

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA**

SUZAN JULIANA DA COSTA SANTOS

**FLUXOS DE CARBONO EM RIOS TROPICAIS MONTANHOSOS: MÉTODOS DE  
QUANTIFICAÇÃO E ESTUDO DE CASO DA BACIA DO RIO PIABANHA, RJ,  
BRASIL**

**UNIVERSIDADE  
FEDERAL  
FLUMINENSE**

NITERÓI

2022

SUZAN JULIANA DA COSTA SANTOS

**FLUXOS DE CARBONO EM RIOS TROPICAIS MONTANHOSOS: MÉTODOS DE  
QUANTIFICAÇÃO E ESTUDO DE CASO DA BACIA DO RIO PIABANHA, RJ,  
BRASIL**

Tese apresentada ao Curso de Pós – Graduação  
em Geociências da Universidade Federal  
Fluminense como requisito parcial para a  
obtenção do Grau de Doutor. Área de  
Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador:

Profº Drº Gwenaél Yves Abril

Coorientador:

Profº Drº Marcelo Correa Bernardes

NITERÓI

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BGQ  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S237f Santos, Suzan Juliana da Costa  
Fluxos de carbono em rios tropicais montanhosos: métodos de  
quantificação e estudo de caso da bacia do rio Piabanha, RJ,  
Brasil / Suzan Juliana da Costa Santos ; Gwenaël Yves Abril,  
orientador ; Marcelo Corrêa Bernardes, coorientador.  
Niterói, 2022.  
122 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói,  
2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPG-Geo.2022.d.13000082700>

1. Mudanças Climáticas. 2. Emissão de dióxido de carbono  
e metano em rios. 3. Comparação metodológica de carbono. 4.  
Impacto urbano e emissão de gases de efeito estufa. 5.  
Produção intelectual. I. Abril, Gwenaël Yves, orientador.  
II. Bernardes, Marcelo Corrêa, coorientador. III.  
Universidade Federal Fluminense. Instituto de Química. IV.  
Título.

CDD -

SUZAN JULIANA DA COSTA SANTOS

**FLUXOS DE CARBONO EM RIOS TROPICAIS MONTANHOSOS: MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO E O ESTUDO DE CASO NA BACIA DO RIO PIABANHA - RJ - BRASIL**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós - Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do **Grau de Doutor**. Área de Concentração: **Geoquímica Ambiental**.

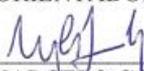
Aprovada em fevereiro de 2022.

**BANCA EXAMINADORA**



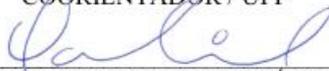
---

PROF. DR. GWENAEL YVES ABRIL  
ORIENTADOR / UFF



---

PROF. DR. MARCELO CORRÊA BERNARDES  
COORIENTADOR / UFF



---

PROF. DR. GABRIEL NUTO NOBREGA  
UFF



---

PROF.ª DR.ª LUANA QUEIROZ PINHO  
UERJ



---

PROF. DR. NATHAN OLIVEIRA BARROS  
UFJF

NITERÓI  
2022

*“O rio atinge seus objetivos porque aprendeu a contornar obstáculos.”*

*(Lao Tsé)*

## AGRADECIMENTOS

Ao Pai celestial a quem sempre me reportei pedindo luz, serenidade e sabedoria.

Ao DR. Gwenael Yves Abril pela orientação. Sua iniciativa, sinceridade, objetividade e empenho semanal foram essenciais para o meu desenvolvimento como pesquisadora.

Ao DR Marcelo Correa Bernardes, pela coorientação. Pela ponderação, suporte laboratorial e ajuda nas burocracias essenciais para a condução e conclusão dessa pós graduação.

A DR<sup>a</sup> Nilva Brandini por mais uma vez ser um braço direito nas minhas coletas, análises e se preocupar sempre que eu “sumia” durante a pandemia.

Ao Thiago Andrade Sousa, um amigo que o doutorado me deu e que me guiou literalmente nos meus campos na bacia do rio Piabanha.

Aos meus estagiários do IFF: Júlia Pereira, Ary Seixas, Vanessa Lima e Anna Luiza. Sempre muito solícitos e responsáveis.

Ao Leandro Candeia (Técnico), sempre de bom humor, prestativo e um gigante na hora de ajudar a todos nas questões laboratoriais.

A DR<sup>a</sup> Ligia Araújo da ANA, uma profissional prestativa que no meio da pandemia me deu um suporte imenso em hidrologia e hidráulica da região do Piabanha.

Aos professores da banca e pré-banca DR<sup>a</sup> Carla Semiramis Silveira e DR Gabriel Nuto Nóbrega por aceitarem o convite e contribuírem agradavelmente e muito para um manuscrito melhor.

Aos professores externos DR<sup>a</sup> Luana Pinho e DR Nathan de Barros e por aceitarem o convite e agregarem mais conhecimento.

A Carolina Ramos Regis pelas horas de risos, arrumações e ajuda no inglês.

Ao Daniel Tremmel, pelas ajudas e parcerias como ser representante, em organizar churrascos e em parar para me ajudar em algum cálculo.

Ao Antoine Biehler e Camille Longo, pelo suporte prestados nas campanhas amostrais.

A Ludmila (técnica do laboratório 406), no suporte laboratorial.

A Amanda Santos por ter a imensa paciência e gentileza de me ensinar a montar mapas no Arcgis.

Ao Rodrigo da Silva Pereira pela ajuda com dados populacionais do IBGE e mapas temáticos.

Ao DR Bastiaan Knoppers por me dar liberdade em utilizar seu laboratório para suporte analítico e de logística de campo.

Ao motorista da UFF seu Luiz por ser um profissional gente boa que lutava comigo para eu conseguir fazer um campo com o carro da UFF.

A minha família (tios e primos), em especial minha mãe, Fatima Nanci da Costa Santos. Se eu cheguei até aqui foi porque tive sempre seu apoio. Você me ensinou a caminhar com fé e resiliência.

