportam que lagos e reservatórios são importantes compartimentos para o transporte, transformação e armazenamento de grandes quantidades de carbono, em especial devido aos sedimentos (COLE et al., 2007). Neste contexto, o carbono inorgânico dissolvido, é particularmente importante devido a sua participação na dinâmica de troca de gases entre ar e água e, consequentemente, no ciclo global do carbono. Características físicas,

químicas e biológicas como troca de CO₂ com a atmosfera, velocidade do vento, pH, salinidade, profundidade, temperatura, remineralização, respiração e fotossíntese influenciam na concentração de DIC na água (MUDULI et al., 2013). Além de sua importância em estudos de ciclos biogeoquímicos relacionados à troca de gás carbônico entre atmosfera e água, o carbono inorgânico dissolvido pode ser também um indicador de atividade biológica em comunidades aquáticas. A reação fotossintética é limitada pela disponibilidade de DIC no sistema aquático durante o estágio inicial de crescimento de fitoplâncton (KIM; LEE; LU, 2014).

No balanço de ecossistemas aquáticos, o carbono oriundo da fase terrestre da bacia hidrográfica (ou alóctone) pode ser degradado na coluna d'água, armazenado nos sedimentos, perdido para a atmosfera ou exportado para outros corpos de água na rede drenagem até chegar aos oceanos. Tranvik et al. (2009) mostraram que no conduto ativo, 48% do carbono de origem terrestre é emitido para a atmosfera, 21% é armazenado nos sedimentos e 31% chega aos oceanos. Sendo assim, a quantificação do aporte de carbono e das outras componentes do balanço é fundamental para melhor compreensão dos ecossistemas aquáticos e do papel das águas interiores na ciclagem de carbono (SORRIBAS et al., 2012). Além dos ciclos internos de nutrientes, existe o aporte destas substâncias através de tributários, escoamento superficial, e precipitação atmosférica (BOWIE; TECH, 1985).

Os lagos naturais tradicionalmente têm sido considerados sistemas autótrofos, com produção primária excedendo a respiração bacteriana, e consequentemente funcionando como um sumidouro de carbono. Entretanto, muitos estudos nos últimos anos têm demonstrado que vários lagos funcionam como sistemas heterotróficos líquidos, isto é, funcionam como fontes de gás carbônico para atmosfera. Esses estudos têm demonstrado também que o alto grau de respiração dos lagos que funcionam como sistemas heterotróficos se deve ao carbono orgânico dissolvido alóctone proveniente da bacia de drenagem do lago (ANDERSSON; SOBEK, 2006).

2.2 Dinâmica do metano e processos

Dentre os GEE, o metano, a partir dos últimos 200 anos teve sua concentração duplicada na atmosfera. Uma vez que o metano é um dos gases mais agressivos ao meio ambiente, seu potencial de aquecimento global (GWP) é 28 IPCC (2013). Segundo Louis et al. (2000) em uma escala global, a emissão de metano dos reservatórios pode representar 20% das fontes antropogênicas para o metano atmosférico, isto faz com que seja de grande relevância o estudo das fontes de produção e estimativa da emissão do metano em reservatório.

Sabe-se que altas taxas de produção de metano são derivadas da matéria orgânica presente no sedimento quando da ocorrência de processos anaeróbios, e que sua emissão ocorre em várias vertentes. Quando uma barragem é construída, obstruindo o escoamento natural de um rio, o mesmo é rigorosamente afetado. Isto provoca queda acentuada da velocidade do escoamento, reduzindo a capacidade do transporte de sedimentos no rio, provocando a sedimentação da carga em suspensão e de arrasto, pelo atrito entre o sedimento com o leito, levando ao assoreamento. Em linhas gerais o assoreamento é um processo que leva ao acúmulo de sedimentos no fundo de rios, canais e lagos e isso pode resultar num ambiente propício a metanogênese. Todos os reservatórios, qualquer que seja sua finalidade, destinação, tamanho e características de operação estão fadados a ter a sua capacidade de armazenamento parcial ou totalmente tomados pelos sedimentos, proporcionando o processo de assoreamento (CABRAL, 2005).

Outro fator importante é o tempo de retenção da água no reservatório, e os aportes predominantes a partir dos afluentes principais que resultam em gradientes longitudinais (ao longo do eixo maior do reservatório) das

características limnológicas. A região longitudinal está usualmente associada com o aumento da sedimentação de material particulado, incluso nutrientes dissolvidos, no sentido rio barragem. Isto implica na formação das zonas: fluvial, intermediária e lacustre. Cada zona apresenta comportamentos diferenciados quanto aos fatores limnológicos: taxa de sedimentação, concentração de nutrientes, importância relativa dos aportes de material inorgânicos e orgânicos (reciclagem ou advecção) e fatores limitantes da produção primária. O conhecimento das regiões que se formam no reservatório apresentam grande importância prática, pois a identificação destas regiões permitirá o uso adequado para pesca, criação em tanques-redes, recreação e abastecimento de água (AGOSTINHO; GOMES, 1997).

As características da área inundada, como a vegetação e o tipo de solo, podem ter uma grande contribuição para as emissões e a formação de gases, principalmente nos primeiros anos após a inundação. Esse comportamento é percebido com a tendência de redução das emissões ao longo dos anos (TEODORU et al., 2012). A formação de gás depende da quantidade de carbono contida na área inundada e ao contrário das condições dos rios, o reservatório cria uma barreira para sedimentos, gerando potencialmente uma condição anóxica no fundo o que favorece a formação de metano (LOUIS et al., 2000).

Quando uma barragem é construída o tempo de residência da água é aumentado, a partir deste fato ocorrem alterações: quanto ao comportamento térmico da coluna d'água, nos padrões de sedimentação e circulação das massas de água, na dinâmica dos gases, na ciclagem de nutrientes e estruturas aquáticas (AGOSTINHO; GOMES, 1997). Nos rios a velocidade do escoamento, na maioria das vezes turbulenta em todo o corpo d'água, é maior que nos reservatórios. Nos rios o transporte de massa é significativo no sentido da corrente fluida, com menor influência nas direções transversal e vertical. Num reservatório a velocidade de escoamento é lenta, geralmente são de profundidade considerável e os principais processos químicos, físicos e biológicos ocorrem no sentido vertical (TUCCI et al., 1998).

Um outro fator a ponderar é que depois da formação do reservatório tem-se um espelho d'água de área considerável, a incidência do sol sobre o espelho d'água produz movimento de calor no sentido vertical, que se equilibra com o empuxo da massa da água. Sobre essa grande área o vento produz turbulência na camada superior da água, disto pode ocorrer a estratificação da temperatura e da densidade, que por sua vez, pode influenciar a estratificação de outros parâmetros, como por exemplo o oxigênio dissolvido (TUCCI et al., 1998). A estratificação térmica pode implicar numa profunda estratificação química que afeta a distribuição e sobrevivência de vários organismos aquáticos (AGOSTINHO; GOMES, 1997).

Da estratificação térmica nos lagos, tem-se que o corpo d'água fica delineado por camadas com propriedades distintas. As camadas são definidas por epilimnio, metalimnio e hipolimnio. O epilimnio é a camada superior, mais quente e com temperatura praticamente uniforme, luminosa e menos densa. O metalimnio, camada intermediária, é a faixa onde a temperatura decresce rapidamente com a profundidade, o gradiente de temperatura é denominado termoclina. É na faixa metalimnia que as ações temporais externas ao reservatório se equilibram. A camada inferior hipolimnio é mais fria, mais densa, o gradiente de temperatura é uniforme e as ações temporais externas ao reservatório não há afetam significativamente (CIRILO, 2012).

Um reservatório é caracterizado por regiões com características físicas, químicas e biológicas distintas. Da mesma forma que se tem a estratificação da temperatura e conseqüentemente a termoclina, temos também a estratificação do oxigênio dissolvido. Podemos afirmar que o reservatório é dividido em regiões óxica (aquela que apresenta quantidade significativa de oxigênio) e anóxica (que apresenta quantidades insignificantes de oxigênio), cuja interface entre estas regiões é denominada de oxiclina (região que apresenta um gradiente na quantidade de oxigênio). A menos que algum fator externo ocorra, o leito dos reservatórios e suas vizinhanças se apresentam como

anóxico e as camadas superiores, próximos a superfície, como óxica (CIRILO, 2012). As evidências mais recentes para os lagos sugerem que a maioria do metano produzido ocorre em sedimentos anóxicos (BARTLETT et al., 1990; RUDD; HAMILTON, 1978).

Os gases de efeito estufa podem ser gerados a partir da decomposição da matéria orgânica (MO) presente na massa líquida ou depositada no sedimento do reservatório, Figura 1. Essa matéria orgânica pode ser procedente de diferentes fontes, como, biomassa do solo e vegetação submersa durante o enchimento do reservatório; de origem alóctone, proveniente da bacia de drenagem do reservatório; de origem autóctone, gerada no próprio sistema a partir da fotossíntese do fitoplâncton, periphyton e macrófitas aquáticas, que crescem na ou sobre a água ou no perímetro do reservatório (ÅBERG et al., 2004; BAMBACE et al., 2007; ROSA et al., 2004).

Com a entrada de matéria orgânica no reservatório, uma parte dela é carregada pelo fluxo convectivo de água e outra parte é depositada no leito. A matéria orgânica depositada no fundo do reservatório passa por decomposição via metanogênese, ou seja, a produção de metano ocorre na região anóxica (STRAYER; TIEDJE, 1978).

Nas regiões que apresentam condições de ausência de oxigênio, a decomposição da matéria orgânica se dá pelo processo anaeróbico com a formação de CH_4 e, secundariamente, de CO_2 . No sedimento, quando não há oxigênio dissolvido, o processo de decomposição passa a ser regido por meios anaeróbios, promovendo a produção de ácidos orgânicos, os quais são decompostos formando dióxido de carbono e metano, Figura 1.

O metano pode ser armazenado de forma dissolvida na água do reservatório. A taxa de produção depende do substrato disponível e da temperatura. Então, o metano produzido pela metanogênese passa para a coluna d'água por difusão (ABE et al., 2005), Figura 1.

Acima da oxiclina as condições ambientais são favoráveis para a ocorrência da oxidação aeróbia, pois com a diminuição da profundidade há, em geral, o aumento da concentração de oxigênio. Nas regiões com disponibilidade de oxigênio dissolvido (OD) a decomposição da matéria orgânica ocorre por processo biológico tipicamente aeróbio.

Quando a metanogênese (transformação da matéria orgânica biodegradável em metano e dióxido de carbono, efetuada por bactérias metanogênicas) é muito intensa, o gás metano produzido originalmente no sedimento recente segrega-se em bolhas devido a sua baixa solubilidade na água. Por outro lado, o CH_4 do sedimento difunde-se em direção à interface água-atmosfera. No trajeto dessa migração, parte dele é oxidado por bactérias na região onde a concentração de O_2 é maior (sumidouro de CH_4), formando CO_2 , enquanto outra parte alcança a superfície e atinge a atmosfera. Com isso, tem-se a modulação de perfis verticais de concentração de gás metano nas diferentes regiões da coluna d'água ocasionada pelo processo de oxidação, porém com pouca influência na emissão de bolhas (SILVA, 2004), Figura 1.

Diferentemente do metano, o gás carbônico produzido na mineralização dos compostos orgânicos do sedimento dissolve-se com maior facilidade, devido a sua alta solubilidade, não chegando a formar bolhas (SILVA, 2004).

Estes potenciais fluxos de metano no reservatório são apresentados na Figura 1. O perfil do lago mostra parte da degradação da matéria orgânica depositada no sedimento com conversão em CH_4 e CO_2 .

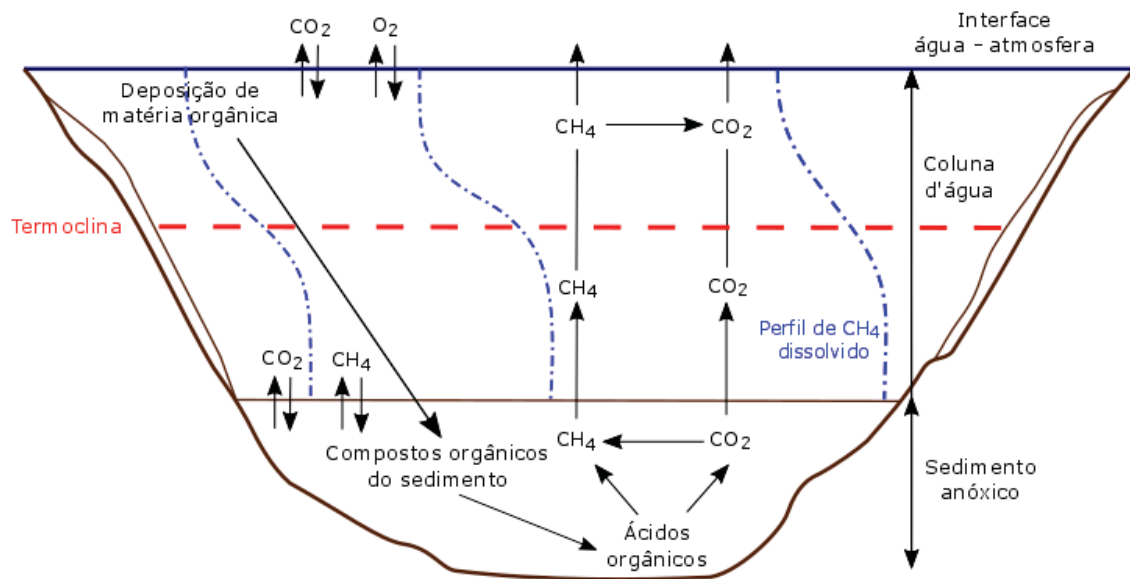


Figura 1 – Ilustração mostrando parte da degradação da matéria orgânica depositada no sedimento e caminhos de emissão e dinâmica do CH_4 e CO_2 - Adaptado de [Silva \(2004\)](#).

Entretanto o reservatório é dinâmico e as características hidrodinâmicas influenciam a distribuição de matéria orgânica, CO_2 e de CH_4 por processos, como, movimento de CO_2 e CH_4 para a superfície por meio de processos de mistura e de transporte; retirada através de vertedouros, descarregadores de fundo e de turbinas abaixo da superfície; oxidação do CH_4 dentro da água e entre os sedimentos, que depende da estratificação física, do oxigênio dissolvido, e dos níveis de nutrientes e da temperatura; e produção primária na zona eutrófica da coluna de água do reservatório que consome dióxido de carbono e depende principalmente da luz e da disponibilidade de nutrientes ([MANNICH, 2013](#)).

Segundo [Smith et al. \(2003\)](#) a formação de metano a partir da decomposição de matéria orgânica terá início após a redução completa de O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} e SO_4^{2-} . Essas condições anóxicas e baixas de redox são comumente encontradas no sedimento de fundo dos reservatórios. Depois de formado, o metano pode ser acumulado no sedimento ou dissolvido na coluna de água ou ser transferido para a atmosfera ([JOYCE; JEWELL, 2003](#)).

[Deemer et al. \(2016\)](#) compilaram os resultados das medidas de diferentes reservatórios em todo o mundo e a emissão média de metano dos fluxos de difusão total e de ebulição foi estimada em mais de duas vezes as emissões médias apenas do fluxo difusivo. No entanto, a contribuição da ebulição é relatada variando de 0 a 99%, o que indica que é importante conhecer as peculiaridades de cada corpo de água e medir ambos os fluxos quando as emissões totais forem consideradas.

Em contraste com a difusão que é um processo lento, as bolhas rapidamente transportam gás através da coluna de água e, como consequência, as perdas devido à oxidação são menores ([JOYCE; JEWELL, 2003](#); [LAMPERT; SOMMER, 2007](#)). [Bastviken, Ejlertsson e Tranvik \(2002\)](#) confirmam as argumentações anteriores. Eles analisaram três pequenos lagos da região centro sul da Suécia. Verificaram que no verão havia a ocorrência da estratificação da temperatura e da concentração de O_2 . Com alta concentração de metano no fundo (produzido e estocado) e

praticamente inexistência do mesmo nas camadas superiores (oxidado e liberado) próximo a superfície. Em contrapartida, no inverno, observaram pouca estratificação da temperatura com gradiente significativo na concentração de O₂. Neste cenário a concentração de metano seguiu a mesma tendência do caso de verão, porém com o perfil de oxidação do metano fortemente alterado devido as condições de temperatura e oxigenação na água (CIRILO, 2012).

A dinâmica de formação e liberação de metano ocorre de modo análogo àquele atestado por Bastviken, Ejlertsson e Tranvik (2002). É conhecido que condições ambientais em águas profundas de lagos tropicais favorecem a metanogênese. As concentrações de metano dissolvido aumentam significativamente com a profundidade em reservatórios tropicais (GALY-LACAUX et al., 1999). Abe et al. (2005), Huttunen et al. (2002) também reforçam a tese de que a produção de metano ocorre em sedimentos anóxicos, mesmo em regiões com características climáticas bem diferentes.

2.3 Mecanismos de transporte do metano

O transporte de metano é formulado numa forma conservativa, onde existe um volume de controle fixo no espaço, sendo resolvido usando a equação da advecção e difusão.

Os processos advectivos e difusivos atuando de forma combinada encontram-se representados pela Equação 2.1.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm K \quad (2.1)$$

onde $C(x,y,z,t)$ é a concentração de metano dissolvido; u , v e w são as velocidades médias; E_x , E_y e E_z são os coeficientes de dispersão; x é a direção longitudinal, y é a direção transversal e z é a direção vertical; K é constante de decaimento e t é o tempo.

O primeiro termo do lado esquerdo da Equação 2.1 descreve a variação da concentração de metano no tempo $\frac{\partial C}{\partial t}$. O segundo termo do lado esquerdo $u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z}$ representa o processo de advecção, ou seja, o transporte de metano devido ao movimento do fluido, que existe apenas quando a velocidade do fluido é não-nula. Já o primeiro termo do lado direito da equação $E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ representa o processo de difusão, que é a parcela da transferência de massa de metano que ocorre devido ao movimento aleatório das moléculas e é independente do movimento do fluido. A segunda parcela do lado direito da equação, K , representa o decaimento de metano no tempo.

A difusão molecular (laminar), e a difusão turbulenta são fenômenos diferentes mas que matematicamente, aparecem nas equações de forma similar. Por isso, muitas vezes os coeficientes são combinados em um único. Via de regra, a difusão molecular é desprezada por ser várias ordens de grandeza menor que a turbulenta (GOBBI, 2005), Equação 2.2.

$$E_{x,y,z} = E_m + E \quad (2.2)$$

onde E_m é o coeficiente de difusão molecular; E é o coeficiente de difusão turbulenta e $E_{x,y,z}$ é o coeficiente de difusão.

Considerando um escoamento incompressível; em regime permanente $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$; onde o transporte difusivo é predominante sobre o advectivo u, v e $w = 0$ e possui fontes e sumidouros (incluindo reações) $K \neq 0$. Este problema é descrito pela Equação 2.3:

$$E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm K = 0 \quad (2.3)$$

Considerando ainda que a difusão turbulenta na direção longitudinal é pequena comparada à difusão turbulenta vertical e transversal $E_x = 0$, a Equação 2.3 pode ser descrita como,

$$E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm K = 0 \quad (2.4)$$

A Equação 2.4 descreve o transporte difusivo transversal e vertical de metano dissolvido com fontes e/ou sumidouros.