Ao meu amado Alisson Andrade. As vezes o que acolhe é o silêncio e a paciência. Estendo minha gratidão aos meus sogros e cunhados sempre maravilhosos comigo.

Aos meus amigos da UNIRIO, em especial Gustavo Miranda e Carine Gonçalves que me ajudaram a importarem uma peça do cromatógrafo dos Estados Unidos para o Brasil.

Ao Leandro Gallizia, minha duplinha de cromatografia gasosa que me ajudou demais no conserto e calibração do equipamento.

A Thais Erbas pela parceria em montar, desmontar, construir e fazer manutenção nos equipamentos. Uma grande parceira nos negócios e incentivos.

A Vanessa de Almeida Moreira, minha grande amiga das escutas e ajudas. Sabiamente, decidimos entrar no doutorado juntas, para uma apoiar a outra até o final da jornada.

A minha colega Giselle Costa, por me ajudar com dados do Inea e horas de alegria.

A minha grande amiga/irmã e revisora de textos: Thamiris Kuhn, que mesmo distante, tão perto e presente.

Aos meus amigos da geoquímica que tornaram esse processo mais leve: Alice Rodrigues, Christiane Monte, Bruno Rocha, Miriam Costa, Gabriella Marques, Manuel Moreira e Gabriel Soares. Obrigada pelos momentos de conversa, descontração e apoio.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudos. Ao programa de pós-graduação em Geociências (Geoquímica Ambiental) da UFF, pelo suporte e oportunidade de ingressar no doutorado.

A coordenação, professores, bibliotecárias e secretaria do departamento da Geoquímica ambiental da UFF.

Aqueles que por um lapso de memória esqueci de citar, mas que me ajudaram direta e indiretamente na minha formação, meu muito obrigada.

## RESUMO

As águas dos rios são naturalmente supersaturadas com dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) e a emissão desses dois gases de efeito estufa por rios é incerta, mas significativa em escala global. Além disso, as atividades humanas como despejo de esgoto alteram os sistemas fluviais. Este estudo contribui para um melhor entendimento das emissões de gases em rios de duas maneiras: avaliação da robustez dos métodos disponíveis para monitorar as concentrações de gás carbônico nas águas dos rios, com proposta de um método simples e padronizado e documentação do comportamento de todas as formas de carbono em uma bacia hidrográfica montanhosa tropical com impactos urbanos pronunciados. O uso do método da seringa mostrou-se eficaz para a medir  $p\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . E se feita a alcalinidade total a partir da amostra filtrada, pode-se calcular também o CID a partir de  $p\text{CO}_2$  e AT (sistema carbonato). Esse método é barato e robusto, evita o uso  $\text{HgCl}_2$  e pode ser usado para aumentar a cobertura de dados e estimular uma ciência cidadã. Na bacia do rio Piabanha, o ciclo do carbono é impulsionado por dois fatores predominantes: (1) forte turbulência do corpo hídrico que aumenta a desgaseificação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e a aeração da água; (2) descarte de efluentes nos rios. Foi possível definir quatro regiões na bacia hidrográfica a fim de integrar as emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ : Cabeceiras montanhosas florestadas acima de 1000m de altitude, caracterizadas por uma alta taxa de transferência de gás para a atmosfera, fluxo alto de  $\text{CO}_2$  ( $7.112 \pm 7.926 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) e fluxos baixos de  $\text{CH}_4$  ( $1,3 \pm 1,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), áreas urbanas caracterizadas por fluxos de  $\text{CO}_2$  expressivamente altos ( $12.754 \pm 4.342 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) e fluxos altos de  $\text{CH}_4$  ( $84,9 \pm 84,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), a região abaixo de 1000 metros de altitude sem influência urbana, com um fluxo de  $\text{CO}_2$  ( $487 \pm 773 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) e fluxos baixos de  $\text{CH}_4$  ( $0,35 \pm 0,14 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) e por último uma região que abrange o corredor dos rios a jusante das cidades, com fluxos de  $\text{CO}_2$  ( $2.773 \pm 1.603 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) e fluxos de  $\text{CH}_4$  ( $3,9 \pm 0,1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) intermediários. O espelho d'água dessas quatro regiões emitiu uma quantidade total de carbono para a atmosfera de  $1.400 \text{ t C d}^{-1}$ , 99,8% como  $\text{CO}_2$  e 0,2% como  $\text{CH}_4$ . Para comparação, a bacia hidrográfica exportou horizontalmente  $11 \text{ t C d}^{-1}$  na forma de CID  $11 \text{ t C d}^{-1}$  de COT. A razão entre o fluxo vertical (emissão de gás) e horizontal (exportação hidrológica) de carbono foi de 23. Nossos dados indicam que a presença de 535 mil habitantes e a baixa eficiência no tratamento de esgoto favorecem as emissões de  $\text{CH}_4$  mas tem um impacto limitado sobre as emissões de  $\text{CO}_2$  e nos fluxos horizontais de COT e CID.

**Palavras-chave:** Dióxido de carbono; metano; impactos urbanos; carbono orgânico; trocas gasosas.

## ABSTRACT

River's waters are naturally supersaturated with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>), and the emission of these two greenhouse gases by streams and rivers is highly uncertain but significant at the global scale. In addition, human activities like the release of wastewater are changing drastically the water quality of river systems. This study contributes to a better understanding of emissions in rivers in two approaches: evaluating the robustness of available methods to monitor carbon gas concentrations in river waters proposing a simple and standardized method and documentation of the behavior of all carbon forms in a mountainous tropical watershed with pronounced urban impacts. The use of the syringe method proved to be effective for measuring *p*CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. And if the total alkalinity is calculated from the filtered sample, the CID can also be calculated from *p*CO<sub>2</sub> and TA (carbonate system). This method is cheap and robust, avoids using a highly toxic metal, and can increase data coverage, possibly involving citizen science. The carbon cycle is driven by two predominant factors: (1) strong turbulence within the water body, which enhances CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> degassing and water aeration, maintaining oxygenated conditions in the water; (2) a significant impact of wastewater discharged in the rivers. The cities of Petropolis and Teresopolis increase significantly the concentration of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> degassing in the highly turbulent river downstream, where the urban impact on organic carbon concentrations progressively disappears. It was possible to define four regions in the watershed in order to integrate CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions: Forested mountainous headwaters above 1,000m of altitude, characterized by extremely high gas transfer, high CO<sub>2</sub> fluxes (7,112±7,926 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) and low CH<sub>4</sub> fluxes (1.3±1.7 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), urban areas characterized by expressively high CO<sub>2</sub> fluxes (12,754±4,342 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) and high CH<sub>4</sub> fluxes (84.9 ± 84.2 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), a region below 1,000m without urban influence with CO<sub>2</sub> fluxes (487±773 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) and low CH<sub>4</sub> fluxes (0.35±0.14 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) and, lastly, the downstream region characterized by intermediate CO<sub>2</sub> fluxes (2,773±1,603 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) and CH<sub>4</sub> fluxes (3.9 ± 0.1 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). The water body of these four provinces emitted to the atmosphere 1,400 t C d<sup>-1</sup>, 99.8% as CO<sub>2</sub> and 0.2% as CH<sub>4</sub>. In order to make a comparison, the watershed exported 11 t C d<sup>-1</sup> of DIC and 11 t C d<sup>-1</sup> of TOC. The ratio between vertical (gas emission) and horizontal (hydrological export) fluxes of carbon was 23. Our data indicate that 535 mil inhabitants with a poor sewage treatment efficiency favor the CH<sub>4</sub> emissions but a limited impact on CO<sub>2</sub> emissions and TOC and DIC horizontal fluxes.

**Keywords:** carbon dioxide; methane; urban impacts; organic carbon; gas exchange.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Radiação solar e o orçamento global anual médio de energia da Terra (as setas largas indicam o fluxo esquemático de energia em proporção à sua importância).....	18
<b>Figura 2</b> - a) mudança na temperatura reconstruída (1 – 2000) e observada (1850 – 2020); b) aquecimento global nos últimos 170 anos, considerando causas humana e natural e simulação considerando somente as causas naturais .....	19
<b>Figura 3</b> - Tendências do dióxido de carbono na atmosfera.....	20
<b>Figura 4</b> - Tendências do metano na atmosfera.....	21
<b>Figura 5</b> - Balanço global de CO <sub>2</sub> . Os dados representam valores médios anuais. As setas representam a direção dos fluxos, e os números representam os fluxos em PgC ano <sup>-1</sup> e os estoques em PgC.....	22
<b>Figura 6</b> - Gráfico de Bjerrum indicando as proporções relativas das concentrações de espécies de CID (%) variando em função do pH. Faixa azul: formas predominantes nos sistemas fluviais .....	24
<b>Figura 7</b> - Evolução do tubo ativo proposto inicialmente por Cole <i>et al.</i> (2007). Os valores representam os orçamentos de carbono das águas interiores .....	25
<b>Figura 8</b> - Localização da bacia do rio Piabanha.....	33
<b>Figura 9</b> - Perfil longitudinal dos rios Piabanha (a), Paquequer (b) e Preto (c) da nascente para a foz dos rios.....	34
<b>Figura 10</b> - Mapa topográfico da bacia do rio Piabanha .....	34
<b>Figura 11</b> - Vazão mensal acumulada nas estações de PARNASO, Sobradinho e Pedro do Rio .....	37
<b>Figura 12</b> - Uso e ocupação do solo da Bacia hidrográfica do rio Piabanha (RJ) e pontos de amostragem.....	39
<b>Figura 13</b> - Pontos amostrais e hidrografia da bacia do rio Piabanha - Rio de Janeiro – Brasil .....	40
<b>Figura 14</b> - vazão diária do período das campanhas amostrais .....	41
<b>Figura 15</b> - Métodos utilizados nesta pesquisa.....	43
<b>Figura 16</b> - Modelo de pHmêtro WTW e o eletrodo Clark acoplado.....	44

<b>Figura 17</b> - Gráfico em função do pH da amostra versus o volume de HCl adicionado durante a titulação das amostras de água doce (linha vermelha) e o gráfico de Gran (em azul).....	45
<b>Figura 18</b> - Layout do programa CO <sub>2</sub> Calc e os parâmetros que podem ser utilizados .....	46
<b>Figura 19</b> - Sistema de equilibração e o detector IRGA (Li-cor).....	47
<b>Figura 20</b> - Frasco de vidro (a) e alicate recravador para frasco de vidro (b) .....	48
<b>Figura 21</b> - Etapas da equilibração com seringas. Amostra de água na seringa (a), amostra de água e ar na seringa (b); equilibração dos gases por agitação manual (c); acoplamento da agulha e armazenamento da fase gasosa e um exetainer (d e e) .....	49
<b>Figura 22</b> - Quantidade de seringas usadas em cada amostragem: três para água e uma para ar atmosférico (a); e termômetro calibrado para medir a temperatura pós equilibração (b) .....	50
<b>Figura 23</b> - Modelo de detector IRGA da marca Li-cor.....	50
<b>Figura 24</b> - $p\text{CO}_2$ em função do tempo de equilibração e detecção por infravermelho. A curva representa o tempo de estabilização da leitura do Licor.....	51
<b>Figura 25</b> - Detector: cromatógrafo gasoso com FID (a); Cromatograma com um pico de metano e dióxido de carbono (b) .....	52
<b>Figura 26</b> - Comparação das medições de $p\text{CO}_2$ entre equilibrador e frasco de vidro, pH/Alcalinidade e seringa .....	58
<b>Figura 27</b> - Teste de correção de temperatura pré e pós equilibração (a) e correção da pressão atmosférica (b).....	59
<b>Figura 28</b> - Teste comparativo com os métodos seringa e frasco de vidros com a utilização de cloreto de mercúrio (HgCl <sub>2</sub> ) .....	60
<b>Figura 29</b> - Teste comparativo com os métodos seringa e frasco de vidros sem a utilização de cloreto de mercúrio (HgCl <sub>2</sub> ) .....	60
<b>Figura 30</b> - Comparação de CID entre os métodos direto e indireto. Frasco de vidro e $p\text{CO}_2$ /alca (a); frasco de vidro e pH/Alca (b); pH/alca e $p\text{CO}_2$ /alca (c) .....	61
<b>Figura 31</b> - Comparação entre os métodos seringa e frasco de vidro (acidificado e não acidificado) para a determinação do metano .....	62
<b>Figura 32</b> - Percentual de uso do solo por ponto de amostragem. A ordem dos pontos amostrais foi agrupada de acordo com a área de drenagem de cada área de influência .....	63