O transporte difusivo é por vezes modelada pela lei de Fick por muitos pesquisadores (ABE et al., 2005; STRAYER; TIEDJE, 1978). Em situações nas quais existem gradientes de concentração de uma substância, ou de temperatura, se produz um fluxo de partículas ou de calor que tende a homogenizar a dissolução e uniformizar a concentração ou a temperatura, este fluxo irá no sentido oposto do gradiente. O fluxo homogenizador é uma consequência estatística do movimento aleatório das partículas que dá lugar ao segundo princípio da termodinâmica, conhecido também como movimento térmico casual das partículas (KUZMIN, 2010).

De acordo com a primeira lei de Fick, para um processo de difusão molecular unidimensional, o fluxo de massa de um soluto é proporcional ao gradiente de sua concentração, traduzido numa expressão matemática por:

$$J = -E \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.5)$$

onde, J é o fluxo ou taxa de transporte de massa por unidade de área [$M L^{-2} T^{-1}$], C é a concentração de metano [$M L^{-3}$], E é o coeficiente de difusão [$L^2 T^{-1}$] e x é a direção em que se desenvolve o processo [L].

O metano dissolvido possui como principal fonte o fluxo difusivo proveniente do sedimento além de trocas com a atmosfera, também forçado pelo vento e por uma concentração de saturação (função da temperatura e pressão parcial do gás). A perda do metano dissolvido se dá pela oxidação ou consumo pelas bactérias metanotróficas que o transformará em CO_2 (HOELTGEBAUM; GOBBI, 2015).

Abe et al. (2005) concluiu que a maior parte do metano foi produzida via metanogênese no sedimento anóxico. E o caminho principal de transporte de CH_4 do sedimento depositado no fundo para a atmosfera foi provavelmente a ebulição, que parece ocorrer somente em águas superficiais onde a baixa pressão hidrostática permite a formação de bolhas no sedimento do fundo. Já Huttunen et al. (2002) observa que a maior parte de CH_4 foi transportado do sedimento principalmente por ebulição para o lago Lokka. Mostrando então que o processo ebulitivo é importante em função das condições limnológicas (CIRILO, 2012).

Vale ressaltar que Silva (2004) pontua que é comum a fração do metano liberada por ebulição ser ligeiramente maior do que a que difunde e consegue alcançar a superfície. Grande parte deste gás metano se difunde pela coluna d'água e é oxidado quando passa pela zona óxica, podendo variar entre 70% e 99% da sua concentração próxima ao sedimento. Diante disto foi avaliado a questão da emissão do metano via diversas fontes.

O metano é liberado difusivamente pelo espelho d'água na interface água-atmosfera (fonte 1) e também através de vegetação em zonas litorâneas e presentes no reservatório (fonte 2) (BASTVIKEN et al., 2004). Quando o leito possui matéria orgânica com alta taxa de produção de metano e esta excede a taxa de difusão vertical, na direção da interface sedimento-água, isto resulta na supersaturação do gás na água, por fim a supersaturação dá origem a formação das bolhas de metano. As bolhas são um canal direto de desprendimento de metano do sedimento para a atmosfera, pois elas escapam a oxidação microbiana (fonte 3) (LOUIS et al., 2000; SILVA, 2004). Um outro caminho importante a considerar é quanto a influência do movimento das águas no reservatório. Como o movimento das águas é dinâmico, a medida que aquelas águas ricas em metano dissolvido passam pelas turbinas de uma usina hidrelétrica ou pelos vertedouros a pressão hidrostática diminui significativamente, desta forma ocorre o desprendimento do gás para a atmosfera (fonte 4) (FEARNSIDE, 2002; LIMA, 2002; KEMENES; FORSBERG; MELACK, 2007). Vale ainda destacar que após a barragem ocorre também o fluxo difusivo de metano na interface água-atmosfera (fonte 5). Em resumo, podemos dizer que existem 5 fontes de liberação de metano para a atmosfera. Todas elas submetidas às condições biogeoquímicas diferenciadas no corpo d'água, que necessitam ser modeladas e estimadas com o intuito de esclarecer o peso de contribuição no acúmulo de CH₄ na atmosfera (CIRILO, 2012).

Strayer e Tiedje (1978) expressam que o transporte de metano do sedimento ocorre pela difusão na coluna d'água, mas se a concentração crítica de formação de bolha for atingida então o transporte ocorre de forma ebulitiva. A concentração crítica teórica, no qual as bolhas podem formar-se, é dependente da pressão hidrostática e neste caso da profundidade de água acima do sedimento. Em seu artigo eles também confirmam que para lagos mais profundos, a perda de metano por ebulição pode ser insignificante comparado a perdas de metano por difusão no caso extremo, no qual a pressão hidrostática é bastante grande para impedir a formação de bolhas, nesta circunstância o único caminho do qual o metano pode deixar o sedimento é pela difusão. Variáveis ambientais como profundidade e estratificação da coluna d'água mostram ser um fator decisivo na emissão de metano por bolhas.

Uma visão geral do que será considerado nesta pesquisa é apresentada na Figura 2, onde é apresentado um esquema dos processos, dos fluxos de GEE e da estratégia de monitoramento da concentração de metano dissolvido na coluna d'água, considerando os aportes de entrada e saída de carbono inorgânico dissolvido (DIC) e do carbono orgânico total (TOC) do sistema. Todavia, esta abordagem oferece uma informação instantânea dos fluxos e processos, os quais estão sujeitos a variabilidades temporal e espacial. Onde, a variação temporal do estoque de carbono no sedimento e na coluna d'água integra a variabilidade dos processos em transferências líquidas de carbono (KAN et al., 2013).

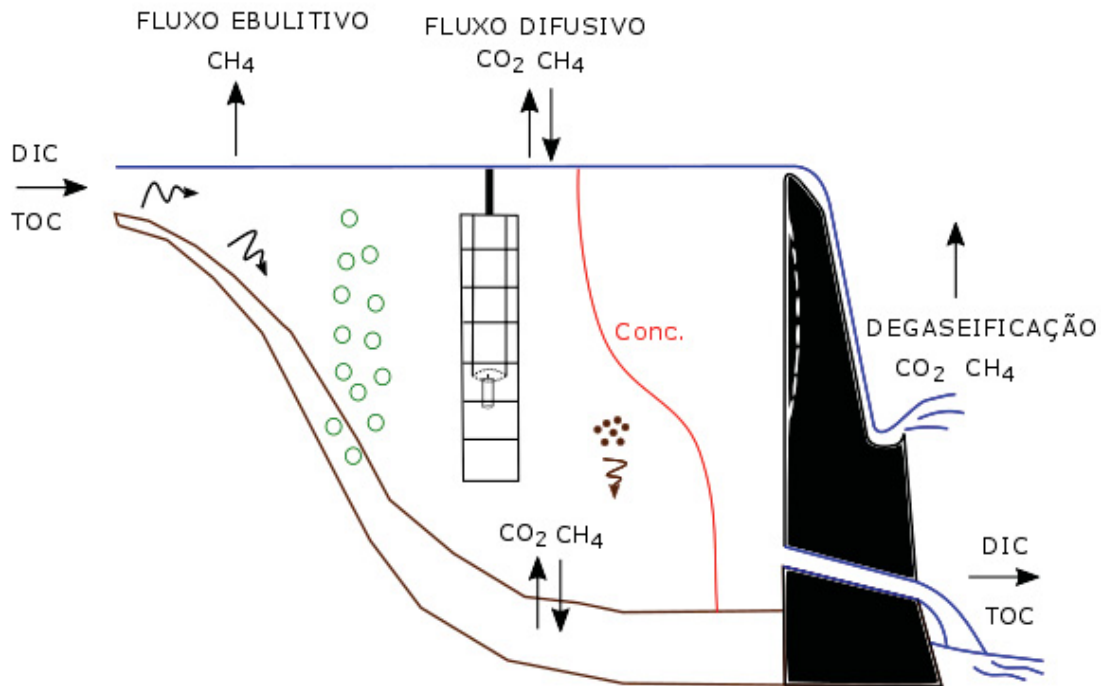


Figura 2 – Esquema dos processos, dos fluxos de GEE e da estratégia de monitoramento da concentração de metano dissolvido no reservatório utilizando um sensor de medição de metano dissolvido (Franatech) - Adaptado de Kan et al. (2013).

2.4 Coeficientes de difusão turbulenta

É necessário entender os processos que afetam o comportamento dos gases dissolvidos, a fim de compreender a dinâmica da ciclagem biogeoquímica em reservatórios. Os processos primários que controlam a distribuição de gases dissolvidos dentro da coluna de água são reações químicas e biológicas, circulação e mistura, troca entre a água e os sedimentos, e troca entre a coluna de água e atmosfera. A importância relativa desses processos varia de sistema para sistema, dependendo de fatores como hidrologia, biota, hidrodinâmica e meteorologia (HARTMAN; HAMMOND, 1985).

Uma das dificuldades para entender o comportamento dos gases dissolvidos, e quaisquer outras substâncias dissolvidas ou escalares como a temperatura, está na estimativa do coeficiente de difusão turbulenta. Este pode ser baseado em valores de estudos similares ou em formulações empíricas e tem fundamental importância nos cálculos dos perfis verticais estratificados.

O coeficiente de difusão turbulenta pode ser calculado como:

$$E = E_0 f \quad (2.6)$$

$$f = (1 + \sigma Ri)^{-n} \quad (2.7)$$

$$E_0 = C_2 w^* \quad (2.8)$$

onde, E = coeficiente de difusão turbulenta; E_0 = coeficiente de difusão turbulenta em meio neutro ($m^2 s^{-1}$); C_2 , σ e n = constantes; w^* = velocidade de atrito do vento ($m^2 s^{-1}$); Ri = número de Richardson.

A velocidade de atrito w^* é obtida pela expressão (ANTONOPOULOS; GIANNIOU, 2003):

$$w^* = 1,2 \cdot 10^{-3} u_{10} \quad (2.9)$$

onde, u_{10} = velocidade do vento medida a 10 m ($m^2 s^{-1}$).

O número de Richardson descreve a estabilidade da coluna, e representa uma estimativa de ocorrência da mistura entre as camadas estratificadas. O valor de Ri é dado pela razão entre as forças de empuxo e a energia para mistura causada pelo cisalhamento do vento, sendo representado por (HENDERSON-SELLERS, 1984):

$$Ri = -\frac{g\Delta\rho h}{\rho w^{*2}} \quad (2.10)$$

onde, g = aceleração da gravidade ($m^2 s^{-1}$); $\Delta\rho$ = diferença de densidade entre o epilímnio e o hipolímnio ($kg m^{-3}$); h = profundidade de formação da termoclina, que pode ser estimada pela expressão (GORHAM; BOYCE, 1989):

$$h = 2,0 \left(\frac{\tau}{g\Delta\rho} \right)^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

onde, τ = tensão superficial gerada pelo vento ($kg m^{-1} s^{-2}$); L = raiz quadrada da área superficial do reservatório (m).

Fazendo uma simples parametrização, foi possível obter uma estimativa do coeficiente de difusão turbulenta vertical (E_V):

$$w^* = 1,2 \cdot 10^{-3} u_{10} = 2,3 \cdot 10^{-3} \quad (2.12)$$

onde, u_{10} = velocidade do vento medida a 10 m ($m^2 s^{-1}$).

$$Ri = -\frac{g\Delta\rho h}{\rho w^{*2}} = 0,62 \quad (2.13)$$

onde, g = aceleração da gravidade ($m^2 s^{-1}$); $\Delta\rho$ = diferença de densidade entre o epilímnio e o hipolímnio ($kg m^{-3}$); h = profundidade de formação da termoclina.

$$f = (1 + \sigma Ri)^{-n} = 0,62 \quad (2.14)$$

$$E_0 = C_2 w^* = 4 \cdot 10^{-5} \quad (2.15)$$

$$E = E_0 f = 2,47 \cdot 10^{-5} \quad (2.16)$$

E = coeficiente de difusão turbulenta ($m^2 s^{-1}$); E_0 = coeficiente de difusão turbulenta em meio neutro ($m^2 s^{-1}$); C_2 , σ e n = constantes; w^* = velocidade de atrito do vento ($m^2 s^{-1}$); Ri = número de Richardson.

Na Tabela 1 são apresentados diversos coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T) que são demonstrados na literatura. Observa-se que os valores de E_V variam de 10^{-4} a $10^1 cm^2 s^{-1}$ e os valores de E_T variam de 10^5 a $10^{-1} cm^2 s^{-1}$.

Constata-se que os coeficientes de difusão turbulenta em oceanos e estuários são maiores que os coeficientes de difusão turbulenta em lagos e reservatórios. Conforme Berelson, Hammond e Fuller (1982) nas baías de Santa Barbara e San Nicolas nos Estados Unidos da América, o coeficiente de difusividade turbulenta vertical está na ordem de $10^1 cm^2 s^{-1}$ enquanto o coeficiente de difusividade turbulenta transversal varia de 10^4 a $10^6 cm^2 s^{-1}$. No oceano, segundo Gargett (1984), o coeficiente de difusividade turbulenta vertical está na ordem de $10^{-1} cm^2 s^{-1}$ e o coeficiente de difusividade turbulenta transversal varia de 10^6 a $10^7 cm^2 s^{-1}$. Em um regime turbulento, como é o caso de mares e oceanos, o processo de mistura das propriedades ligadas ao escoamento do fluido é muitas vezes maior do que no regime laminar. No regime turbulento há a presença de fortes gradientes locais, o que torna o processo de difusão mais eficiente.

Tabela 1 – Coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T), em $cm^2 s^{-1}$, relatados na literatura

Referência	Localização	E_V ($cm^2 s^{-1}$)	E_T ($cm^2 s^{-1}$)
Hesslein e Quay (1973)	Lago 227, Canadá	$2 \cdot 10^{-4} - 3,4 \cdot 10^{-3}$	–
Li (1973)	Lago Zürich, Suíça	$10^{-2} - 10^1$	–
Jassby e Powell (1975)	Lago Castle, EUA	$1,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$
Murthy (1976)	Lago Ontario, Canadá/EUA	–	$10^2 - 10^5$
Imboden e Emerson (1978)	Lago Greifensee, Suíça	$5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	$10^2 - 10^3$
Lewis (1982)	Lago Lanao, Filipinas	$2,2 \cdot 10^{-1} - 1,08$	–
Colman e Armstrong (1983)	Lago Tub, EUA	–	$4,7 \cdot 10^{-1}$
Imboden et al. (1983)	Lago Baldegg, Suíça	$1,2 \cdot 10^{-3} - 1,2$	$1,2 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$
Lewis (1983)	Lago Valencia, Venezuela	$9 \cdot 10^{-2} - 2,3 \cdot 10^{-1}$	–
Nyffeler et al. (1983)	Lago Biel, Suíça	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^1$	$10^3 - 10^4$
Watanabe et al. (1995)	Lago Izena, Japão	$9 \cdot 10^{-1} - 2,5 \cdot 10^1$	–
Wüest, Piepke e Halfman (1996)	Lago Malawi, Malawi	6	–
MacIntyre et al. (1999)	Lago Mono, EUA	$10^{-4} - 10^1$	–
Ravens et al. (2000)	Lago Baikal, Rússia	$10^{-1} - 10^1$	–
Rohden e Ilmberger (2001)	Lago Merseburg-Ost 1b, Alemanha	$10^{-4} - 10^{-2}$	–
Stocker e Imberger (2003)	Lago Kinneret, Israel	–	$1,7 \cdot 10^5$
Akitomo, Kurogi e Kumagai (2004)	Lago Biwa, Japão	–	$1,7 \cdot 10^5$
Herb e Stefan (2005)	Lago Otter, EUA	$2 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-2}$	–
Aeschbach-Hertig et al. (2007)	Lago Lugano, Suíça	$10^{-1} - 10^1$	–
Rao et al. (2008)	Lago Erie, Canadá/EUA	$10^{-1} - 10^0$	$2 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$
Katsev et al. (2010)	Lago Matano, Indonésia	$5 \cdot 10^{-2} - 10^2$	–
Yamazaki et al. (2010)	Lago Biwa, Japão	$10^{-3} - 10^0$	–

A explicação para que os coeficientes de difusão transversal (E_T) sejam maiores do que os coeficientes de difusão vertical (E_V) deve-se pela presença de extensos gradientes no sentido vertical do reservatório.

Observa-se que os coeficientes de difusão turbulenta tanto vertical como transversal possuem uma faixa muito grande de variação. O que torna relevante a estimativa, mesmo que simplista, destes coeficientes.

Verifica-se que o valor estimado para o coeficiente de difusão turbulenta vertical (E_V) de $2,47 \cdot 10^{-1} cm^2 s^{-1}$, se aproxima dos valores encontrados na literatura.

2.5 Oxidação de metano

As emissões de metano dos lagos contribuem com as emissões globais de metano. Consequentemente, a oxidação de metano em lagos é um processo importante para a mitigação das emissões de metano. Porém, somente a oxidação aeróbia de metano tem sido descrita com detalhes para sistemas de água doce, o que ocorre preferencialmente em interfaces óxica/anóxica, onde o metano e o oxigênio estão disponíveis (UTSUMI *et al.*, 1998a). A oxidação anaeróbia do metano foi preferencialmente caracterizada, especificamente, em ambientes marinhos (IVERSEN; JORGENSEN, 1985).

Bastviken, Ejlertsson e Tranvik (2002) realizaram um estudo sobre a oxidação de metano em lagos e observaram que a porcentagem de metano oxidado antes de atingir a atmosfera varia de 57 a 100%. Uma observação semelhante foi feita por Deemer *et al.* (2016).

O metano escapa de ambientes anaeróbios para a atmosfera quando não é oxidado por bactérias metanotróficas. Sabe-se que a oxidação do metano ocorre em ambientes aeróbios e anaeróbios (HANSON; HANSON, 1996).

Cicerone e Oremland (1988) sugeriram que os ambientes de água doce são muito mais importantes como fontes de metano para a atmosfera do que os ambientes marinhos. A distribuição da atividade de oxidação do metano foi estudada em vários lagos eutróficos (RUDD; HAMILTON; CAMPBELL, 1974; HARRITS; HANSON, 1980; IVERSEN; JORGENSEN, 1985) mas a maioria dos estudos anteriores em lagos foi realizada em locais com hipolímnio anóxico permanentemente ou sazonalmente. Os estudos sobre oxidação de metano na coluna de água se concentraram principalmente em interfaces óxica/anóxica. A oxidação aeróbia de metano está frequentemente onde o metano e o oxigênio coexistem, na zona de transição óxica/anóxica, e acredita-se que isso serve para remover a maior parte do metano de camadas anóxicas profundas antes de ser transportado para a atmosfera (RUDD; HAMILTON; CAMPBELL, 1974). Se o lago tem um hipolímnio anóxico, o metano produzido no sedimento difunde-se diretamente no hipolímnio anóxico sem oxidação aeróbia do metano. É então consumido pelas bactérias metanotróficas na interface óxica/anóxica na coluna de água (JANNASCH, 1975; RUDD, 1975; HARRITS; HANSON, 1980). Entretanto, se o lago não tem um hipolímnio anóxico, o metano se propaga para a superfície óxica do sedimento e é parcialmente consumido pelas bactérias metanotróficas (LIDSTROM; SOMERS, 1984). Apenas a porção residual de metano pode, então, difundir-se no hipolímnio óxico (UTSUMI *et al.*, 1998b).

As taxas de oxidação de metano da coluna de água (K) relatadas na literatura estão resumidas na Tabela 2. Observa-se que os valores de K variam de 10^{-5} a $10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Verifica-se que as taxas de oxidação de metano nos lagos são semelhantes as taxas de oxidação nos mares e baías. As zonas climáticas não interferem nas taxas de oxidação e esta é mais ativa na oxiclina. Constata-se também que a atividade de oxidação de metano na camada superficial é significativamente aumentada pela mistura de água.

Rudd e Hamilton (1978) reportaram mudanças anuais nas taxas de oxidação de metano, no qual um hipolímnio anaeróbio estava presente durante a estratificação de verão. A atividade de oxidação do metano foi fortemente estratificada e atingiu o pico na interface entre zonas óxicas e anóxicas, onde todos os substratos necessários para a oxidação de metano estão disponíveis em quantidades suficientes, durante o verão, e altas taxas de oxidação do metano ocorreram em toda a coluna de água durante a mistura no outono. Utsumi *et al.* (1998a) menciona que lagos com hipolímnio sazonalmente anóxico, são exemplos semelhantes de altas taxas de oxidação de metano em toda a coluna de água. No entanto em lagos em que o hipolímnio aeróbio é mantido durante todo o ano, Lidstrom e Somers (1984) concluíram que a atividade de oxidação de metano era insignificante em toda a coluna de água.

Tabela 2 – Taxa de oxidação de metano na coluna de água relatada na literatura, em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Referência	Localização	Período	Taxa de oxidação ($\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
Rudd, Hamilton e Campbell (1974)	Lago 227, Canadá	ND	$4,1 \cdot 10^{-2} - 2,7 \cdot 10^{-1}$
Jannasch (1975)	Lago Kivu, Ruanda	ND	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
Rudd (1975)	Lago 227, Canadá	Estratificação Mistura	$0 - 1,1 \cdot 10^{-1}$ $1,1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$
Harrits e Hanson (1980)	Lago Mendota, EUA	Estratificação Mistura	$0 - 6,4 \cdot 10^{-2}$ $2,8 \cdot 10^{-3} - 3,3 \cdot 10^{-1}$
Devol (1983) ^a	Mar Saanich Inlet, Canadá	ND	$0 - 1,6 \cdot 10^{-1}$
Lidstrom e Somers (1984)	Lago Washington, EUA	Mensal	0
Iversen e Jorgensen (1985) ^a	Mar Kattegat e Skagerrak, Dinamarca	ND	$2,4 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-1}$
Lilley, Baross e Dahm (1988)	Lago Spirit, EUA	Junho – Outubro	$1,1 \cdot 10^{-5} - 1,7 \cdot 10^{-3}$
Utsumi et al. (1998a)	Lago Nojiri, Japão	Estratificação Mistura	$8,3 \cdot 10^{-5} - 1,9 \cdot 10^{-1}$ $2,8 \cdot 10^{-4} - 8,3 \cdot 10^{-2}$
Utsumi et al. (1998b)	Lago Kasumigaura, Japão	Abril Setembro	$8,3 \cdot 10^{-5} - 1,9 \cdot 10^{-4}$ $2,3 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-2}$
Valentine e Reeburgh (2000) ^a	Baía de Skan Bay, Alasca, EUA	Agosto	$0 - 1,6 \cdot 10^{-1}$
Carini et al. (2005)	Lago Mono, EUA	Fevereiro – Junho	$1,9 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-3}$
Deutzmann et al. (2014)	Lago Constance, Alemanha	ND	$5,8 \cdot 10^{-2} - 5,3 \cdot 10^{-1}$

Nota: ^a: Estudos realizados em mares e baías.

2.6 Métodos para medição de metano dissolvido

Existem diferentes métodos para estimar a concentração de metano dissolvido dos corpos d'água. De acordo com o relatório publicado pela Goldenfum (2010) ao escolher o método e definir os locais de medição, deve levar em consideração diferentes regiões do corpo de água, a fim de incluir muitas das regiões distintas possível. Aspectos como custo, logística e pessoas disponíveis terão impacto sobre a pesquisa de planejamento. Considerando que um reservatório é um sistema dinâmico em termos do ciclo do carbono, é preferível trabalhar com medições de longo prazo para ter uma melhor compreensão de como os fluxos se comportam.

A concentração de metano dissolvido do reservatório pode ser amostrada por meio das seguintes técnicas: (i) utilizando a técnica do "headspace" Rudd e Hamilton (1978), Strayer e Tiedje (1978), Crill et al. (1988), Bartlett et al.

(1990), Smith, Miller e Howes (1993), Liu et al. (1996), Utsumi et al. (1998a), Bastviken, Ejlertsson e Tranvik (2002), Bastviken et al. (2004), Murase et al. (2005), Guérin et al. (2006), Kemenes, Forsberg e Melack (2007), DelSontro et al. (2010), DelSontro et al. (2011), Narvenkar et al. (2013), Musenze et al. (2014), Blee et al. (2015) e Beaulieu, McManus e Nietch (2016); (ii) utilizando amostradores de equilíbrio de membrana, ou “peepers” para o sedimento Kelley, Martens e Ussler (1995) e (iii) utilizando gravity corer também para o sedimento Sobek et al. (2012).

Uma amostra de “headspace” é, em princípio, uma amostra de gás que esteve previamente em contacto com uma amostra líquida ou sólida a partir da qual os compostos voláteis foram libertados para o gás com subsequente análise por cromatografia gasosa (KOLB, 1999). Para coletar amostras de CH₄ utilizando a técnica clássica do “headspace”, a água é direcionada diretamente de cada profundidade de amostragem para uma garrafa de infusão. Em seguida, a garrafa é fechada imediatamente sem espaço livre, usando rolhas de borracha. Utilizando uma agulha anexada a uma seringa de plástico com o pistão removido, permite-se o excesso de água escapar sem intrusão de ar na garrafa durante o procedimento. Posteriormente agita-se a garrafa para que o CH₄ entre em equilíbrio entre a água restante e o ar. No laboratório, depois de criar um “headspace” em cada garrafa, os gases são coletados em seringas e analisados por cromatografia gasosa (CG) em laboratório (RUDD; HAMILTON, 1978).

Com o objetivo de obter amostras de CH₄ manipulando amostradores de equilíbrio de membrana, ou “peepers”, equipados com membranas de teflon, é disposto um amostrador em cada profundidade do sedimento a ser amostrada. O movimento natural da água do reservatório faz com que ela entre em equilíbrio com a água deionizada que foi colocada dentro do amostrador por difusão passiva. Esse equilíbrio acontece por causa da lei de Fick onde um composto tende a migrar de uma área com maior concentração para uma com menor concentração até que o equilíbrio seja atingido. Para sugar a água do interior do “peeper” utiliza-se seringas de vidro limpas. Em cada seringa amostrada cria-se um “headspace”. Os gases são então coletados em seringas e analisados por cromatografia gasosa (CG) em laboratório (KELLEY; MARTENS; USSLER, 1995).

O gravity corer (GC) permite aos pesquisadores amostrar e estudar camadas de sedimentos no fundo de lagos ou oceanos. Recebeu este nome porque a gravidade o leva ao fundo do corpo d’água. A recuperação de núcleos de sedimentos permite ao pesquisador ver a presença ou ausência de compostos específicos que podem indicar padrões climáticos no passado, como durante as eras glaciais (BERGER, 2002).

Uma técnica utilizada para se mensurar/estimar a concentração de metano dissolvido do reservatório é por meio da cromatografia gasosa (CG).

Em uma análise de CG, um volume conhecido de analito gasoso ou líquido é injetado na entrada da coluna, geralmente com o uso de uma microseringa. Conforme o gás carregador leva as moléculas do analito através da coluna, essa movimentação é inibida pela adsorção das moléculas do analito nas paredes da coluna ou no material do empacotamento da mesma. A taxa com que as moléculas progridem ao longo da coluna depende da força da adsorção que, por sua vez, depende do tipo de molécula e do material da fase estacionária. Uma vez que cada tipo de molécula tem uma taxa de progressão diferente, os vários componentes da mistura de analito são separados conforme progridem ao longo da coluna, chegando ao fim dela em momentos diferentes (tempos de retenção). Um detector é empregado para monitorar o fluxo de saída da coluna. Assim, o momento em que cada componente sai da coluna, e a quantidade deles, pode ser determinada. Geralmente, as substâncias são identificadas (qualitativamente) pela ordem na qual emergem da coluna e pelo tempo de retenção do analito na coluna. (DONALD, 2006).

Outra forma de estimar a concentração de CH₄ dissolvido na coluna d’água é por meio de um sensor comercial, que pode ser provido de um laser de diodo que é direcionado para o volume da mistura gasosa, forne-

cendo sinal relacionado à concentração desse gás; ou um sensor que possua um semicondutor onde a adsorção de hidrocarbonetos na camada ativa leva à troca de elétrons com oxigênio gerando uma modificação da condutividade da camada ativa, que o semicondutor converte em uma tensão. Por meio de uma corda posiciona-se o sensor de metano em cada profundidade de amostragem. Depois de esperar o tempo de equilíbrio do sensor, os valores da concentração são coletados em computador portátil (SILVA, 2004)

Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens. O método do “headspace”, técnica amostral mais utilizada por ser bastante simples, requer manuseio e transporte de amostras, armazenamento em recipientes especiais e posterior análise em laboratório, além da utilização de uma bomba submersível. O sistema de “peeper” causa menos distúrbios no reservatório, se comparado com sistemas que utilizam o “headspace”. Isso torna as amostragens mais representativas para comparações. Entretanto, requer manuseio e transporte de amostras, armazenamento em recipientes especiais e posterior análise laboratorial. O método GC apresenta problemas relacionados com equipamento de perfuração mais pesado e problemas de implantação associados, o que pode dificultar a recuperação de tais amostras e consumir muito tempo. Além de sua aquisição ser onerosa (GLEW, 1991).

Todas essas técnicas ainda precisam passar pela análise da cromatografia gasosa, que além de ser rápida, é segura, simples e de alta precisão. Porém, é limitada a amostras voláteis, requer espectroscopia, transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra, além da dificuldade no preparo da amostra.

O sensor de metano apresenta um elevado tempo de equilíbrio de leitura. Por outro lado, possuiu alta sensibilidade; estabilidade a longo prazo e seletividade; boa relação preço - qualidade; sistema robusto, compacto, versátil e fácil de usar para implantação em campo. Também pode ser acoplado ao sensor sondas para se auferir outros parâmetros físicos e químicos relevantes.

O sensor utilizado nesta pesquisa do tipo TDSL (“Tunable diode laser spectroscopy”) da Franatech, que será apresentado na seção 2.2, mostrou-se soberano se comparado as outras técnicas. Seu custo foi de 12000,00, enquanto cada amostra coletada por meio do “headspace” teria um custo de R\$ 60,00 somente para a análise de cromatografia gasosa.

Avaliando estes valores, observa-se que com 900 pontos utilizando a sonda já corresponderia com o valor pago para a análise das amostras do “headspace”. Além disto, com o sensor pode-se obter os valores da concentração de metano dissolvido in situ, utilizando a técnica do “headspace” levaria em torno de 2 semanas para se obter estes mesmos valores.

2.7 Medições relatadas de metano dissolvido

Vários estudos foram realizados na tentativa de estimar a concentração de metano dissolvido dos ambientes aquáticos e ter uma melhor compreensão dos processos associados. Um resumo de alguns estudos selecionados é apresentado na Figura 3. Percebe-se que a maior parte das medidas não foi contínua, mas realizada durante alguns dias ou como amostra única. Outro ponto a observar é que mesmo se o mesmo método for aplicado, existe bastante discrepância nos valores observados. A unidade usada para representar concentração também se altera de um estudo para outro, o que torna difícil comparar diretamente os resultados. Dos estudos apresentados há uma lacuna temporal combinada com medições espaciais. Para alguns casos, uma grande quantidade de pontos de amostragem melhorou a resolução espacial, no entanto, a resolução temporal não foi alcançada. A técnica amostral mais utilizada é a do método do “headspace” seguida de análise cromatográfica. Embora a concentração seja maior na região

tropical do que o da região temperada, Deemer et al. (2016) apontam que, de acordo com suas análises, os fluxos de metano de regiões tropicais, como os reservatórios da Amazônia, são estatisticamente similares aos fluxos dos reservatórios localizados em outros lugares.

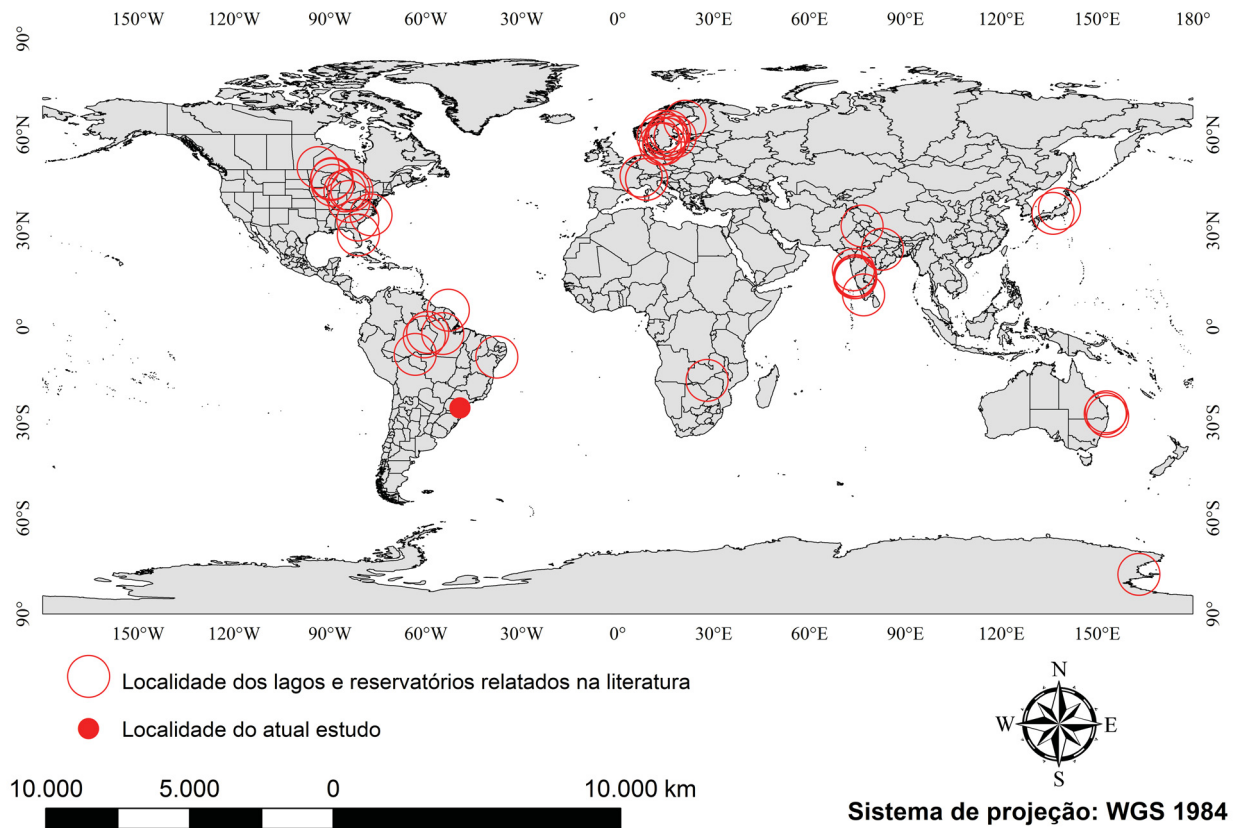


Figura 3 – Mapa da localidade dos lagos e reservatórios relacionados na literatura e do atual estudo, baseado nos dados apresentados na Tabela 3

A Tabela 3 apresenta resultados de monitoramento em diferentes lagos e reservatórios em diferentes biomas de concentração de metano dissolvido. Observa-se que a concentração de metano dissolvido na coluna d'água varia de 10^{-2} a $10^3 \mu\text{mol CH}_4 L^{-1}$ no hipolímnio e de 10^{-3} a $10^2 \mu\text{mol CH}_4 L^{-1}$ no epilímnio.

Os valores de superfície variaram entre 0,0028 e $2,32 \mu\text{mol CH}_4 L^{-1}$. Os valores típicos de concentração de equilíbrio com o ambiente é aproximadamente de $2 \cdot 10^{-3}$ a $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol CH}_4 L^{-1}$ (SHERMAN et al., 2012). As concentrações mais elevadas são observadas em regiões profundas, anóxicas e em regiões temperadas (RUDD; HAMILTON, 1978).

Tabela 3 – Características dos lagos e reservatórios onde as concentrações de metano foram anteriormente relatadas na literatura.

Autor	Local	País	Amostra	Distribuição	Técnica	Profundidade (m)	Concentração ($\mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$)		Frequência / Duração
							Epi.	Hip.	
Rudd e Hamilton (1978)	Lago 227	Canadá	PE	VE e ES	HS	8	0 – 400	500 – 1100	1 ao mês / 4 meses
Strayer e Tiedje (1978)	Lago Wintergreen	EUA	PE	VE e ES	HS	6	0,3	5000	5 ao ano / 2 anos
Crill et al. (1988)	Lago Calado	Brasil	PE	VE e TE	HS	7	0,1	100	ND / 40 dias
Bartlett et al. (1990)	Rio Amazonas	Brasil	PE	VE, TE e ES	HS	60	0,06 – 37	0,14 – 146,4	ND / 1 mês
Smith, Miller e Howes (1993)	Lago Fryxell	Antártida	PE	VE	HS	18	4	936	1 ao ano / 3 anos
Kelley, Martens e Ussler (1995)	Estuário do rio White Oak	EUA	SE	VE	ME	0,5	200 – 1200		8 ao ano / 1 ano
Liu et al. (1996)	Lago Lugano	Suíça	PE	VE	HS	280	0,1	60	4 ao ano / 1 ano
Utsumi et al. (1998a)	Lago Nojiri	Japão	PE	VE e ES	HS	38,5	0,066 – 0,329	35,6	ND / 1 ano
Bastviken, Ejlertsson e Tranvik (2002)	Lagos Illersjön, Mårn e Lillsjön	Suécia	PE	VE	HS	12, 16 e 8	0,03 – 0,5	31 – 160	2 por ano / 1 ano
Silva (2004)	Reservatório Xingó	Brasil	PE	VE	SE	8	0,193 *	37,02*	1 ao bimestre / 6 meses
Bastviken et al. (2004)	Lagos Brown, Crampton, East Long, Hummingbird, Morris, North Gate, Paul, Peter, Roach, Tuesday e Ward	EUA	SU	PO	HS	ND	0,27 – 2,32		Amostra única
	Lagos Bisen, L Sångaren, Ljustjärn, Lövtjärn, Rågastjärn, Skottjärn, Svartjärn, Fiolen, Gransjön, Grunnen, Gyslättsjön, Klintsjön e Skårshultssjön	Suécia					0,08 – 1,89		
Murase et al. (2005)	Lago Biwa	Japão	PE	VE e ES	HS	70	0,1	0,01	Amostra única
Guérin et al. (2006)	Reservatórios Petit Saut, Balbina e Samuel	Guiana Francesa/ Brasil	PE	VE	HS	10, 7,4 e 5,7	0,3 – 10,3	34 – 702	2 ao ano / 2 anos
Kemenes, Forsberg e Melack (2007)	Reservatório Balbina	Brasil	PE	VE	HS	30	5	240	ND / 1,5 ano
DeSontro et al. (2010)	Lago Wohlen	Suíça	PE	VE e ES	HS	12	0,05	2,2	1 ao mês / 1 ano
DeSontro et al. (2011)	Lago Kariba	Zâmbia/ Zimbábue	PE	ES	HS	97	0,01 – 5		1 ao ano / 3 anos
Sobek et al. (2012)	Lago Wohlen	Suíça	SE	VE e ES	GC	0,5	1000 – 5000		Amostra única
Narvenkar et al. (2013)	Reservatórios Rihand, Bhakra Nangal, Supa, Koyna, Idukki, Selaulim, Markandeya e Tillari	Índia	PE	VE	HS	20 – 160	0,01 – 20	0,09 – 156	Amostra única
	Reservatórios Idukki, Markandeya, Supa, Bhakra-Nangal, Rihand, Selaulim, Koyna e Tillari		SU	PO			0,0028 – 0,305	3 ao ano / 4 anos	
Musenze et al. (2014)	Reservatórios Wivenhoe, Baroon e Little Nerang Dam	Austrália	PO	ES	HS	ND	0,036 – 11,84		2 ao ano / 2 anos
Blees et al. (2015)	Lago Lugano	Suíça	PE	VE e ES	HS	40	0,009 – 0,096	0,062	3 ao ano / 1 ano
Beaulieu, McManus e Nrietch (2016)	Lago William H Harsha	EUA	PE	VE e ES	HS	32,8	0,14 – 3,12		ND / 9 dias

Nota: PE: Perfil; SE: Sedimento; SU: Superfície; VE: Vertical; ES: Espacial; TE: Temporal; PO: Pontual; HS: "Headspace"; ME: Amostradores de equilíbrio de membrana, ou "peepers"; GC: Gravity Corer; SE: Sensor de gás metano fabricado pela ASD Sensorstechnik GmbH; ND: Não Disponível; (*) Valores transformados de partes por milhão em volume (ppmv) para $\mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$.