<b>Figura 33</b> - Mapa distribuição populacional da bacia do rio Piabanha - RJ.....	64
<b>Figura 34</b> - Densidade demográfica ao longo dos rios.....	64
<b>Figura 35</b> - Precipitação acumulada de 5 dias por área de influência. Os tons entre os grupos das campanhas correspondem a pontos do mesmo rio.....	66
<b>Figura 36</b> - Vazão diária estimada ( $m^3.s^{-1}$ ) nos rios Piabanha (PB), Paquequer (PQ) e Preto (PT) nas três campanhas amostrais.....	67
<b>Figura 37</b> - Temperatura dos pontos de amostragens em função da distância dos rios.....	68
<b>Figura 38</b> - pH ao longo dos rios.....	68
<b>Figura 39</b> - Condutividade nos pontos amostrais em função da distância da foz.....	69
<b>Figura 40</b> - Saturação do oxigênio nos pontos amostrais em função da distância da foz.....	69
<b>Figura 41</b> - Material particulado em suspensão nos pontos amostrais em função da distância da foz.....	70
<b>Figura 42</b> - Pressão parcial de $CO_2$ ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer.....	71
<b>Figura 43</b> - Carbono inorgânico ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer.....	73
<b>Figura 44</b> - Alcalinidade ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer.....	73
<b>Figura 45</b> - Concentrações de metano ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer.....	74
<b>Figura 46</b> - Carbono orgânico dissolvido ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer.....	74
<b>Figura 47</b> - Carbono orgânico particulado ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer ...	75
<b>Figura 48</b> - Carbono orgânico particulado.....	75
<b>Figura 49</b> - valores de $k_{600}$ de acordo com a energia de dissipação. Linha cinza ( $35 m.d^{-1}$ ) teoricamente equivale à troca gasosa máxima devido apenas a difusividade.....	76
<b>Figura 50</b> - Concentrações, fluxos de $CO_2$ e $CH_4$ e coeficiente de troca gasosa ( $k_{600}$ ) nos pontos amostrais. Regiões: altitude (A); abaixo de 1000m (B); urbano (C) e corredores (D) .	83
<b>Figura 51</b> - Mapa com as regiões de altitude (A), Abaixo de 1000m (B), urbano (C) e corredores (D).....	84
<b>Figura 52</b> - Distribuição de parâmetros de montante a jusante nos pontos em cada campanha amostral. Fluxos de $CO_2$ (a); Fluxos de $CH_4$ (b), fluxos de DOC e POC (c); fluxos de CID (d);	

fluxos de alcalinidade (e). Todos os fluxos estão normalizados pela área de drenagem em  $\text{kg C.dia}^{-1}.\text{km}^{-2}$  de bacia ..... 88

**Figura 53** - Distribuição de parâmetros de montante a jusante nos pontos amostrais. Densidade populacional ( $\text{hab.km}^{-2}$ ) (a); Área de bacia ( $\text{km}^2$ ) ocupada por Classe A (b), classe B (c), Classe C (d); Percentual das três classes (e); fluxos de  $\text{CO}_2$  (f); fluxos de  $\text{CH}_4$  (g); fluxos de DOC e POC (h); fluxos de CID (i); fluxos de alcalinidade (j). Todos os fluxos estão normalizados pela área de drenagem em  $\text{kg C.dia}^{-1}.\text{km}^{-2}$  de bacia ..... 89

**Figura 54** - Pontos amostrais ..... 110

**Figura 55** - Registro de níveis d'água (cotas) e precipitação em Comari e Paquequer na primeira campanha ..... 113

**Figura 56** - Registro de níveis d'água (cotas) e precipitação em Comari e Paquequer na segunda campanha ..... 113

**Figura 57** - Registro de níveis d'água (cotas) e precipitação em Comari e Paquequer na terceira campanha ..... 114

**Figura 58** - Curva média ajustada para a primeira campanha ..... 117

**Figura 59** - Curva média ajustada para a segunda campanha..... 117

**Figura 60** - Curvas ajustadas para a terceira campanha ..... 118

**Figura 61** - Comparação de estimativas para os pontos de amostragem no rio Paquequer... 118

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Métodos e referências dos parâmetros analisados.....	41
<b>Tabela 2</b> - área de influência por ponto amostral e a ordem de como serão apresentados os dados.....	54
<b>Tabela 3</b> - N amostral, média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo de cada método para $p\text{CO}_2$ . .....	57
<b>Tabela 4</b> - Correção de temperatura e pressão atmosférica nas amostras do método da seringa. ....	59
<b>Tabela 5</b> - N amostral, média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo dos métodos utilizados para medição do CID. ....	61
<b>Tabela 6</b> - N amostral, média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo dos métodos utilizados para medição de metano.....	62
<b>Tabela 7</b> - População e densidade demográfica por área de influência.....	65
<b>Tabela 8</b> - N amostral, média, desvio padrão, mediana, máximo e mínimo por campanha dos parâmetros físico-químicos .....	70
<b>Tabela 9</b> - N amostral, média, desvio padrão, mediana, máximo e mínimo por campanha das espécies de carbono e alcalinidade total. ....	71
<b>Tabela 10</b> - Esgotamento sanitário dos municípios da bacia do rio Piabanha.....	80
<b>Tabela 11</b> - Comparação da $p\text{CO}_2$ e taxas de evasão do $\text{CO}_2$ das cabeceiras de riachos. ....	82
<b>Tabela 12</b> - Integração dos fluxos por classes nas unidades de $\text{mm.m}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ e $\text{Ton.C.dia}^{-1}$ . ..	85
<b>Tabela 13</b> - fluxos horizontais e verticais de carbono na bacia do Rio Piabanha.....	86
<b>Tabela 14</b> - $\text{CO}_2$ equivalente de acordo com as características das classes.....	92
<b>Tabela 15</b> - Vantagens e desvantagens dos métodos utilizados. ....	93