2.8 Síntese do capítulo

Neste capítulo foi abordado de maneira geral os mecanismos de transporte e a dinâmica do metano em um ecossistema lântico. Além disto, foi apresentado fundamentado pela literatura, os coeficientes de difusão turbulenta e as taxas de oxidação de metano, para se ter um comparativo com os resultados obtidos por esta pesquisa que serão apresentados nos próximos capítulos.

Apresentou-se diferentes técnicas de amostragem e técnicas de medição, aplicadas em diversas pesquisas, para aferir o metano dissolvido na coluna d'água.

Por fim, foi relatado os diversos estudos que abrangem o monitoramento de concentração de metano dissolvido em diferentes lagos e reservatórios, com sua localidade, o tipo de amostragem, sua distribuição espacial e temporal, técnica utilizada e frequência das amostragens. Deste modo, foi possível ter um cenário com as aferições de metano dissolvido em diferentes biomas do globo terrestre.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas informações sobre a área de estudo, que é o reservatório do Passaúna, e suas características. São apresentados detalhes sobre o equipamento que foi utilizado para determinar a concentração de metano dissolvido, e também são demonstrados os cálculos utilizados.

3.1 Área de estudo

A Bacia do rio Passaúna está situada na região sudeste do Paraná, no 1° Planalto paranaense, com altitude média de 900 metros em relação ao nível do mar. Está inserida numa área de clima subtropical Cfb, conforme Köppen. O tipo Cfb é caracterizado como um clima úmido, sem estação de seca definida, cujo mês mais quente tende a apresentar temperaturas médias inferiores a 22 °C, sujeito a precipitações regulares e a geadas severas (COMEC, 1997; COMEC, 1995).

O reservatório Passaúna, situado nas coordenadas 25°31'52" S, 49°23'27" W, está localizado na margem direita da Bacia do Alto Iguaçu, na região oeste de Curitiba, e foi formado por uma barragem construída em 1989 no rio Passaúna. O volume de água do reservatório Passaúna é cerca de 48 milhões de m^3 , área de 9 km^2 , eixo longitudinal de aproximadamente 10 km, profundidade média de 7 m e tempo de residência médio de 292 dias (CARNEIRO; KELDERMAN; IRVINE, 2016). O Passaúna, classificado como eutrófico (SANEPAR, 2000), fornece água potável para mais de 20 bairros de Curitiba, além do município de Araucária, suprindo aproximadamente 707.000 de habitantes (IAP, 1999).

De acordo com os resultados do monitoramento da qualidade da água em Passaúna de 1999 a 2008, o reservatório foi classificado como moderadamente degradado (XAVIER, 2009). Esta classe é caracterizada pela possível ocorrência de condições anóxicas na parte inferior da área mais profunda do reservatório, recebe uma carga média de nutrientes e de matéria orgânica, tem grande densidade de algas, tendência moderada de eutrofização e tem qualidade regular da água que significa que a água atende aos parâmetros necessários para o fornecimento público (XAVIER, 2009). De acordo com SOTIRI (2016), o reservatório tem uma inclinação suave com profundidades variando de 0 a 16 m e a espessura do sedimento é maior na parte mais profunda do reservatório perto da barragem, onde pode chegar a 1,3 m. As análises de sedimentos do fundo indicaram que é composto principalmente de grão fino.

ZAREBSKA (2016) analisou o sedimento do reservatório de Passaúna em vários locais, inclusive na região de estudo proposto nesta pesquisa. Neste local o sedimento do fundo nos pontos de medição é composto principalmente de silte e argila sendo a porcentagem correspondente de 95,77%. Foi apontado no estudo que o carbono total e o fósforo total são maiores nesse ponto, do que nos outros pontos amostrados devido ao elevado teor de matéria orgânica, o que levou o autor a sugerir que nessa localidade é um possível ponto de importância/interesse de produção de metano.

Os locais de medição foram definidos levando em consideração estudos prévios de batimetria e características do sedimento. A localização dos três pontos está na região mais profunda do reservatório a aproximadamente 1 km do vertedouro. Os pontos de medição são indicados na Figura 4. A estação P1 localizou-se em área de re-

manso próxima da margem direita do reservatório, com profundidade de aproximadamente 12 m. A estação P3 situou-se próxima da margem esquerda do reservatório, com profundidade de aproximadamente 8 m. A estação P2 localizava-se no meio do reservatório, com profundidade de aproximadamente 15 m.

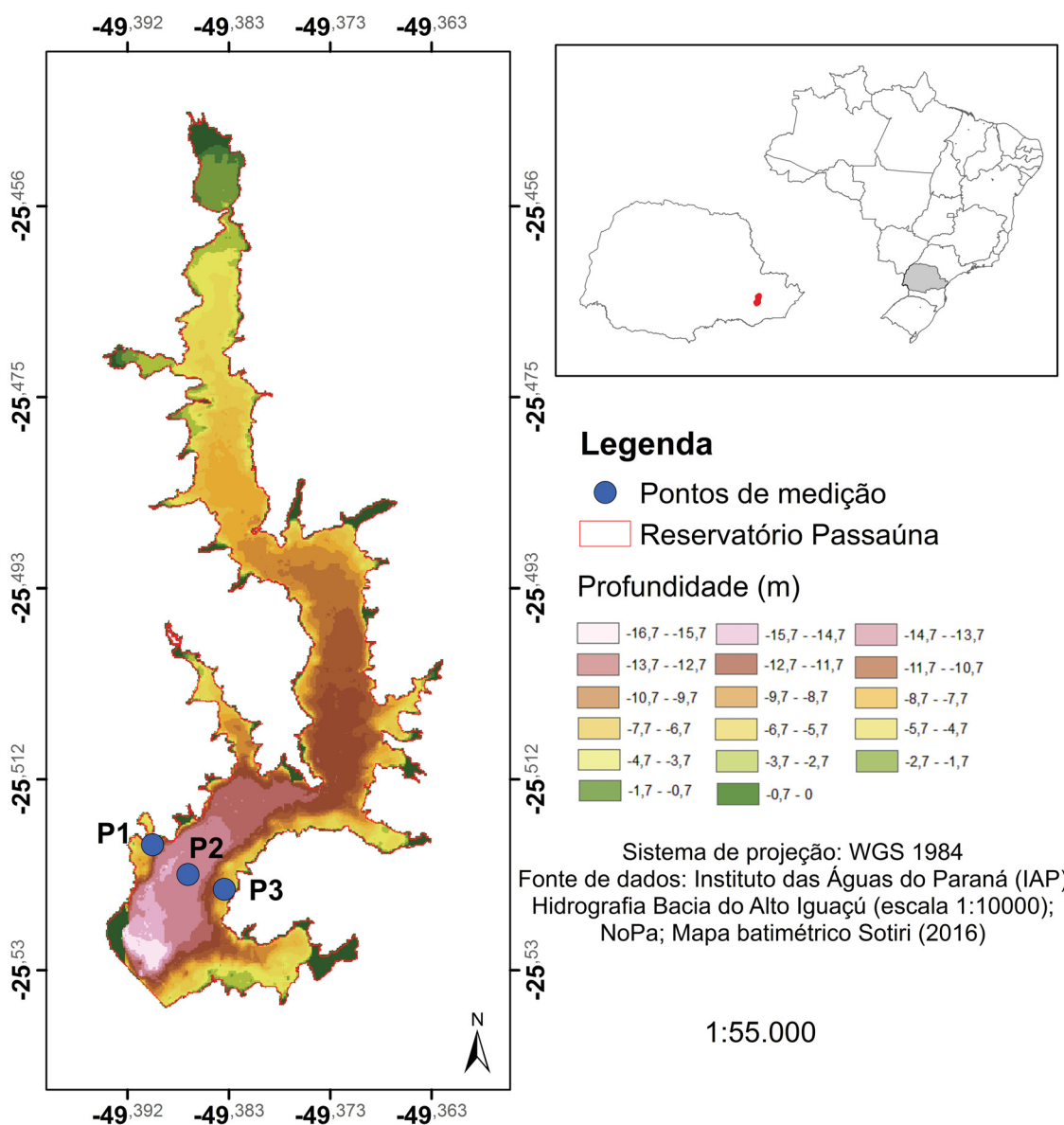


Figura 4 – Localização geográfica do reservatório Passaúna e dos pontos de medição.

3.1.1 Dados meteorológicos e de qualidade da água

Dados meteorológicos como temperatura, umidade relativa do ar, pressão atmosférica e velocidade do vento foram obtidos na estação solarimétrica CTB - 60. A estação solarimétrica CTB-60, situada nas coordenadas 25°29'43,6" S, 49°19'52,4" W, está instalada a 4 km do reservatório do Passaúna e registra as variáveis em intervalos

de 1 minuto. A estação é administrada pelo Instituto Paranaense de Tecnologia (TECPAR) e dados recentes ainda não estão disponíveis online.

A temperatura média do ar registrada no dia das medições foi de aproximadamente 23 °C e a umidade relativa do ar foi cerca de 86%. A pressão atmosférica média foi cerca de 91000 Pa e a velocidade do vento médio foi 1,88 m s⁻¹.

Como parte do projeto NoPa-SeWaMa, várias medidas referentes aos parâmetros de qualidade da água foram realizadas no reservatório do Passaúna. Estes dados foram coletados, processados e os resultados preliminares são encontrados em [KNAPIK \(2017\)](#), enquanto a análise completa dos dados será apresentada em [GODOY \(2017\)](#). Os dados foram coletados em diferentes campanhas de campo durante 2017 e em 5 locais diferentes ao longo do reservatório. Vários parâmetros foram analisados a partir de amostras coletadas da superfície e da seção inferior da coluna d'água e de medições usando uma sonda multiparamétrica de qualidade da água (Horiba-U 53). Os parâmetros incluídos foram demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), fósforo, nitrogênio, pH, potencial de redução de oxidação, oxigênio dissolvido (OD), entre outros.

Além do estudo sobre a qualidade da água do reservatório, foi realizada uma pesquisa para obter medições contínuas de ebulição, avaliar a variabilidade temporal das emissões e investigar possíveis correlações com condições ambientais. As medições foram realizadas em três pontos ao longo do reservatório. Três armadilhas automáticas de captura de gás (ABT), funis invertidos que permaneceram submersos na coluna d'água, foram utilizados para realizar medições contínuas do fluxo de gás com registros em intervalos de 15 segundos. Os resultados podem ser encontrados em [Marcon, Bleninger e Mannich \(2017\)](#).

Uma sonda de qualidade de água multiparamétrica, Horiba U-53, foi usada para obter perfis de oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T), condutividade (Cond.), pH, turbidez (Turb.) e profundidade (Prof.). Além desses parâmetros, o equipamento mede sólidos totais dissolvidos (TDS) e potencial de redução de oxidação (ORP). Para o caso do OD, sua concentração em água é determinada por um método de eletrodo de membrana ([HORIBA, 2009](#)). A sonda de qualidade de água multiparamétrica foi calibrada regularmente no laboratório antes de ser levada ao campo. Temperatura (T) e a profundidade (prof.) também foram aferidas com uma sonda CTD da Sontek CastAway. O equipamento possui um GPS integrado e permite medições pontuais. A temperatura é determinada por um termistor e a profundidade é derivada de medições de pressão ([SONTEK, 2012](#)).

3.2 Sensor de metano

O sensor de gás metano comercial fabricado pela Franatech, [Figura 5](#), consiste de um cilindro confeccionado em resina de acetal Delrin ©POM, com 47 cm de diâmetro e 1,45 m de comprimento, sendo utilizado suspenso por cabo coaxial na posição vertical dentro da água, fornecendo concentração de gás metano dissolvido em água. Na base do cilindro (caixa molhada) há uma membrana que permite a passagem de gás metano dissolvido na água, acima dessa membrana encontra-se o detector de metano (caixa seca), uma célula óptica do tipo espectroscopia de laser de diodo sintonizável (TDSL), [Figura 6](#).

A técnica de TDSL ("Tunable diode laser spectroscopy") é utilizada para detecção de traços de gases, [Figura 7](#). Um laser de diodo, que emite na região do infravermelho, é direcionado para um volume da mistura gasosa a ser estudada. Este feixe tem uma intensidade conhecida para o comprimento de onda emitido. O feixe atravessa o volume de gás e uma parte da radiação é absorvida pelas espécies presentes nesse volume. Este feixe é refletido pelo

espelho que está localizado no ponto focal de uma lente convergente, colocada atrás do diodo laser. A lente converge e direciona o feixe para a entrada do detector de infravermelho. Este detector emite um sinal elétrico que, comparado ao sinal da emissão do laser, mostra que sua radiação foi absorvida pelo gás existente na amostra (SOSMAN et al., 2010).



Figura 5 – Imagem da sonda de metano TDLS da Franatech.

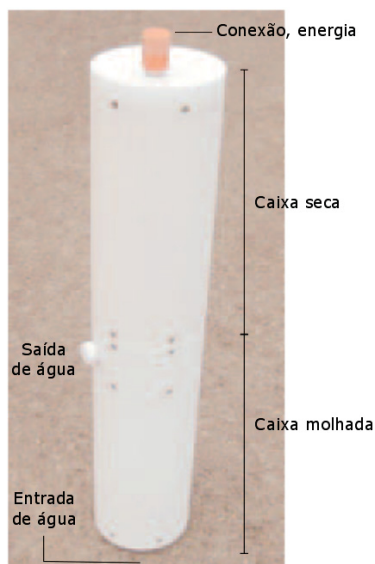


Figura 6 – Divisões da sonda de metano TDLS da Franatech - Adaptado de Bastien J. & Masson (2010).

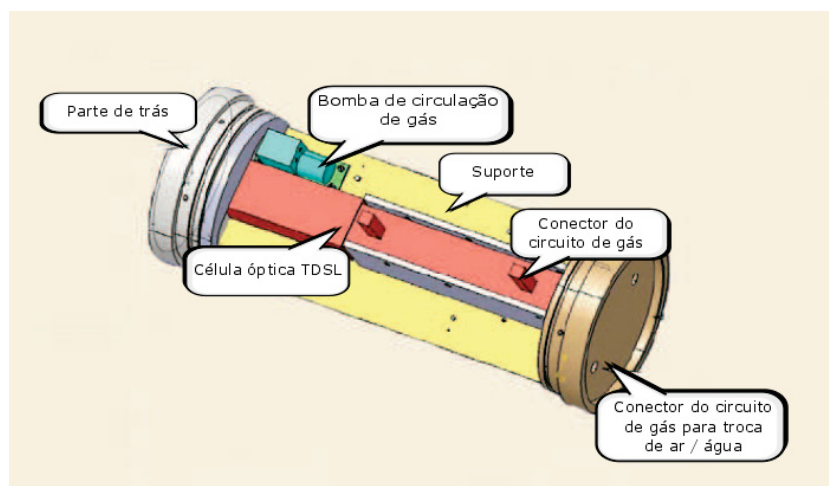


Figura 7 – Componentes da sonda de metano TDLS da Franatech - Adaptado de Bastien J. & Masson (2010).

As características operacionais da sonda são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Especificações fornecidas pelo fabricante. Fonte: Bastien J. & Masson (2010).

Especificação	Restrição
Profundidade	50 m
Operação	600 mA e 12 V
Precisão	± 3 ppmv
Resolução	1 ppmv
Concentrações de CH ₄	1 a 3000 ppmv
T ₉₀ -tempo	15 min

A sonda foi calibrada pelo fabricante em diferentes concentrações de metano e diversas temperaturas (BASTIEN J. & MASSON, 2010).

3.3 Procedimento de medição no reservatório

No ponto de estudo escolhido, desligava-se o motor do barco para a completa dissipação dos gases liberados pela sua combustão, uma vez que esses podiam contaminar a medição inicial realizada no ar, e ancorava-o. Por meio de uma corda, Figura 8, descia-se a sonda de metano TDLS da Franatech, suspensa na posição vertical até a profundidade predeterminada, acoplada a uma sonda multiparamétrica (Horiba U-53) sendo possível medir o pH, oxigênio dissolvido ($mg L^{-1}$), temperatura ($^{\circ}C$), turbidez (NTU) e condutividade ($mS cm^{-1}$). Esperava-se o tempo de equilíbrio de leitura, de 15 a 30 minutos e então avançava-se para a próxima profundidade predeterminada, indo do raso para o mais profundo, Figura 9, procurando seguir as recomendações do manual Bastien J. & Masson (2010), para evitar a exposição prolongada à concentração de metano acima de $10 \mu mol CH_4 L^{-1}$, além

de 30 minutos nessa concentração. Uma exposição mais longa, em particular no nível de saturação ou além dele, pode causar um desvio.

Os valores de concentração de metano dissolvido foram coletados em computador portátil através de programa computacional específico desenvolvido pelo fabricante. Com um CTD (Sontek CastAway) obteve-se o perfil de temperatura da coluna d'água.