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Objetivo geral .....</b>	<b>17</b>
1.1.1. Objetivos específicos .....	17
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Efeito estufa e mudanças climáticas .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 O dióxido de carbono e metano .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 Compartimentos do ciclo global do carbono.....</b>	<b>21</b>
<b>2.4 Sistema carbonato aquático.....</b>	<b>22</b>
<b>2.5 A variabilidade de fontes e formas do carbono nos rios e riachos .....</b>	<b>24</b>
2.5.1 CO <sub>2</sub> externo e interno .....	26
<b>2.6 Metodologias de medições de pCO<sub>2</sub>, CID E CH<sub>4</sub> em rios .....</b>	<b>26</b>
<b>2.7 Componentes do fluxo de CO<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub> em rios .....</b>	<b>27</b>
2.7.1 Características físico-químicas .....	27
2.7.2 Coeficiente de troca gasosa .....	28
2.7.3 Pressão Parcial de CO <sub>2</sub> nas águas.....	29
2.7.4 Área superficial de rios.....	30
2.8 O metano (CH <sub>4</sub> ) nas águas .....	31
<b>2.9 Contribuição antropogênica para o fluxo de carbono nos rios .....</b>	<b>31</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Área de estudos .....</b>	<b>33</b>
3.1.1 Clima, pluviometria e fluviometria .....	35
3.1.2 Geologia e geomorfologia .....	37
3.1.3 Uso e ocupação do solo .....	37
<b>3.2 Levantamento de dados .....</b>	<b>39</b>
3.2.1 Pontos de amostragens.....	39
3.2.2 Análises laboratoriais .....	41
<b>3.3 Métodos de medições indiretas de pCO<sub>2</sub> E CID a partir de pH/alcalinidade e CID a partir de pCO<sub>2</sub>/alcalinidade.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4 Métodos de medições diretas de pCO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.....</b>	<b>46</b>
3.4.1 Equilibração.....	46
3.4.2 Detecção .....	50
<b>3.5 Cálculo da pCO<sub>2</sub>, CID e CH<sub>4</sub> .....</b>	<b>52</b>
3.5.1 Correção dos métodos .....	53

3.5.2 Testes de interferência do cloreto de mercúrio nas análises da $p\text{CO}_2$ .....	53
<b>3.6 Delimitação e caracterização das sub-bacias .....</b>	<b>54</b>
<b>3.7 Estimativas de precipitação e vazão .....</b>	<b>54</b>
<b>3.8 Superfície dos rios e coeficiente de troca gasosa (k600) .....</b>	<b>55</b>
<b>3.9 Fluxos horizontais e verticais de carbono .....</b>	<b>56</b>
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Comparação metodológica .....</b>	<b>57</b>
4.1.1 Pressão Parcial de $\text{CO}_2$ ( $p\text{CO}_2$ ).....	57
4.1.2 Carbono inorgânico dissolvido - CID.....	60
4.1.3 Metano ( $\text{CH}_4$ ) .....	61
<b>4.2 Dados espaciais por sub-bacias .....</b>	<b>62</b>
4.2.1 Percentual uso do solo .....	62
4.2.2 Distribuição populacional e densidade demográfica .....	63
4.2.3 Precipitação acumulada .....	65
4.2.4 Vazão estimada nas seções de amostragem.....	66
<b>4.3 Distribuição dos parâmetros ao longo dos rios .....</b>	<b>67</b>
4.3.1 Temperatura.....	67
4.3.2 pH .....	68
4.3.3 Condutividade.....	68
4.3.4 Saturação de oxigênio.....	69
4.3.5 Material Particulado em Suspensão (MPS) .....	69
4.3.6 Carbono inorgânico e orgânico.....	71
<b>4.4 Valores de coeficientes de trocas gasosas .....</b>	<b>75</b>
<b>5 DISCUSSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>5.1 Estabelecimento de metodologias para medições de <math>p\text{CO}_2</math>, CID e <math>\text{CH}_4</math> .....</b>	<b>77</b>
5.1.1 Pressão parcial de $\text{CO}_2$ ( $p\text{CO}_2$ ).....	77
5.1.2 Carbono inorgânico dissolvido (CID) .....	78
5.1.3 Metano ( $\text{CH}_4$ ) .....	78
<b>5.2 Fluxos de <math>\text{CO}_2</math> e <math>\text{CH}_4</math> em rios da bacia do Piabanha .....</b>	<b>79</b>
5.2.1 Circulação do carbono na bacia do rio Piabanha.....	79
5.2.2 Integração dos fluxos de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$ .....	81
5.2.3 Comparação entre fluxos verticais e horizontais e potenciais impactos antropogênicos	86
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>7 SÍNTESE E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>96</b>

<b>APÊNDICE .....</b>	<b>110</b>
<b>Apêndice A - Fotos dos pontos amostrais.....</b>	<b>110</b>
<b>Apêndice B - Registros de níveis d'água (cotas) e precipitações nas estações Comari e Paquequer .....</b>	<b>113</b>
<b>Apêndice C - Cálculos para estimativas de vazão nos pontos de amostragem .....</b>	<b>114</b>
<b>Apêndice D - Valores de k600 por ponto e campanha amostral .....</b>	<b>119</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global, causado pelo aumento dos gases de efeito estufa na atmosfera, pode provocar diversas consequências negativas nos ecossistemas terrestres e aquáticos. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o metano (CH<sub>4</sub>) são os dois principais gases de efeito estufa que tiveram suas concentrações aumentadas devido às atividades humanas como queima de combustíveis fósseis, desmatamento, pecuária, agricultura, e lançamento de efluentes domésticos. As concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na atmosfera aumentaram respectivamente de 40% e 150% desde o período pré-industrial (1750) (INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2014). Neste sentido, estudos têm sido realizados visando identificar possíveis fontes e sumidouros de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos continentes e oceanos. Nos continentes, os ecossistemas aquáticos são vistos como ambientes importantes para as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, onde a variabilidade espacial e temporalmente das emissões de gases é extremamente alta (RAYMOND *et al.*, 2013; ABRIL; BORGES, 2019).