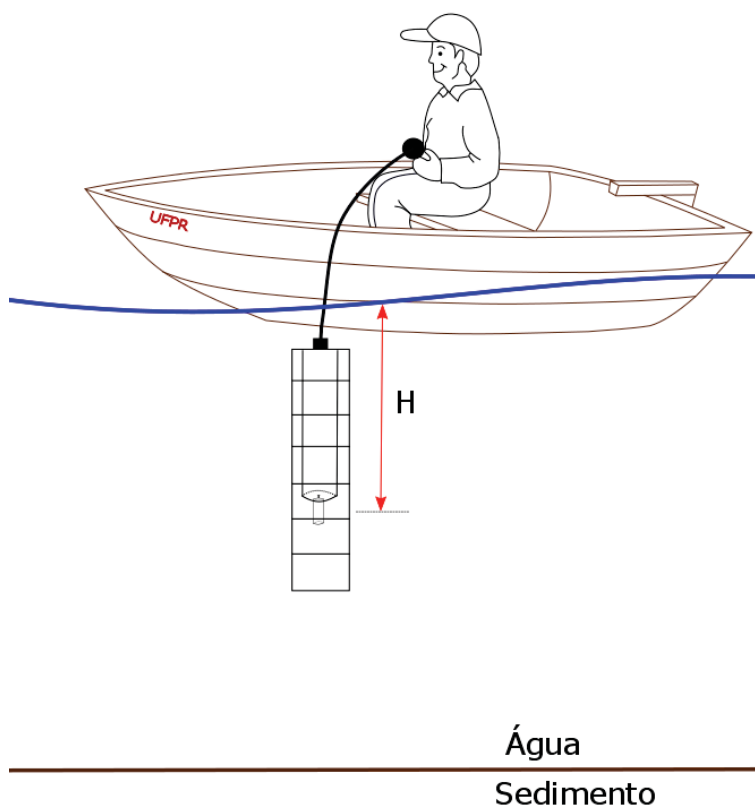


Figura 8 – Ilustração da sonda de metano TDLS da Franatech em funcionamento.

As medições foram realizadas em fevereiro de 2017, no reservatório do Passaúna, em 3 perfis verticais, por meio da sonda de metano TDLS da Franatech.

A concentração de CH_4 dissolvida foi calculada a partir das equações apresentadas por Duan e Mao (2006), onde um modelo termodinâmico é apresentado para calcular a solubilidade do metano, a densidade de fase líquida e a composição em fase gasosa dos sistemas $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$ e $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - \text{NaCl}$ de 273 a 523 K, de 1 a 2000 bar e de 0 a 6 mol kg^{-1} de NaCl com precisão experimental.

O sensor, através de programa computacional específico desenvolvido pelo fabricante, exibe os valores de concentração de metano em partes por milhão em volume (*ppmv*).

Utilizando, em cada ponto, os valores da temperatura da água (T_a) em °C, foi calculada a pressão de satu-

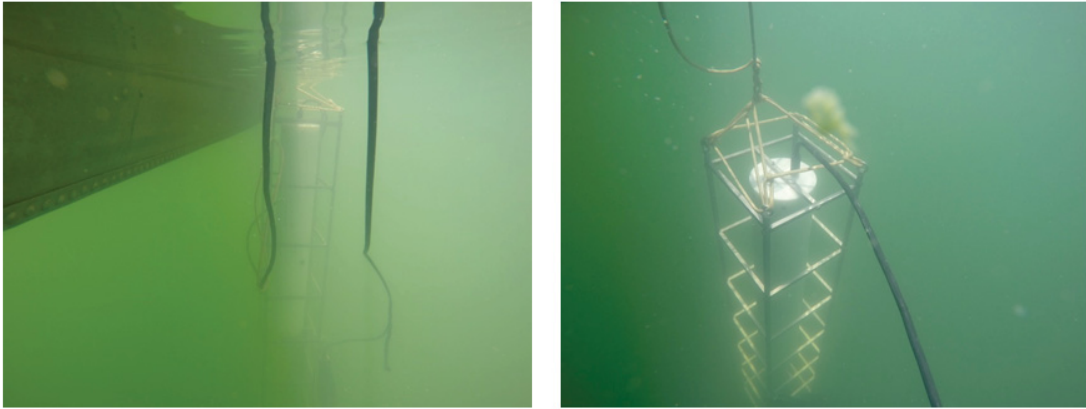


Figura 9 – Imagem da sonda de metano TDLS da Franatech em funcionamento abaixo d'água

ração de vapor de água, de acordo com Wexler (1976).

$$P_{H_2O} = \exp \left(19,016 - \frac{4064,95}{T_a + 236,25} \right) \quad (3.1)$$

Utilizando os valores da concentração de metano (C_{CH_4}) em ppmv, da pressão atmosférica (P_{atm}) em mbar e da pressão de saturação de vapor de água (P_{H_2O}) em mbar, calcula-se a concentração de gás no cilindro e pressão do gás após o medidor de vazão (é igual à pressão parcial de CH_4).

$$P_{CH_4} = (P_{atm} - P_{H_2O}) \cdot C_{CH_4} \cdot \frac{1 - 0,005}{1000000} \quad (3.2)$$

Então, empregando a temperatura da água (T_a) em K calcula-se o coeficiente de solubilidade de Bunsen, α , segundo Wiesenburg e Jr (1979):

$$\alpha = \exp \left(A1 + A2 \cdot \frac{100}{T_a} + A3 \cdot \ln \frac{T_a}{100} + Salinidade \cdot \left(B1 + B2 \cdot \frac{T_a}{100} + B3 \cdot \left(\frac{T_a}{100} \right)^2 \right) \right) \quad (3.3)$$

onde, os coeficientes para o cálculo de α estão apresentados na Tabela 5.

Em seguida determina-se o coeficiente de Oswald (L), calculado a partir de α e da temperatura da água (T_a) em K .

$$L = \frac{\alpha \cdot T_a}{273,15} \quad (3.4)$$

não se trata de uma correção de temperatura, mas uma conversão entre os dois coeficientes de Oswald e Bunsen.

Tabela 5 – Constantes para o cálculo do coeficiente de solubilidade de Bunsen, α , de acordo com a Equação 3.3

Constantes	
A1	-68,8862
A2	101,4956
A3	28,7314
B1	-0,076146
B2	0,04397
B3	-0,0068672
Salinidade	3,17 PSU

Aplicando o coeficiente de Oswald e a pressão parcial de CH_4 obtemos a concentração de metano (C_{CH_4}) em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$.

$$C_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot L \cdot 100000}{R \cdot T_N} \quad (3.5)$$

onde, R é a constante universal dos gases ($8,3144621 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e T_N é a temperatura normal do ambiente ($298,15 \text{ K}$).

A profundidade da água tem influência na solubilidade do metano (DUAN; MAO, 2006). No entanto, enquanto a concentração de metano estiver abaixo da saturação ($10 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$), aplica-se a Lei de Henry e a pressão parcial do metano é sempre inferior a 1 atm .

Transforma-se assim os valores medidos pela Franatec em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são descritos os dados de campo que foram obtidos, incluindo os dados auxiliares que podem ser usados durante a análise de dados de metano dissolvido. São apresentadas as etapas no processamento de dados e no cálculo de fluxo de metano e, por último, são apresentadas estimativas para a oxidação do metano.

4.1 Dados limnológicos

Uma visão geral dos dados limnológicos básicos que foram amostrados para esta pesquisa nos 3 pontos de monitoramento (Figura 4) é apresentada na Tabela 6. Com a sonda multiparamétrica (Horiba U-53) foi possível medir para cada profundidade da coluna d'água, pH, oxigênio dissolvido ($mg L^{-1}$), temperatura ($^{\circ}C$), turbidez (NTU) e a condutividade ($mS cm^{-1}$). Com o CTD (Sontek CastAway) obteve-se o perfil de temperatura da coluna d'água. Destaca-se que apesar de ser possível realizar as medidas com estes sensores em maior resolução espacial, foram determinados apenas nas posições em que foi medido a concentração de metano, também conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Dados adquiridos nos pontos de medição (P1, P2 e P3) com suas respectivas variáveis

	Horiba U-53						CTD
	Prof. (m)	pH	OD ($mg L^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	Turb. (NTU)	Cond. ($mS cm^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)
P1	1,45	7,89	5,45	26,29	97,5	0,119	26,60
	5,05	7,57	4,61	24,81	15,9	0,116	24,85
	7,75	6,99	0,81	23,12	10,3	0,123	23,05
	9,1	6,36	0,44	21,76	3,37	0,13	21,94
P2	1,3	8,34	6,15	26,16	57,2	0,118	26,12
	5,1	7,55	4,66	25,13	57,2	0,118	24,75
	7,7	6,14	0,76	23,34	10,4	0,12	23,20
	9,05	5,98	0,53	22,35	10,3	0,126	21,98
	12,6	5,81	0,47	18,78	10,3	0,161	18,85
	14	5,77	0,44	18,09	1,72	0,174	17,94
P3	1,7	8	6,24	26,4	63,1	0,118	26,12
	5,1	7,78	4,64	24,62	14	0,117	24,73
	7,65	7,11	0,99	23,33	13,3	0,12	23,17

Verifica-se que os valores da temperatura adquiridos pela Horiba e pelo CTD estão em concordância (com desvio máximo de $0,38^{\circ}C$, inferior à incerteza conforme Tabela 6).

A temperatura aferida diminui cerca de $12^{\circ}C$ na coluna d'água no ponto P2, evidenciando a condição de existência de uma estratificação térmica forte.

A Tabela 7 apresenta de forma isolada os resultados das concentrações de metano dissolvido nos três locais transversalmente distribuídos na região mais profunda do reservatório (Figura 4) obtidos com a sonda TDLS da

Franatech.

Tabela 7 – Concentração de metano dissolvido na coluna d'água nos pontos de medição (P1,P2 e P3) pela Franatech

		Franatech	
		Profundidade (m)	CH ₄ ($\mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$)
P1		1,45	0,006
		5,05	0,008
		7,75	0,039
		9,1	0,187
P2		1,3	0,003
		5,1	0,001
		7,7	0,006
		9,05	0,028
		12,6	1,652
		14	2,623
P3		1,7	0,003
		5,1	0,005
		7,65	0,046

De forma geral a condutividade aumenta com a profundidade. A medição da condutividade de um líquido é uma maneira indireta e simples de inferir a presença de íons provenientes de substâncias polares, geralmente sais inorgânicos, dissolvidos na água, como cloretos, sulfetos, carbonatos, fosfatos (EPA, 2012). Segundo Esteves et al. (2011), a condutividade elétrica é um parâmetro que pode mostrar modificações na composição dos corpos d'água, mas não especifica quantidades e componentes. É um parâmetro importante para controlar e determinar o estado e a qualidade de água (BLASI et al., 2013). Existe uma correlação estatística entre a condutividade da água e a concentração de diversos elementos e íons (TUNDISI; TUNDISI, 2008). Não existe um padrão de condutividade na legislação, porém, de acordo com Sperling (2007), as águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, e em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais os valores podem chegar até 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Os valores de condutividade ficaram em torno de 120 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

O parâmetro turbidez, apesar de indicativo de possível contaminação por patógenos, não representa sozinho indicativo de qualidade da água. Segundo Sperling (1996) as partículas em suspensão que contribuem para o aumento da turbidez podem servir como meio para a proliferação de bactérias. A turbidez diminui com a profundidade, indicando maior concentração de sólidos suspensos na superfície.

O pH é uma variável abiótica importante nos ecossistemas aquáticos de difícil interpretação pela quantidade de fatores que o podem afetar (ESTEVES et al., 2011). De acordo com Sperling (2007), fatores naturais como a dissolução de rochas e a fotossíntese, ou fatores antrópicos como os esgotos domésticos e industriais afetam o pH. Na maioria das águas naturais, o sistema carbonato controla o pH (DREVER, 1982). Esteves et al. (2011) afirma que as reações de íons carbonato e bicarbonato com a molécula de água elevam o pH.

Para ARAÚJO, SALLES e Saito (2004) o oxigênio é utilizado como principal parâmetro de qualidade da água e serve para determinar o impacto de poluentes sobre os corpos da água. O consumo de oxigênio é dado pela oxidação da matéria orgânica, respiração dos organismos aquáticos e demanda bentônica de oxigênio. O oxigênio

dissolvido na água tem origem no processo de fotossíntese de algas e macrófitas aquáticas e sua presença no meio hídrico depende, como fonte, dessa produção e da difusão do ar atmosférico (DARWICH et al., 2005). O oxigênio dissolvido é o elemento principal no metabolismo dos microrganismos aeróbios que habitam as águas naturais. Nas águas naturais, o oxigênio é indispensável também para outros seres vivos, especialmente os peixes, onde a maioria das espécies não resiste a concentrações de oxigênio dissolvido na água inferiores a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ (PINTO; OLIVEIRA; PEREIRA, 2010). Nas camadas mais profundas, as concentrações de OD foram sempre muito baixas, apresentando estratificação de oxigênio dissolvido, com regiões óxica e anóxica bem definidas.

4.2 Metano dissolvido

A Figura 10 apresenta os resultados dos perfis de metano obtidos com a sonda TDLS da Franatech, oxigênio dissolvido medidos com uma sonda multiparamétrica (Horiba U-53) e temperatura medidos com um CTD da Sontek CastAway, nos três pontos de medição ao longo de uma seção transversal, conforme indicado na Figura 4.

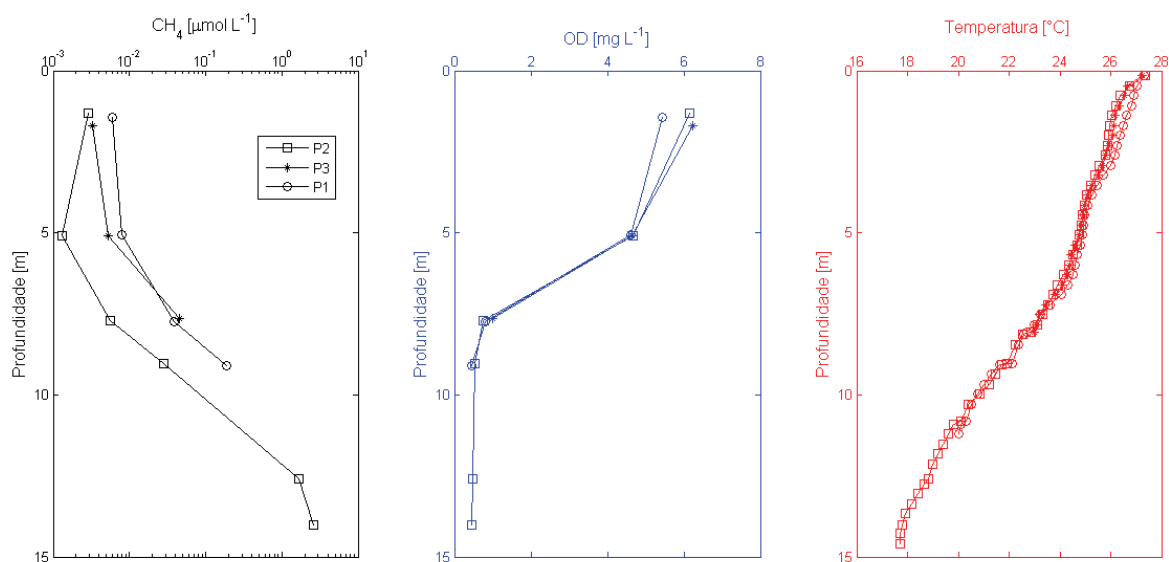


Figura 10 – Perfil vertical de gás metano na coluna d’água, oxigênio dissolvido e temperatura nos pontos de medição P1, P2 e P3.

O ponto de monitoramento P1, situado nas coordenadas $25^{\circ}31'05.2''\text{S } 49^{\circ}23'24.0''\text{W}$, margem direita do reservatório, apresentou variação da superfície para o fundo de $6,06 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$ a $1,9 \cdot 10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$. Na estação P2, situada nas coordenadas $25^{\circ}31'15.6''\text{S } 49^{\circ}23'11.6''\text{W}$ no meio do reservatório e na estação P3, situada nas coordenadas $25^{\circ}31'20.8''\text{S } 49^{\circ}22'58.9''\text{W}$ na margem esquerda do reservatório, o metano dissolvido na coluna d’água foi de $2,92 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$ a $2,63 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$ e de $3,25 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$ a $4,57 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$, respectivamente, conforme Figuras 4 e 10.

De forma geral, o epilímnio apresenta baixa concentração, próxima ao equilíbrio com a atmosfera e o hipolímnio concentrações maiores, refletindo a fonte de metano produzida no sedimento. Apesar dos dados apresentados na Tabela 3, que se referem as pesquisas anteriores, pouco focarem em medições espaciais, as medições são consistentes com a observação geral e global. Os valores do epilímnio de aproximadamente $10^{-3} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$, por exemplo, são comparáveis aos valores típicos encontrados em (BLEES et al., 2015) na Suíça, (UTSUMI et al., 1998a) no Japão, e (NARVENKAR et al., 2013) na Índia. Os valores do hipolímnio de aproximadamente $10^1 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$, são comparáveis aos valores encontrados em (BASTVIKEN; EJLERTSSON; TRANVIK, 2002) na Suécia, (NARVENKAR et al., 2013) na Índia, e (CRILL et al., 1988) no Brasil.

O metano presente na coluna d'água após a degradação da matéria orgânica pode ser armazenado no sedimento, dissolvido ou na forma de bolhas na matriz do sedimento, ser emitido para atmosfera pelo processo de ebulição ou difusão ao longo da coluna d'água. O metano produzido no sedimento pode ser consumido (oxidado) ainda na coluna d'água, e não chegar a ser emitido para a atmosfera. Esta questão está diretamente associada à disponibilidade de oxigênio para oxidação aeróbia.

No hipolímnio, quando não há oxigênio dissolvido, o sedimento se torna anóxico, e o processo de decomposição passa a ser regido por meios anaeróbios, possibilitando a produção de metano. O gradiente de metano, está portanto, associado à oxidação ao longo da coluna e a difusão vertical.

A concentração de metano medida na atmosfera foi equivalente a $3,85 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$, demonstrando que a concentração na superfície do reservatório está próxima da concentração de equilíbrio com o ambiente. Também foi aferido com o "headspace" a concentração de metano na atmosfera, para de certa forma validar os valores subsequentes medidos com a Franatech, que foi correspondente a $5,9 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$.

Verificou-se que numa mesma profundidade as concentrações de metano dissolvido nas margens são superiores às concentrações na região central do reservatório, Figura 10, deste modo existe um gradiente de concentração das margens para o centro do reservatório.

A partir do perfil de temperatura, pode-se observar, pela Figura 10, a estratificação da temperatura na coluna de água em todos os pontos amostrados. Pode-se notar uma camada superior com a temperatura mais elevada, o epilímnio. Ao longo do perfil a temperatura diminui e atinge valores mínimos na parte inferior, hipolímnio. O perfil de temperatura pode sugerir o perfil de oxigênio dissolvido na coluna de água. Como foi observado na Figura 10, o oxigênio dissolvido (OD) medido diminui com a profundidade e o perfil de oxigênio segue o padrão de temperatura, o que significa que a oxiclina está na mesma profundidade que a termoclina, cerca de 7 metros de profundidade.

4.3 Estimativa de fluxo e taxa de oxidação de metano

Conforme indicado pela Figura 10, os gradientes verticais e transversais de metano dissolvido indicam fluxos nestas duas direções. A estimativa destes fluxos foi realizada para cada intervalo de amostragem na seção transversal e na seção vertical.

A taxa de difusão de CH_4 , a partir do sedimento foi calculada usando o princípio da Lei de Fick, Equação 2.5, onde $\frac{\partial C}{\partial x}$ é a taxa de passagem de metano em um plano de área unitária e D é o coeficiente de difusividade.

Os gradientes transversais e os gradientes verticais da concentração de metano dissolvido em relação ao gradiente de distanciamento são quantificados na Figura 11. O cálculo dos gradientes transversais e verticais foram

realizados com base nas medidas de concentração na mesma profundidade. Por meio de uma interpolação simples, método que permite construir um novo conjunto de dados a partir de um conjunto discreto de dados pontuais previamente conhecidos. Com os valores da concentração de metano dissolvido e com os distanciamentos em todos os pontos foi possível calcular os gradientes nas mesmas profundidades. Em 1,45 m, 5,1 m, 7,7 m e 9,1 m para os gradientes transversais e em 3,28 m, 6,4 m, 8,4 m, 10,85 m e 13,3 m para os gradientes verticais.

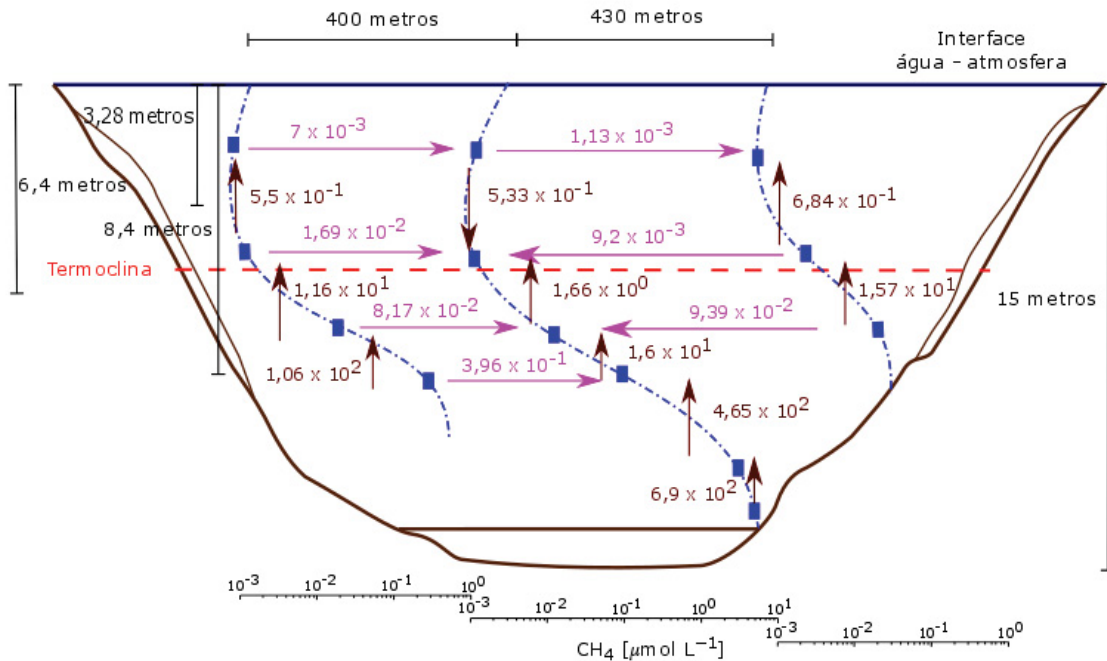


Figura 11 – Ilustração com os valores dos gradientes transversais $\frac{\partial C}{\partial x}$ e verticais $\frac{\partial C}{\partial z}$ de metano dissolvido em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$.

De forma geral, os gradientes verticais são maiores que os transversais.

Observa-se que os gradientes aumentam com a profundidade devido ao aumento da concentração de matéria orgânica no fundo do reservatório. Os gradientes verticais são aproximadamente duas ordens de grandeza maiores que os gradientes transversais, Equação 4.1, onde $\Delta x \approx 400 \text{ m}$ e $\Delta z \approx 2 \text{ m}$.

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\frac{\Delta C}{\Delta z}}{\frac{\Delta C}{\Delta x}} = \frac{\Delta x}{\Delta z} \approx \frac{400}{2} \approx 2 \cdot 10^2 \approx 10^2 \quad (4.1)$$

A razão entre os gradientes de concentração vertical $\frac{\Delta C}{\Delta z}$ e de concentração transversal $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ é a razão do comprimento (L) pela altura (H).

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{L}{H} \quad (4.2)$$

Os gradientes transversais variaram entre $1,1 \cdot 10^{-3}$ a $3,96 \cdot 10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$, sendo maiores na região profunda. Os gradientes verticais variaram entre $6,84 \cdot 10^{-1}$ a $6,9 \cdot 10^2 \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$ também maiores na região do hipolímnio.

Na Figura 12 está ilustrado que com os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T) obtidos da literatura foi possível, com os valores dos gradientes transversais $\frac{\partial C}{\partial x}$ e verticais $\frac{\partial C}{\partial z}$ de metano dissolvido, obter os fluxos transversais (J_T) e verticais (J_V), onde foi definido um volume de controle.

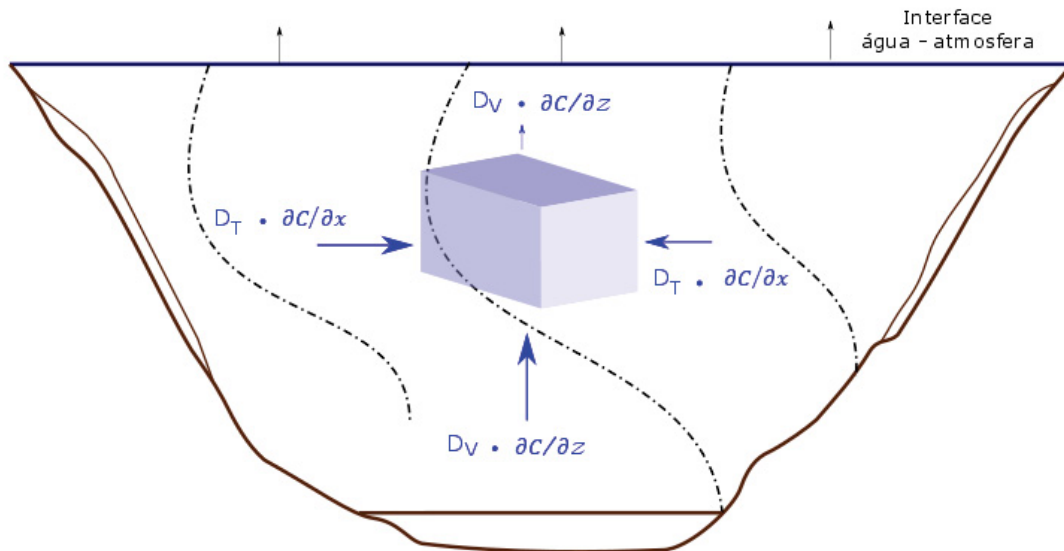


Figura 12 – Ilustração de um volume de controle com os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T), em $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo multiplicado pelos gradientes transversais $\frac{\partial C}{\partial x}$ e verticais $\frac{\partial C}{\partial z}$ de metano dissolvido, em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$, para estimar os fluxos transversais (J_T) e os fluxos verticais (J_V), em $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A Figura 13 ilustra dois volumes de controle ao longo da coluna d'água no reservatório, onde serão estimados os fluxos transversais e verticais e as taxas de oxidação do metano. Observa-se que estes dois volumes de controle estão ligeiramente próximos da termoclina, o que significa um gradiente de temperatura máximo, gerando uma oxidação intensa. Analisa-se do mesmo modo que a estratificação térmica é extremamente estável.

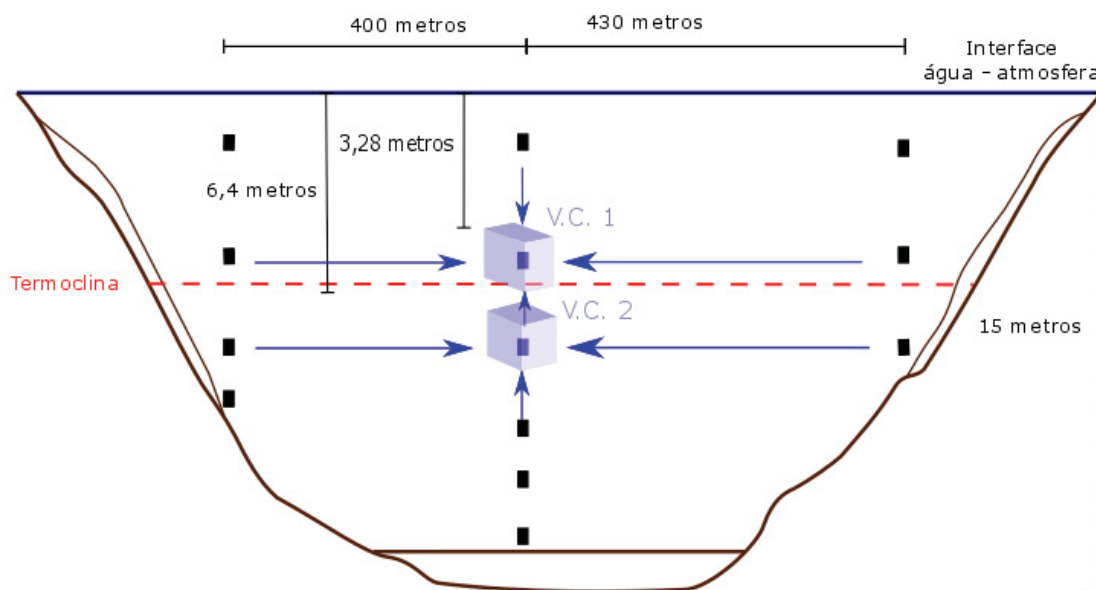


Figura 13 – Ilustração de dois volumes de controle dentro do reservatório

Nas Figuras 14 e 15 estão representados os gráficos que relacionam os coeficientes E_V e E_T com a conservação da massa dos gradientes de metano dissolvido, nos dois volumes de controle, Figura 13, possibilitando a estimativa da taxa de consumo de metano, K , para o reservatório do Passaúna.

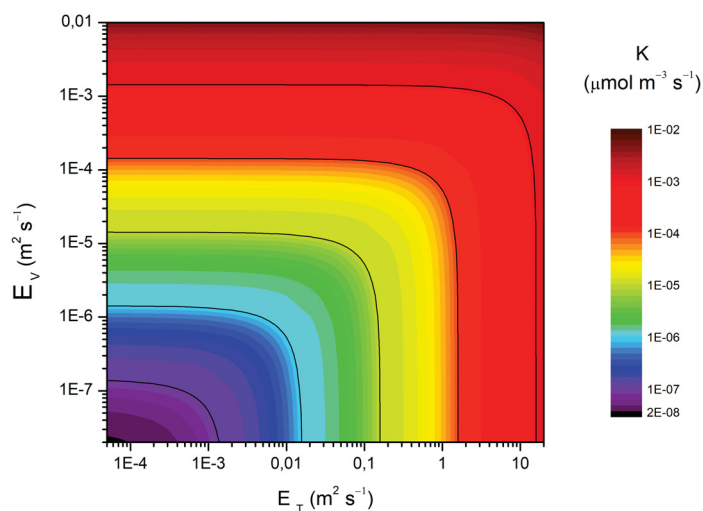


Figura 14 – Gráfico com os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T) obtidos da literatura, em $m^2 s^{-1}$, estimando a taxa de oxidação de metano (K) em $\mu mol CH_4 m^{-3} s^{-1}$, para o volume de controle 1.

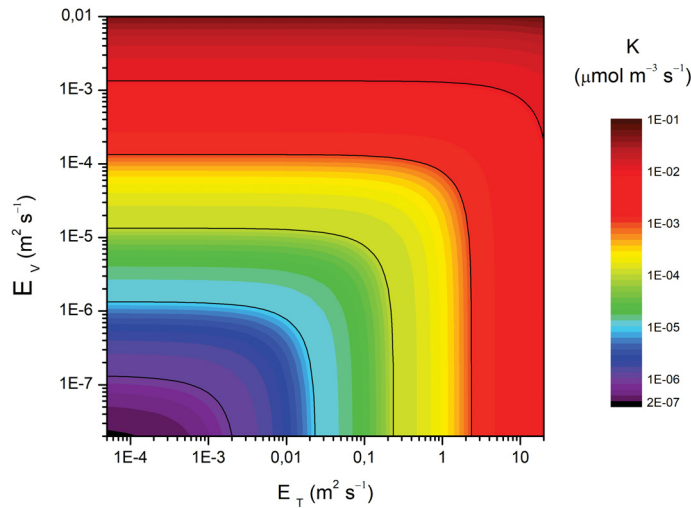


Figura 15 – Gráfico com os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T) obtidos da literatura, em $m^2 s^{-1}$, estimando a taxa de oxidação de metano (K) em $\mu mol CH_4 m^{-3} s^{-1}$, para o volume de controle 2.

Com os valores dos gradientes de concentração de metano dissolvido foi estimado os fluxos transversais (J_T) em uma seção e os fluxos verticais (J_V) ao longo da coluna d'água, Figura 11, onde $E_V = 0,15 \cdot 10^{-4} m^2 s^{-1}$ e $E_T = 1000 \cdot 10^{-4} m^2 s^{-1}$. Os coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T) foram calculados de acordo com [Imboden e Emerson \(1978\)](#).

Então é estimada a proporção do fluxo transversal (J_T) pelo fluxo vertical (J_V) para os dois volumes de controle:

$$\frac{J_T}{J_V} = \frac{E_T \cdot \frac{\partial C}{\partial x}}{E_V \cdot \frac{\partial C}{\partial z}} = \frac{E_T \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}}{E_V \cdot \frac{\Delta C}{\Delta z}} \quad (4.3)$$

Para o volume de controle 1, Figura 13:

Do ponto P3 (margem esquerda) para o ponto P2 (meio) a razão foi de $\frac{J_T}{J_V} = 37$ e do ponto P1 (margem direita) para o ponto P2 (meio) a razão foi de $\frac{J_T}{J_V} = 68$ em 6,4 metros de profundidade.

Para o volume de controle 2, Figura 13:

Do ponto P3 (margem esquerda) para o ponto P2 (meio) a razão foi de $\frac{J_T}{J_V} = 39$ e do ponto P1 (margem direita) para o ponto P2 (meio) a razão foi de $\frac{J_T}{J_V} = 34$ em 8,4 metros de profundidade.

De modo geral, a ordem de grandeza de J_T pelo J_V é:

$$\frac{E_T \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}}{E_V \cdot \frac{\Delta C}{\Delta z}} = \frac{O(-1) \cdot O(-2)}{O(-5) \cdot O(1)} = \frac{O(-3)}{O(-4)} = O(1) \quad (4.4)$$

Em média a razão do fluxo transversal pelo vertical é de uma ordem de grandeza, demonstrando que o caminho preferencial dos potenciais fluxos de metano é na transversal.

A oxidação microbiana é o único processo de consumo que ocorre na coluna de água que pode impedir a eventual perda de metano para a atmosfera. A taxa de consumo de metano (K) foi calculada através de um volume de controle onde há regiões de entrada e saída, na qual os fluxos transversais (J_T) foram divididos pela extensão da seção e os fluxos verticais (J_V) foram divididos pela altura da coluna d'água.

A equação para um volume de controle da conservação da massa de um poluente ou qualquer espécie A com concentração C_A presente em um fluido diz que a massa total M_A da espécie é conservada ao acompanharmos o fluido quando ele ocupa o volume V , ou seja, sua taxa de variação deve ser igual ao somatório de fontes e sumidouros de A , f , (GOBBI, 2005):

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A \rho) + \nabla \cdot (C_A \rho u) - \nabla \cdot (\rho D \nabla C_A) = f \quad (4.5)$$

Se o escoamento é permanente e unidimensional nas entradas e saídas do volume de controle, a equação de conservação da massa simplifica-se para:

$$\frac{dCH_4}{dt} = \sum_e \dot{m} - \sum_s \dot{m} - k = 0 \quad (4.6)$$

onde, s e e representam, respectivamente, as regiões de saída e entrada do fluido através da superfície de controle, k é a taxa de oxidação do metano e \dot{m} :

$$\dot{m} = A \cdot J \quad (4.7)$$

onde, A é a área do volume de controle e J é o fluxo ou taxa de transporte de massa por unidade de área.

Nos volumes de controle, ilustrados na Figura 13 aplicamos a equação de conservação da massa:

$$0 = \sum E_T \cdot \frac{\partial C}{\partial x} A_T + \sum E_V \cdot \frac{\partial C}{\partial z} A_V - k \quad (4.8)$$

$$\sum E_T \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Delta z \cdot \Delta y + \sum E_V \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Delta x \cdot \Delta y = k \quad (4.9)$$

$$\sum \frac{E_T \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Delta z \cdot \Delta y}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \sum \frac{E_V \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Delta x \cdot \Delta y}{\Delta x \Delta y \Delta z} = \frac{k}{\Delta x \Delta y \Delta z} \quad (4.10)$$

$$\sum \frac{E_T \cdot \frac{\partial C}{\partial x}}{\Delta x} + \sum \frac{E_V \cdot \frac{\partial C}{\partial z}}{\Delta z} = \frac{k}{\Delta x \Delta y \Delta z} \quad (4.11)$$

No volume de controle ilustrado na Figura 16 calculamos a taxa de oxidação de metano:

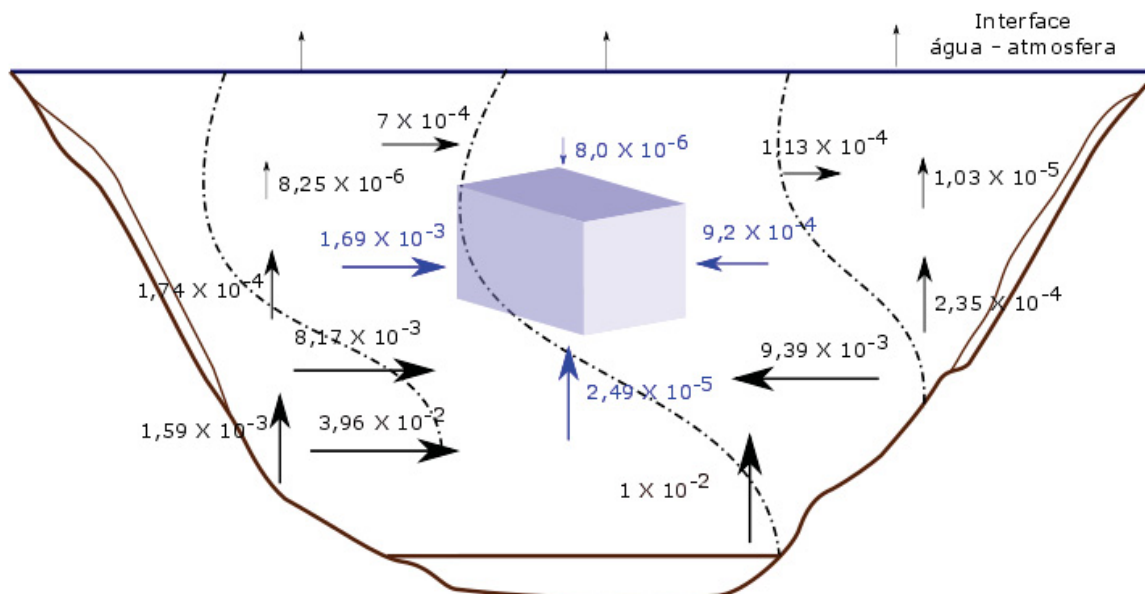


Figura 16 – Ilustração do volume de controle 1 e os valores dos fluxos transversais (J_T) e os fluxos verticais (J_V) $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

$$\frac{1,69 \cdot 10^{-3} + 9,2 \cdot 10^{-4}}{415} + \frac{2,49 \cdot 10^{-5} + 8,0 \cdot 10^{-6}}{3,12} = K \quad (4.12)$$