Apesar das incertezas, as estimativas globais atuais sugerem que as águas interiores (lagos e rios) emitem uma quantidade de CO<sub>2</sub> quase equivalente ao desmatamento (CIAIS *et al.*, 2008). Além disso, os ecossistemas aquáticos estão sendo profundamente modificados pelas atividades humanas, por meio do uso da água para a agricultura, a construção de barragens e o lançamento de águas residuais urbanas (LE QUERÉ *et al.*, 2016; SAWAKUCHI *et al.*, 2017).

As medições das concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em águas doces, bem como a determinação das emissões de gases para a atmosfera, ainda carecem de algumas melhorias para poder descrever a variabilidade espacial e temporal. Mais especificamente, são necessárias metodologias mais baratas e confiáveis, além de comparações entre métodos. Por exemplo, Abril *et al.* (2015) mostraram que a determinação da pressão parcial de CO<sub>2</sub> ( $p\text{CO}_2$ ), um parâmetro que permite o cálculo dos fluxos de CO<sub>2</sub> de água doce, pode ser bastante superestimada quando calculada a partir do pH e da alcalinidade.

Esses autores sugeriram que, como a maioria dos dados de  $p\text{CO}_2$  disponíveis foram calculados dessa forma, as emissões de CO<sub>2</sub> em águas doces estão superestimadas. Além disso, Borges *et al.* (2019) mostrou que a conservação de amostras com cloreto de mercúrio amplamente utilizado, também pode criar grande viés na determinação de  $p\text{CO}_2$ . Com isso, mais esforços são necessários para estabelecer protocolos de determinação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em

água doce e construir um banco de dados robusto adequado para a integração desses fluxos de gases em escala global.

Além desses problemas analíticos, a integração de fluxos também está sujeita a grandes incertezas uma vez que a amostragem nem sempre é representativa da heterogeneidade espacial e temporal. As áreas tropicais são mal documentadas, embora contribuam potencialmente para a maioria das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> de água doce (RAYMOND *et al.*, 2013; REGNIER *et al.*, 2013; LAUERWALD *et al.*, 2015; BORGES *et al.*, 2015). Além disso, alguns trabalhos recentes evidenciaram que os fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> podem ser extremamente altos em alguns ecossistemas que representam pequenas áreas de superfície (RAYMOND *et al.*, 2013; ROSENRETER *et al.*, 2021). Por exemplo, o menor riacho pode contribuir para uma grande fração das emissões de CO<sub>2</sub> de algumas redes fluviais inteiras (BUTMAN; RAYMOND 2011; DEIRMENDJIAN e ABRIL, 2018). Recentemente, alta emissão inesperada de CO<sub>2</sub> também foi relatada em riachos montanhosos, onde a alta turbulência intensifica o processo físico de troca gasosa (HORGBY *et al.*, 2019). Outro fator de incerteza vem do impacto global da poluição urbana nas emissões de gases do rio. De fato, altos fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foram relatados de rios a jusante de grandes áreas urbanas, sugerindo que a degradação da matéria orgânica doméstica é significativamente aumentada (KIM *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2021; GU *et al.*, 2021).

Este trabalho contribui para o preenchimento de algumas lacunas no conhecimento das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dos rios em diversos aspectos. Em um primeiro momento, avaliamos a robustez dos métodos analíticos para determinação das concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em águas doces, com o objetivo de testar um método barato que pudesse ser implementado simultaneamente em vários pontos de amostragem mobilizando a ciência cidadã. Em segundo momento, estudamos a distribuição de espécies de carbono e fluxos de gás na bacia hidrográfica do rio Piabanha (SE-Brasil), uma bacia montanhosa de drenagem tropical fortemente afetada pela poluição urbana. Esta dupla propriedade torna esta bacia hidrográfica particularmente interessante para estudar o destino do carbono carregado de redes de esgoto em rios, bem como a influência da alta turbulência nos fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para a atmosfera. Esperamos que os fluxos horizontais de emissões de carbono e gás para a atmosfera, bem como a razão entre os dois fluxos, possam ser muito diferentes daqueles relatados globalmente e em outros rios em todo o mundo, como a Amazônia (RICHEY *et al.*, 2002; ABRIL *et al.*, 2014).

## 1.1. Objetivo geral

Avaliar a variabilidade espacial dos fluxos horizontal e vertical de carbono em bacias montanhosas tropicais com influência antrópica.

### 1.1.1. Objetivos específicos

a) Estabelecer e validar uma metodologia para auxiliar na quantificação das concentrações de  $p\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e CID em rios;

b) comparar a metodologia baseada na técnica do equilíbrio com seringas com os métodos existentes para medir  $p\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ;

a) Estabelecer e validar uma metodologia para auxiliar na quantificação das concentrações;

c) comparar métodos existentes para a determinação do carbono inorgânico dissolvido (CID);

d) comparar as distribuições das concentrações das formas de carbono orgânica e inorgânica, gasosa, dissolvida e particulada, ao longo da bacia do Rio Piabanha;

e) quantificar o coeficiente de trocas gasosas em cada ponto de amostragem, assim como a superfície de água do rio para calcular os fluxos verticais de carbono (emissão de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{CH}_4$ )

f) relacionar as distribuições das formas de carbono com a ocupação dos solos, particularmente nas áreas urbanas com falta de saneamento básico;