Obtendo um valor de $K = 1,68 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

No volume de controle ilustrado na Figura 17 calculamos a taxa de oxidação de metano:

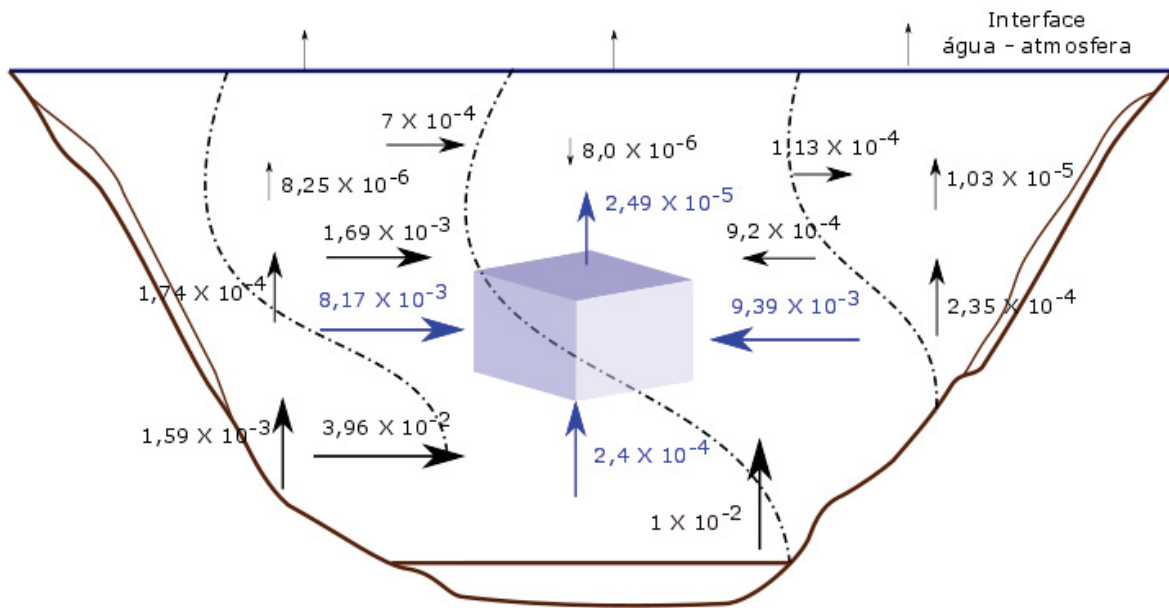


Figura 17 – Ilustração do volume de controle 2 e os valores dos fluxos transversais (J_T) e os fluxos verticais (J_V) $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

$$\frac{8,17 \cdot 10^{-3} + 9,39 \cdot 10^{-3}}{415} + \frac{2,4 \cdot 10^{-4} - 2,49 \cdot 10^{-5}}{2} = K \quad (4.13)$$

Obtendo um valor de $K = 1,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Observa-se que a taxa de oscilação da oxidação do metano detectada (K), no reservatório do Passaúna, está entre 10^{-8} e $10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, relacionando com os diferentes valores analisados na literatura dos coeficientes de difusão turbulenta vertical (E_V) e transversal (E_T). A taxa de oxidação de metano obtida pela literatura varia de 10^{-5} a $10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Pode-se afirmar que utilizando valores intermediários de E_V e E_T , os dados de oxidação de metano estão dentro da faixa de variação retratada na literatura.

Levando em consideração que a oxidação se dá por meio biológico e fotoquímico, e que esse último é relativamente baixo, a estimativa de oxidação do metano está dentro da faixa de variação desta apresentada na literatura.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão bibliográfica sobre a investigação da concentração de metano dissolvido em lagos e reservatórios mostrou que estas são relatadas para diversos locais, no entanto a maior parte das medidas não foram contínuas, e realizadas com pouca frequência ou como amostragem única. Poucos autores relataram variações espaciais (verticais, longitudinais e transversais) e temporais. Há predominância de informações em regiões de clima temperado e principalmente em lagos, e poucos estudos presentes na literatura avaliam a dinâmica do metano dissolvido na coluna d'água.

No contexto da carência de dados para diagnóstico e caracterização da concentração de metano em lagos e reservatórios as medições realizadas contribuem no enriquecimento do conhecimento destas informações em escala global.

Adicionalmente, as medições foram realizadas com a sonda de metano tipo TDLS da Franatech, em uma seção transversal apenas. Este aspecto também representa um diferencial, sendo que a maioria dos estudos utiliza a técnica do "headspace" (apenas um dos 21 estudos avaliados utilizaram sonda). Destaca-se o elevado tempo de equilíbrio da leitura, de aproximadamente 20 minutos, o que a princípio parece uma desvantagem para a medição. Por outro lado não foi necessário manuseio e transporte de amostras para utilizar a técnica clássica do "headspace". As vantagens operacionais da sonda permitiram avaliar seus potenciais fluxos transversais, correlacionando com diferentes coeficientes de difusão, e estimando taxas de oxidação de metano dissolvido na coluna d'água.

Resultados de medidas de metano dissolvido em diferentes profundidades mostram o aumento da concentração de metano dissolvido na porção inferior da coluna de água, próximo ao sedimento, numa condição de máxima estratificação. Estes resultados encontraram-se dentro dos intervalos já registrados na literatura.

Em uma mesma profundidade verificou-se que as concentrações de metano dissolvido nas margens são superiores às concentrações na região central, deste modo existe um gradiente de concentração das margens para o centro do reservatório. As medidas dos perfis de metano ao longo de uma seção transversal evidenciaram os gradientes transversais de metano que indicam fluxos nesse sentido também. Os gradientes transversais são aproximadamente duas ordens de grandeza menores que os gradientes verticais, variando de 10^{-3} a $10^{-1} \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-4}$ ao longo da coluna d'água. Neste contexto, pode-se verificar regiões de maior produção e os caminhos do metano na dinâmica do reservatório.

Baseado nos perfis medidos de metano dissolvido, estimou-se os fluxos transversais e verticais em volumes de controle ao longo da coluna d'água, utilizando coeficientes de difusividade turbulenta transversal e vertical fundamentados pela literatura. No qual foi proposto um método para estimativa de taxa de oxidação do metano que evidenciou o consumo e/ou o transporte advectivo de aproximadamente 93% do metano dissolvido na coluna de água.

Esta pesquisa trouxe informações sobre a concentração de metano dissolvido em um reservatório de abastecimento de água em uma região subtropical, fornecendo contribuição para uma melhor compreensão da complexidade que envolve o processo de oxidação do metano em reservatórios.

Além disso, pode fornecer uma estimativa melhor das emissões de GEE de corpos d'água, considerando

as heterogeneidades do ambiente, e fornecendo cenários com diferentes oxidações para o metano dissolvido para distintas condições ambientais.

Neste trabalho focou-se em quantificar apenas um componente físico do reservatório (CH_4 dissolvido) e com isto pode-se ter uma estimativa do fluxo de metano dentro do reservatório. Assumindo valores da literatura para a difusividade do metano pode-se ainda estimar um parâmetro biológico (oxidação de metano).

5.1 Recomendações para trabalhos futuros

Para futuras pesquisas recomenda-se fazer medições de metano dissolvido na seção longitudinal do reservatório, incluindo a componente temporal sazonal. Deste modo pode-se ter uma melhor avaliação dos fluxos de metano dentro do reservatório.

Recomenda-se também medições de perfis de temperatura antes e depois das campanhas, para se obter os valores dos coeficientes de difusão transversal e longitudinal com formulações empíricas, ou adotando uma solução numérica.

Aconselha-se ainda a considerar os fluxos advectivos, por menores que sejam, visto que gases dissolvidos afetam a massa específica da água.

Desta forma, atingiria-se um panorama geral da dinâmica de metano dissolvido dentro do reservatório com mais detalhes.

REFERÊNCIAS

- ABE, D. S. et al. Sediment greenhouse gases (methane and carbon dioxide) in the lobo-broa reservoir, são paulo state, brazil: Concentrations and diffuse emission fluxes for carbon budget considerations. *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, Wiley Online Library, v. 10, n. 4, p. 201–209, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 21, 23 e 24.
- ÅBERG, J. et al. A comparison of the carbon balances of a natural lake (l. örträsket) and a hydroelectric reservoir (l. skinmuddselet) in northern sweden. *Water Research*, Elsevier, v. 38, n. 3, p. 531–538, 2004. Citado na página 21.
- ACKERMANN, W. C. et al. Man-made lakes: their problems and environmental effects. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, v. 17, 1973. Citado na página 14.
- ADAMS, W. M.; HUGHES, F. M. The environmental effects of dam construction in tropical africa: impacts and planning procedures. *Geoforum*, Elsevier, v. 17, n. 3-4, p. 403–410, 1986. Citado na página 14.
- AESCHBACH-HERTIG, W. et al. A time series of environmental tracer data from deep meromictic lake lugano, switzerland. *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 52, n. 1, p. 257–273, 2007. Citado na página 29.
- AGOSTINHO, A. A.; GOMES, L. C. Reservatório de segredo: bases ecológicas para o manejo. In: *Reservatório de Segredo: bases ecológicas para o manejo*. [S.l.]: Eduem, 1997. Citado na página 20.
- AKITOMO, K.; KUROGI, M.; KUMAGAI, M. Numerical study of a thermally induced gyre system in lake biwa. *Limnology*, Springer, v. 5, n. 2, p. 103–114, 2004. Citado na página 29.
- ANDERSSON, E.; SOBEK, S. Comparison of a mass balance and an ecosystem model approach when evaluating the carbon cycling in a lake ecosystem. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, BioOne, v. 35, n. 8, p. 476–483, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- ANTONOPOULOS, V. Z.; GIANNIOU, S. K. Simulation of water temperature and dissolved oxygen distribution in lake vegoritis, greece. *Ecological Modelling*, Elsevier, v. 160, n. 1-2, p. 39–53, 2003. Citado na página 27.
- ARAÚJO, S. d. S.; SALLES, P. d. A.; SAITO, C. Modelos qualitativos, baseados na dinâmica do oxigênio dissolvido, para avaliação da qualidade das águas em bacias hidrográficas. *Desenvolvimento tecnológico e metodológico para medição entre usuários e comitês de bacia hidrográfica*. Brasília: Departamento de Ecologia. Editora da UNB, p. 9–24, 2004. Citado na página 46.
- BAMBACE, L. et al. Mitigation and recovery of methane emissions from tropical hydroelectric dams. *Energy*, Elsevier, v. 32, n. 6, p. 1038–1046, 2007. Citado na página 21.
- BARRET, G. W.; ODUM, E. P. Fundamentos de ecologia. São Paulo, 2008. Citado na página 18.
- BARTLETT, K. B. et al. Methane flux from the amazon river floodplain: emissions during rising water. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Wiley Online Library, v. 95, n. D10, p. 16773–16788, 1990. Citado 4 vezes nas páginas 16, 21, 32 e 35.
- BASTIEN J. & MASSON, M. *Novel Tunable Diode Laser Spectroscopy - TDLS for reservoir and lake greenhouse gas monitoring*. [S.l.], 2010. Citado 4 vezes nas páginas 10, 11, 40 e 41.
- BASTVIKEN, D. et al. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global biogeochemical cycles*, Wiley Online Library, v. 18, n. 4, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 15, 25, 32 e 35.
- BASTVIKEN, D.; EJLERTSSON, J.; TRANVIK, L. Measurement of methane oxidation in lakes: a comparison of methods. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 36, n. 15, p. 3354–3361, 2002. Citado 7 vezes nas páginas 16, 22, 23, 30, 32, 35 e 48.

- BEAULIEU, J. J.; MCMANUS, M. G.; NIETCH, C. T. Estimates of reservoir methane emissions based on a spatially balanced probabilistic-survey. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 61, n. S1, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- BERELSON, W.; HAMMOND, D.; FULLER, C. Radon-222 as a tracer for mixing in the water column and benthic exchange in the southern california borderland. *Earth and Planetary Science Letters*, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 41–54, 1982. Citado na página 28.
- BERGER, W. Encyclopedia of ocean sciences. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, Wiley Online Library, v. 83, n. 43, p. 485–486, 2002. Citado na página 32.
- BERNARDO, J. W. Y. et al. A method for the assessment of long-term changes in carbon stock by construction of a hydropower reservoir. *Ambio*, Springer, v. 46, n. 5, p. 566–577, 2017. Citado na página 15.
- BLASI, J. P. D. et al. Analysis and detection of outliers in water quality parameters from different automated monitoring stations in the miño river basin (nw spain). *Ecological engineering*, Elsevier, v. 60, p. 60–66, 2013. Citado na página 46.
- BLEES, J. et al. Spatial variations in surface water methane super-saturation and emission in lake lugano, southern switzerland. *Aquatic sciences*, Springer, v. 77, n. 4, p. 535–545, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 16, 32, 35 e 48.
- BOWIE, G. L.; TECH, T. Rates, constants, and kinetics formulations in surface water quality modeling. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1985. Citado na página 19.
- BRAZ, L. et al. Influence of physicochemical water characteristics in the transport of methane to the atmosphere at rodrigo de freitas lagoon, rj. *Revista Ambiente & Água*, SciELO Brasil, v. 7, n. 3, p. 99–112, 2012. Citado na página 15.
- CABRAL, J. B. P. Estudo do processo de assoreamento em reservatórios. *Caminhos de Geografia*, v. 6, n. 14, 2005. Citado na página 19.
- CARINI, S. et al. Aerobic methane oxidation and methanotroph community composition during seasonal stratification in mono lake, california (usa). *Environmental microbiology*, Wiley Online Library, v. 7, n. 8, p. 1127–1138, 2005. Citado na página 31.
- CARNEIRO, C.; KELDERMAN, P.; IRVINE, K. Assessment of phosphorus sediment–water exchange through water and mass budget in passaúna reservoir (paraná state, brazil). *Environmental Earth Sciences*, Springer, v. 75, n. 7, p. 1–12, 2016. Citado na página 37.
- CICERONE, R. J.; OREMLAND, R. S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global biogeochemical cycles*, Wiley Online Library, v. 2, n. 4, p. 299–327, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 30.
- CIRILO, E. R. *Modelagem matemática e simulação numérica do transporte de metano em reservatórios de hidrelétricas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 20, 21, 23, 24 e 25.
- CLIMA, C. I. S. M. D. Plano nacional sobre mudança do clima - pnmc. p. 132, 2008. Citado na página 16.
- COLE, J. J. et al. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, Springer, v. 10, n. 1, p. 172–185, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 18.
- COLMAN, J. A.; ARMSTRONG, D. E. Horizontal diffusivity in a small, ice-covered lake. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 28, n. 5, p. 1020–1026, 1983. Citado na página 29.
- COMEC, G. I. P. Apa estadual do passaúna: Zoneamento ecológico-econômico. p. 192, 1995. Citado na página 37.
- COMEC, S. Relatório ambiental da região metropolitana de curitiba. p. 100, 1997. Citado na página 37.
- CRILL, P. M. et al. Tropospheric methane from an amazonian floodplain lake. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Wiley Online Library, v. 93, n. D2, p. 1564–1570, 1988. Citado 3 vezes nas páginas 31, 35 e 48.

- DARWICH, A. J. et al. Limnologia do lago tupé: dinâmica espaço-temporal do oxigênio dissolvido. *BioTupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central*. INPA, Manaus, editora INPA, p. 35–67, 2005. Citado na página 47.
- DEEMER, B. R. et al. Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: A new global synthesis. *BioScience*, Oxford University Press, v. 66, n. 11, p. 949–964, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 14, 15, 22, 30 e 34.
- DELMAS, R.; GALY-LACAUX, C.; RICHARD, S. Emissions of greenhouse gases from the tropical hydroelectric reservoir of petit saut (french guiana) compared with emissions from thermal alternatives. *Global Biogeochemical Cycles*, Wiley Online Library, v. 15, n. 4, p. 993–1003, 2001. Citado na página 14.
- DELSONTRO, T. et al. Spatial heterogeneity of methane ebullition in a large tropical reservoir (lake kariba, zambia/zimbabwe). In: *AGU Fall Meeting Abstracts*. [S.l.: s.n.], 2011. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- DELSONTRO, T. et al. Extreme methane emissions from a swiss hydropower reservoir: contribution from bubbling sediments. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 44, n. 7, p. 2419–2425, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- DEUTZMANN, J. S. et al. Anaerobic methane oxidation coupled to denitrification is the dominant methane sink in a deep lake. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 111, n. 51, p. 18273–18278, 2014. Citado na página 31.
- DEVOL, A. H. Methane oxidation rates in the anaerobic sediments of saanich inlet. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 28, n. 4, p. 738–742, 1983. Citado na página 31.
- DONALD, L. P. Introduction to organic laboratory techniques: A microscale approach, 4a. Ed., Cengage Learning, Brooks/Cole Laboratory Series, USA, 2006. Citado na página 32.
- DREVER, J. I. *The geochemistry of natural waters*. [S.l.]: Prentice-Hall Englewood Cliffs, 1982. v. 9. Citado na página 46.
- DUAN, Z.; MAO, S. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523k and from 1 to 2000bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 70, n. 13, p. 3369–3386, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.
- DUCHEMIN, E.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 2, p. 350–357, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- DUCHEMIN, E. et al. Production of the greenhouse gases ch4 and co2 by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochemical Cycles*, Wiley Online Library, v. 9, n. 4, p. 529–540, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 16.
- EPA. Total dissolved solids. in water: Monitoring and assessment. Disponível em: <<http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms58.cfm>>, 2012. Citado na página 46.
- ESTEVEES, F. d. A. et al. *Fundamentos de limnologia*. [S.l.], 2011. Citado na página 46.
- ESTEVEES, F. de A. *Fundamentos de limnologia*. [S.l.]: Interciência, 1998. Citado na página 18.
- FEARNSIDE, P. M. Greenhouse gas emissions from a hydroelectric reservoir (brazil's tucuruí dam) and the energy policy implications. *Water, Air, and Soil Pollution*, Springer, v. 133, n. 1-4, p. 69–96, 2002. Citado na página 25.
- FUNCEME. Relatório técnico: Mapeamento dos espelhos de água do brasil. brasilia. p. 108 p, 2008. Disponível em: <http://www.funceme.br/documents/Projetos/espelhos_dagua-.pdf&usg=AFQjCNFL7yDFekPklkD5SYgbqKvzbzSskbg&sig2=3rx5DYlcmOY>. Citado na página 14.
- GALY-LACAUX, C. et al. Gaseous emissions and oxygen consumption in hydroelectric dams: A case study in french guyana. *Global Biogeochemical Cycles*, Wiley Online Library, v. 11, n. 4, p. 471–483, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.