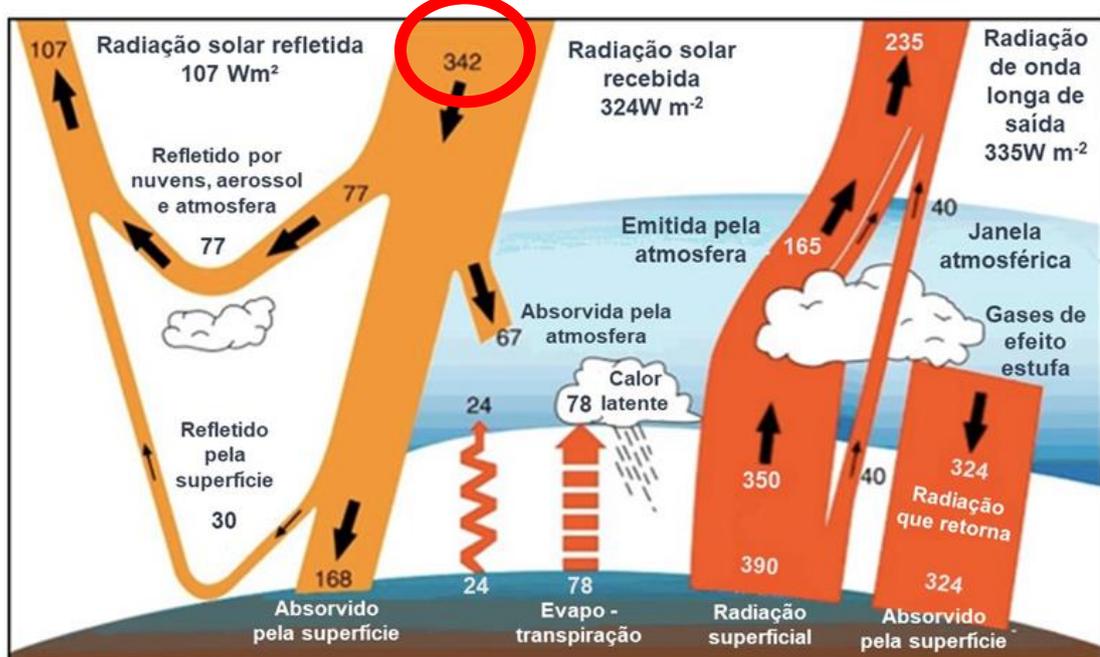
g) descrever as propriedades específicas desse tipo de rios tropicais com perturbação urbana e alta declividade em termos de fluxos horizontais e verticais de carbono.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Efeito estufa e mudanças climáticas

O efeito estufa é um processo natural que mantém a temperatura da Terra amena, tornando-a habitável. Parte da radiação solar entra na atmosfera e chega até a superfície da Terra que é, então, reemitida na forma de radiação infravermelha. Os gases do efeito estufa impedem que a radiação infravermelha (sob a forma de calor) escape do planeta. Dessa radiação solar, a Terra absorve cerca de 70% (25% na atmosfera e 47% na superfície) e 30% é refletida de volta para o espaço (da atmosfera, nuvens, mar e terra). As moléculas de gases, como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , quando confrontadas com a radiação solar incidente, agem como um corpo transparente. No entanto, quando confrontados com a radiação proveniente da Terra, eles agem quase como um corpo negro. Em outras palavras, essas moléculas são muito eficientes em deixar passar o espectro visível da radiação proveniente do Sol, enquanto bloqueia quase completamente a radiação infravermelha emitida da Terra, então não é capaz de passar pela atmosfera (TRENBERTH *et al.*, 2009).

**Figura 1-** Radiação solar e o orçamento global anual médio de energia da Terra (as setas largas indicam o fluxo esquemático de energia em proporção à sua importância)

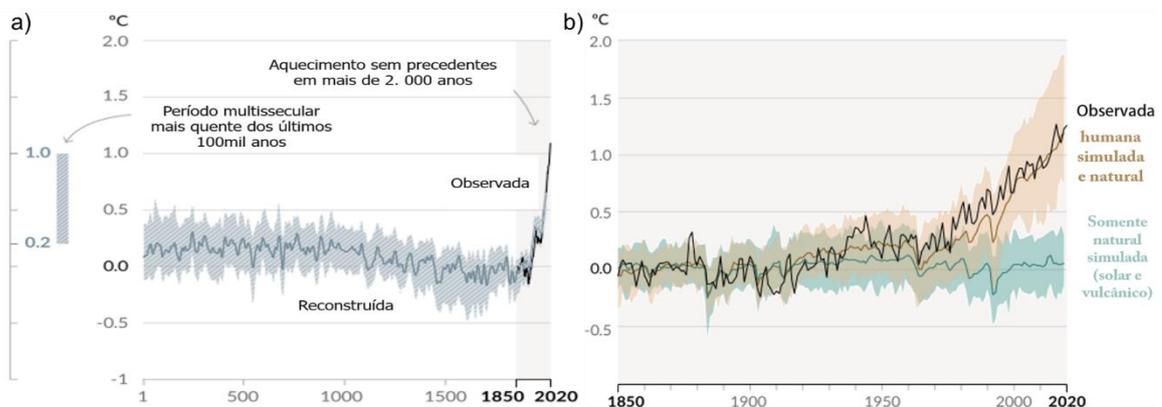


Fonte: TRENBERTH *et al.*, 2009.

Atualmente, o planeta vivencia um acúmulo de gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera, provenientes das atividades antropogênicas, o que nos leva a um cenário de

emergência climática. De fato, a temperatura média do planeta aumentou em  $1,1^{\circ}\text{C}$  no intervalo entre 2011 – 2020 quando comparado com o período pré-industrial (1850 – 1900), sendo que a média da temperatura dos oceanos aumentou  $0,88^{\circ}\text{C}$  e nos continentes  $1,59^{\circ}\text{C}$ . Diante deste cenário, é notável que a influência humana aqueceu o clima a uma taxa sem precedentes nos últimos 2000 anos, como indica a figura 2a (INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2021; NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2021).