- GALY-LACAUX, C. et al. Long-term greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical forest regions. *Global Biogeochemical Cycles*, Wiley Online Library, v. 13, n. 2, p. 503–517, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 23.
- GARGETT, A. Vertical eddy diffusivity in the ocean interior. *Journal of Marine Research*, Sears Foundation for Marine Research, v. 42, n. 2, p. 359–393, 1984. Citado na página 28.
- GLEW, J. R. Miniature gravity corer for recovering short sediment cores. *Journal of Paleolimnology*, Springer, v. 5, n. 3, p. 285–287, 1991. Citado na página 33.
- GOBBI, M. F. Introdução à modelagem da poluição ambiental. *Universidade Federal do Paraná*, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 53.
- GODOY, R. B. *Dinâmica da qualidade da água em reservatório de abastecimento público: estudo de caso do Passaúna - PR*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, 2017. Citado na página 39.
- GOLDENFUM, J. A. *GHG Measurement Guidelines for Freshwater Reservoirs*. [S.l.]: International Hydropower Association (IHA), 2010. Citado na página 31.
- GORHAM, E.; BOYCE, F. M. Influence of lake surface area and depth upon thermal stratification and the depth of the summer thermocline. *Journal of Great Lakes Research*, Elsevier, v. 15, n. 2, p. 233–245, 1989. Citado na página 27.
- GUÉRIN, F. et al. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: significance of downstream rivers. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 33, n. 21, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- HANSON, R. S.; HANSON, T. E. Methanotrophic bacteria. *Microbiological reviews*, Am Soc Microbiol, v. 60, n. 2, p. 439–471, 1996. Citado na página 30.
- HARRITS, S. M.; HANSON, R. S. Stratification of aerobic methane-oxidizing organisms in lake mendota, madison, wisconsin. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 25, n. 3, p. 412–421, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- HARTMAN, B.; HAMMOND, D. E. Gas exchange in san francisco bay. In: *Temporal Dynamics of an Estuary: San Francisco Bay*. [S.l.]: Springer, 1985. p. 59–68. Citado na página 26.
- HENDERSON-SELLERS, B. *Engineering limnology*. Boston, MA (USA) Pitman, 1984. Citado na página 27.
- HERB, W. R.; STEFAN, H. G. Dynamics of vertical mixing in a shallow lake with submersed macrophytes. *Water Resources Research*, Wiley Online Library, v. 41, n. 2, 2005. Citado na página 29.
- HESSLEIN, R.; QUAY, P. Vertical eddy diffusion studies in the thermocline of a small stratified lake. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, NRC Research Press, v. 30, n. 10, p. 1491–1500, 1973. Citado na página 29.
- HOELTGEBAUM, L. E. B.; GOBBI, M. F. Modelagem de emissão de gases de efeito estufa por reservatórios. *XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, 2015. Citado na página 24.
- HORIBA, L. Multi water quality checker u-50 series. [S.l.]: *HORIBA Ltd*, p. 49 p., 2009. Citado na página 39.
- HUTTUNEN, J. T. et al. A novel sediment gas sampler and a subsurface gas collector used for measurement of the ebullition of methane and carbon dioxide from a eutrophied lake. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 266, n. 1, p. 153–158, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- HUTTUNEN, J. T. et al. Fluxes of ch₄, co₂, and n₂o in hydroelectric reservoirs lokka and porttipahta in the northern boreal zone in finland. *Global Biogeochemical Cycles*, Wiley Online Library, v. 16, n. 1, 2002. Citado 4 vezes nas páginas 14, 16, 23 e 24.
- IAP. Resultados do sistema de avaliação, classificação e monitoramento da qualidade das águas dos reservatórios do estado do paraná. p. 19, 1999. Citado na página 37.

- IMBODEN, D.; EMERSON, S. Natural radon and phosphorus as limnologic tracers: Horizontal and vertical eddy diffusion in greifensee. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 23, n. 1, p. 77–90, 1978. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 52.
- IMBODEN, D. et al. Mixing processes in lakes: Mechanisms and ecological relevance. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, Springer, v. 45, n. 1, p. 11–44, 1983. Citado na página 29.
- IPCC. Contribution of working group i to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *Cambridge, United Kingdom and New York: Cambridge University Press*, n. ISBN 9781107661820, p. 1535 p, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 19.
- IVERSEN, N.; JORGENSEN, B. B. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from kattegat and skagerrak (denmark). *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 30, n. 5, p. 944–955, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- JANNASCH, H. W. Methane oxidation in lake kivu (central africa). *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 20, n. 5, p. 860–864, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- JASSBY, A.; POWELL, T. Vertical patterns of eddy diffusion during stratification in castle lake, california. *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 20, n. 4, p. 530–543, 1975. Citado na página 29.
- JOYCE, J.; JEWELL, P. W. Physical controls on methane ebullition from reservoirs and lakes. *Environmental & Engineering Geoscience*, Assoc Eng Geologists, v. 9, n. 2, p. 167–178, 2003. Citado na página 22.
- KAN, A. et al. Discussões e reflexões sobre estimativas de emissões de gee em reservatórios. 2013. Citado 3 vezes nas páginas 10, 25 e 26.
- KATSEV, S. et al. Mixing and its effects on biogeochemistry in the persistently stratified, deep, tropical lake matano, indonesia. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 55, n. 2, p. 763–776, 2010. Citado na página 29.
- KELLEY, C. A.; MARTENS, C. S.; USSLER, W. Methane dynamics across a tidally flooded riverbank margin. *Limnology and Oceanography*, v. 40, n. 6, p. 1112–1129, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- KEMENES, A.; FORSBERG, B. R.; MELACK, J. M. Methane release below a tropical hydroelectric dam. *Geophysical research letters*, Wiley Online Library, v. 34, n. 12, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 25, 32 e 35.
- KIM, J.; LEE, J.-Y.; LU, T. Effects of dissolved inorganic carbon and mixing on autotrophic growth of *chlorella vulgaris*. *Biochemical engineering journal*, Elsevier, v. 82, p. 34–40, 2014. Citado na página 19.
- KNAPIK, H. G. e. a. Avaliação quali-quantitativa na coluna d'água e no sedimento. *Curitiba: SeWaMa*, Disponível em: <<http://www.nopa-brasil.net/en/sewama.html>>, p. 2 p., 2017. Citado na página 39.
- KOLB, B. Headspace sampling with capillary columns. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 842, n. 1-2, p. 163–205, 1999. Citado na página 32.
- KUZMIN, D. A guide to numerical methods for transport equations. *University Erlangen-Nuremberg*, 2010. Citado na página 24.
- LAMPERT, W.; SOMMER, U. *Limnoecology: the ecology of lakes and streams*. [S.l.]: Oxford university press, 2007. Citado na página 22.
- LEWIS, W. M. Vertical eddy diffusivities in a large tropical lake. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 27, n. 1, p. 161–163, 1982. Citado na página 29.
- LEWIS, W. M. Temperature, heat, and mixing in lake valencia, venezuela. *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 28, n. 2, p. 273–286, 1983. Citado na página 29.
- LI, Y.-H. Vertical eddy diffusion coefficient in lake zürich. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, Springer, v. 35, n. 1, p. 1–7, 1973. Citado na página 29.

- LIDSTROM, M. E.; SOMERS, L. Seasonal study of methane oxidation in lake washington. *Applied and environmental microbiology*, Am Soc Microbiol, v. 47, n. 6, p. 1255–1260, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- LILLEY, M. D.; BAROSS, J. A.; DAHM, C. N. Methane production and oxidation in lakes impacted by the may 18, 1980 eruption of mount st. helens. *Global biogeochemical cycles*, Wiley Online Library, v. 2, n. 4, p. 357–370, 1988. Citado na página 31.
- LIMA, I. B. T. Biogeochemical distinction of methane releases from two amazon hydroreservoirs. *Chemosphere*, Elsevier, v. 59, n. 11, p. 1697–1702, 2005. Citado na página 14.
- LIMA, I. B. T. d. *Emissão de metano por reservatórios hidrelétricos amazônicos através de leis de potência*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2002. Citado na página 25.
- LISS, P.; SLATER, P. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 247, n. 5438, p. 181–184, 1974. Citado na página 16.
- LIU, R. et al. Methane concentration profiles in a lake with a permanently anoxic hypolimnion (lake lugano, switzerland-italy). *Chemical geology*, Elsevier, v. 133, n. 1, p. 201–209, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- LOUIS, V. L. S. et al. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate: Reservoirs are sources of greenhouse gases to the atmosphere, and their surface areas have increased to the point where they should be included in global inventories of anthropogenic emissions of greenhouse gases. *AIBS Bulletin*, American Institute of Biological Sciences, v. 50, n. 9, p. 766–775, 2000. Citado 5 vezes nas páginas 14, 16, 19, 20 e 25.
- MACINTYRE, S. et al. Boundary mixing and nutrient fluxes in mono lake, california. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 44, n. 3, p. 512–529, 1999. Citado na página 29.
- MANNICH, M. Estimativa de emissões de gases de efeito estufa em reservatórios e lagos. 2013. Citado 3 vezes nas páginas 16, 18 e 22.
- MARCON, L.; BLENINGER, T. B.; MANNICH, M. Monitoramento contínuo de ebulição de gases em um reservatório subtropical. *Florianópolis: XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, p. 1–8 p., 2017. Citado na página 39.
- MATVIENKO, B. et al. Gas release from a reservoir in the filling stage. In: *Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol./Proc. Int. Assoc. Theor. Appl. Limnol./Trav. Assoc. Int. Limnol. Theor. Appl.* [S.l.: s.n.], 2001. v. 27, n. 3, p. 1415–1419. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- MME, M. de Minas e E. Balanço energético nacional - ben 2017. p. 296, 2017. Citado na página 16.
- MUDULI, P. R. et al. Distribution of dissolved inorganic carbon and net ecosystem production in a tropical brackish water lagoon, india. *Continental Shelf Research*, Elsevier, v. 64, p. 75–87, 2013. Citado na página 19.
- MURASE, J. et al. Dynamics of methane in mesotrophic lake biwa, japan. *Ecological Research*, Springer, v. 20, n. 3, p. 377–385, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- MURTHY, C. Horizontal diffusion characteristics in lake ontario. *Journal of physical oceanography*, v. 6, n. 1, p. 76–84, 1976. Citado na página 29.
- MUSENZE, R. S. et al. Assessing the spatial and temporal variability of diffusive methane and nitrous oxide emissions from subtropical freshwater reservoirs. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 48, n. 24, p. 14499–14507, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- NARVENKAR, G. et al. Dissolved methane in indian freshwater reservoirs. *Environmental monitoring and assessment*, Springer, v. 185, n. 8, p. 6989–6999, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 32, 35 e 48.
- NOVO, A. F. M. *Emissão e produção de metano em um reservatório tropical: Variabilidade espacial no reservatório de Juturnaiba*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2015. Citado na página 15.

- NYFFELER, U. P. et al. Chemical and geochemical studies of lake biel. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, Springer, v. 45, n. 1, p. 45–61, 1983. Citado na página 29.
- PINTO, A. L.; OLIVEIRA, G. H. d.; PEREIRA, G. A. Avaliação da eficiência da utilização do oxigênio dissolvido como principal indicador da qualidade das águas superficiais da bacia do córrego bom jardim, brasilândia/ms. *Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino*, v. 1, n. 1, p. 69–82, 2010. Citado na página 47.
- PINTO-COELHO, R. M. *Fundamentos em ecologia*. [S.l.]: Artmed Editora, 2009. Citado na página 18.
- PNMC, C. I. S. M. D. C. P. N. sobre Mudança do C. Ciência da mudança do clima. *Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global>*, 2012. Citado na página 14.
- RAO, Y. R. et al. Physical processes and hypoxia in the central basin of lake erie. *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 53, n. 5, p. 2007–2020, 2008. Citado na página 29.
- RAVENS, T. M. et al. Small-scale turbulence and vertical mixing in lake baikal. *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 45, n. 1, p. 159–173, 2000. Citado na página 29.
- ROHDEN, C. von; ILMBERGER, J. Tracer experiment with sulfur hexafluoride to quantify the vertical transport in a meromictic pit lake. *Aquatic Sciences*, Springer, v. 63, n. 4, p. 417–431, 2001. Citado na página 29.
- ROSA, L. P. et al. Greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical regions. *Climatic Change*, Springer, v. 66, n. 1, p. 9–21, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 21.
- ROSA, L. P.; SCHAEFFER, R.; SANTOS, M. A. dos. Are hydroelectric dams in the brazilian amazon significant sources of 'greenhouse'gases? *Environmental Conservation*, Cambridge University Press, v. 23, n. 1, p. 2–6, 1996. Citado na página 14.
- RUDD, J. Factors controlling rates of methane oxidation and the distribution of methane oxidizers in a small stratified lake. *Arch. Hydrobiol*, v. 75, p. 522–538, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- RUDD, J. W.; HAMILTON, R. Methane cycling in a eutrophic shield lake and its effects on whole lake metabolism. *Limnol. Oceanogr*, v. 23, n. 2, p. 337–348, 1978. Citado 6 vezes nas páginas 21, 30, 31, 32, 34 e 35.
- RUDD, J. W.; HAMILTON, R.; CAMPBELL, N. Measurement of microbial oxidation of methane in lake water. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 19, n. 3, p. 519–524, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- RUDD, J. W. et al. Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases. *Ambio*, v. 22, n. 4, p. 246–248, 1993. Citado na página 14.
- SANEPAR. Relatório parcial da atualização do zoneamento ecológico-econômico da apa do passaúna. Aditivo Contratual. PROSAM/SOGREAH/COBRAPE, Curitiba, p. 290., p. 290, 2000. Citado na página 37.
- SANSEVERINO, A. M. et al. Methane carbon supports aquatic food webs to the fish level. *PloS one*, Public Library of Science, v. 7, n. 8, p. e42723, 2012. Citado na página 15.
- SCHINK, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and molecular biology reviews*, Am Soc Microbiol, v. 61, n. 2, p. 262–280, 1997. Citado na página 15.
- SELLERS, P.; HESSLEIN, R. H.; KELLY, C. A. K. Continuous measurement of co2 for estimation of air-water fluxes in lakes: An in situ technique. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 40, n. 3, p. 575–581, 1995. Citado na página 16.
- SHERMAN, B. S. et al. *Reservoir Methane Monitoring and Mitigation: Little Nerang and Hinze Dam Case Study*. [S.l.]: Urban Water Security Research Alliance, 2012. Citado na página 34.
- SILVA, M. B. da. *Aspectos do comportamento de gás metano dissolvido na água de reservatórios brasileiros*. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004. Citado 9 vezes nas páginas 10, 15, 16, 21, 22, 24, 25, 33 e 35.

- SMITH, K. et al. Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. *European Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 54, n. 4, p. 779–791, 2003. Citado na página 22.
- SMITH, R. L.; MILLER, L. G.; HOWES, B. L. The geochemistry of methane in lake fryxell, an amictic, permanently ice-covered, antarctic lake. *Biogeochemistry*, Springer, v. 21, n. 2, p. 95–115, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- SOBEK, S. et al. Extreme organic carbon burial fuels intense methane bubbling in a temperate reservoir. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 39, n. 1, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 35.
- SONTEK, C. Ctd user's manual. *San Diego: SonTek*, p. 83 p., 2012. Citado na página 39.
- SORRIBAS, M. V. et al. Modelagem distribuída do carbono em bacias hidrográficas. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 17, n. 3, p. 225–240, 2012. Citado na página 19.
- SOSMAN, L. P. et al. Técnicas espectroscópicas para detecção e monitoramento de poluentes atmosféricos. *Revista Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 14, 2010. Citado na página 40.
- SOTIRI, K. *Investigation of urban mass fluxes to river systems through the use of reservoirs as validation points*. Tese (Doutorado) — Karlsruhe Institute of Technology, 2016. 68 p. Citado na página 37.
- SPERLING, M. V. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. [S.l.]: Editora UFMG, 1996. v. 1. Citado na página 46.
- SPERLING, M. V. *Estudos e modelagem da qualidade da água de rios*. [S.l.]: DESA/UFMG, 2007. Citado na página 46.
- STOCKER, R.; IMBERGER, J. Horizontal transport and dispersion in the surface layer of a medium-sized lake. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 48, n. 3, p. 971–982, 2003. Citado na página 29.
- STRAYER, R. F.; TIEDJE, J. M. In situ methane production in a small, hypereutrophic, hard-water lake: Loss of methane from sediments by vertical diffusion and ebullition. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 23, n. 6, p. 1201–1206, 1978. Citado 5 vezes nas páginas 21, 24, 25, 31 e 35.
- STRIEGL, R. G.; MICHMERHUIZEN, C. M. Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two north-central minnesota lakes. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 43, n. 7, p. 1519–1529, 1998. Citado na página 16.
- SYVITSKI, J. P. et al. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 308, n. 5720, p. 376–380, 2005. Citado na página 14.
- TEODORU, C. R. et al. The net carbon footprint of a newly created boreal hydroelectric reservoir. *Global Biogeochemical Cycles*, Wiley Online Library, v. 26, n. 2, 2012. Citado na página 20.
- TILT, B.; BRAUN, Y.; HE, D. Social impacts of large dam projects: A comparison of international case studies and implications for best practice. *Journal of environmental management*, Elsevier, v. 90, p. S249–S257, 2009. Citado na página 14.
- TRANVIK, L. J. et al. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 54, n. 6part2, p. 2298–2314, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 14, 18 e 19.
- TUCCI, C. E. et al. *Modelos hidrológicos*. [S.l.]: UFRGS, 1998. Citado na página 20.
- TUNDISI, J.; TUNDISI, T. *Limnologia: São paulo. Oficina de Textos*, 2008. Citado na página 46.
- UTSUMI, M. et al. Dynamics of dissolved methane and methane oxidation in dimictic lake nojiri during winter. *Limnology and Oceanography*, Wiley Online Library, v. 43, n. 1, p. 10–17, 1998. Citado 5 vezes nas páginas 30, 31, 32, 35 e 48.

- UTSUMI, M. et al. Oxidation of dissolved methane in a eutrophic, shallow lake: Lake kasumigaura, japan. *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 43, n. 3, p. 471–480, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- VALENTINE, D. L.; REEBURGH, W. S. New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environmental Microbiology*, Wiley Online Library, v. 2, n. 5, p. 477–484, 2000. Citado na página 31.
- VÖRÖSMARTY, C. J. et al. Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. *Global and planetary change*, Elsevier, v. 39, n. 1-2, p. 169–190, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- WATANABE, S. et al. Methane in izena cauldron, okinawa trough. *Journal of Oceanography*, Springer, v. 51, n. 2, p. 239–255, 1995. Citado na página 29.
- WEXLER, A. Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 c. a revision. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, v. 80, p. 775–785, 1976. Citado na página 43.
- WIESENBURG, D. A.; JR, N. L. G. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 24, n. 4, p. 356–360, 1979. Citado na página 43.
- WUEBBLES, D. J.; HAYHOE, K. Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews*, Elsevier, v. 57, n. 3-4, p. 177–210, 2002. Citado na página 14.
- WÜEST, A.; PIEPKE, G.; HALFMAN, J. *Combined effects of dissolved solids and temperature on the density stratification of Lake Malawi*. [S.l.], 1996. Citado na página 29.
- XAVIER, C. d. F. e. a. Qualidade das águas: reservatórios do estado do paraná 2005 a 2008. Curitiba, p. 124 p., 2009. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/boletins/RELATORIO/AGUA-relatorio/RESERVATORIOS/2005>>. Citado na página 37.
- YAMAZAKI, H. et al. Multilayer biological structure and mixing in the upper water column of lake biwa during summer 2008. *Limnology*, Springer, v. 11, n. 1, p. 63–70, 2010. Citado na página 29.
- ZAREBSKA, Z. *Small scale sediment analysis in a Brazilian reservoir*. Tese (Doutorado) — Karlsruher Institute of Technology, 2016. 57 p. Citado na página 37.
- ZINDER, S. H. Physiological ecology of methanogens. In: *Methanogenesis*. [S.l.]: Springer, 1993. p. 128–206. Citado na página 15.