**Figura 2 -** a) mudança na temperatura reconstruída (1 – 2000) e observada (1850 – 2020); b) aquecimento global nos últimos 170 anos, considerando causas humana e natural e simulação considerando somente as causas naturais



Fonte: IPCC, 2021.

Os aumentos na temperatura podem ocasionar eventos climáticos extremos, como ondas de calor, secas e chuvas fortes, e serão mais frequentes e severos do que os extremos de frio, que se tornarão menos comuns. Um exemplo deste fenômeno é a chuva nos continentes que, desde 1950, aumenta na maioria das regiões. Porém, reduções no regime de chuvas também estão sendo registrados em algumas regiões (IPCC, 2021).

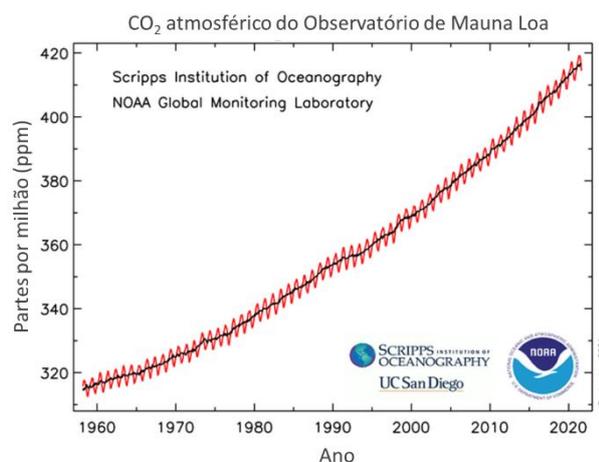
Tratando-se das florestas tropicais, é observada a sensibilidade ao aumento de temperatura, uma vez que estas evoluíram ao longo dos últimos 2000 anos em um clima estável. Conforme aumentam os extremos climáticos e a temperatura, as chances de alterações na diversidade das espécies se tornam cada vez maiores. Apesar dessa alteração ser muito mais lenta do que o aquecimento global, é provável que inicialmente a maioria das florestas tropicais comecem a perder carbono para a atmosfera. Tal fato é indicado em vários modelos que utilizam satélite de parâmetros meteorológicos e também medidas *in situ* (IPCC, 2021).

## 2.2 O dióxido de carbono e metano

O clima, a biosfera e o ciclo do carbono estão inter-relacionados de várias maneiras (DRESSLER, 2012; FARMER; COOK, 2013; FLETCHER, 2013). As atividades antropogênicas contribuíram para o aumento dos níveis atmosféricos de gases como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). O  $\text{CO}_2$  é o principal gás do efeito estufa e contribui com aproximadamente 64% do aquecimento do sistema climático, enquanto o  $\text{CH}_4$  é o segundo gás relevante, respondendo por aproximadamente 20%, considerando as forçantes radiativas de ambos os gases (IPCC, 2013).

O dióxido de carbono é proveniente da queima de combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo, gás natural, turfa), queimadas e desmatamentos. Os níveis de dióxido de carbono, segundo medições do observatório de *Mauna Loa*, atingiram, em setembro de 2021, 414 ppm na atmosfera (NOAA, 2021).

**Figura 3** - Tendências do dióxido de carbono na atmosfera

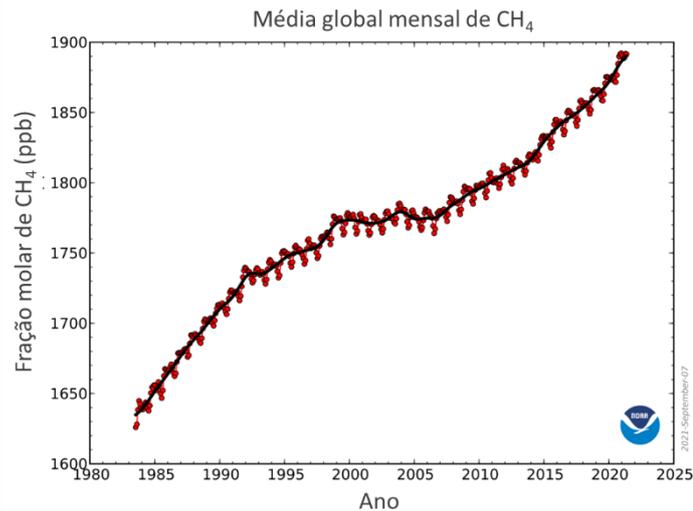


Fonte: NOAA, 2021.

Já o metano pode ser gerado a partir da decomposição da matéria orgânica em processos anaeróbicos (CASPER, 2010). Ele pode ser de origem biogênica (pântanos, lagos, agricultura e pecuárias, resíduos/aterros, solos de áreas úmidas, e *permafrost*), termogênica (uso de combustível fóssil e infiltrações naturais), pirogênica (queima de biomassa e biocombustível) ou mistas (hidratos, geológicas) (SAUNOIS *et al.*, 2016). Desde 1750, o  $\text{CH}_4$  dobrou sua concentração na atmosfera e prevê-se que dobre novamente em 2050, já tendo contribuído com até 0,5 °C de aquecimento desde os tempos pré-industriais (NATURE, 2021). Segundo o observatório de *Mauna Loa*, atualmente a concentração de  $\text{CH}_4$  atmosférico está por volta de 1,891 ppb (NOAA, 2021). O aumento substancial a curto prazo pode estar relacionado mais com as fontes contemporâneas (uso de combustíveis fósseis e atividade agrícola) do que

fontes de metano antigas (*permafrost* e hidratos de metano) que, apesar de serem vulneráveis às mudanças climáticas, tendem a ser fontes de emissão para a atmosfera a longo prazo (DEAN, 2020). Desse modo, segundo o relatório do IPCC (2021), é preciso reduzir o CO<sub>2</sub> em 7% ao ano até 2050 e reduzir as emissões de metano em 70%.

**Figura 4 - Tendências do metano na atmosfera**



Fonte: NOAA, 2021.

### 2.3 Compartimentos do ciclo global do carbono

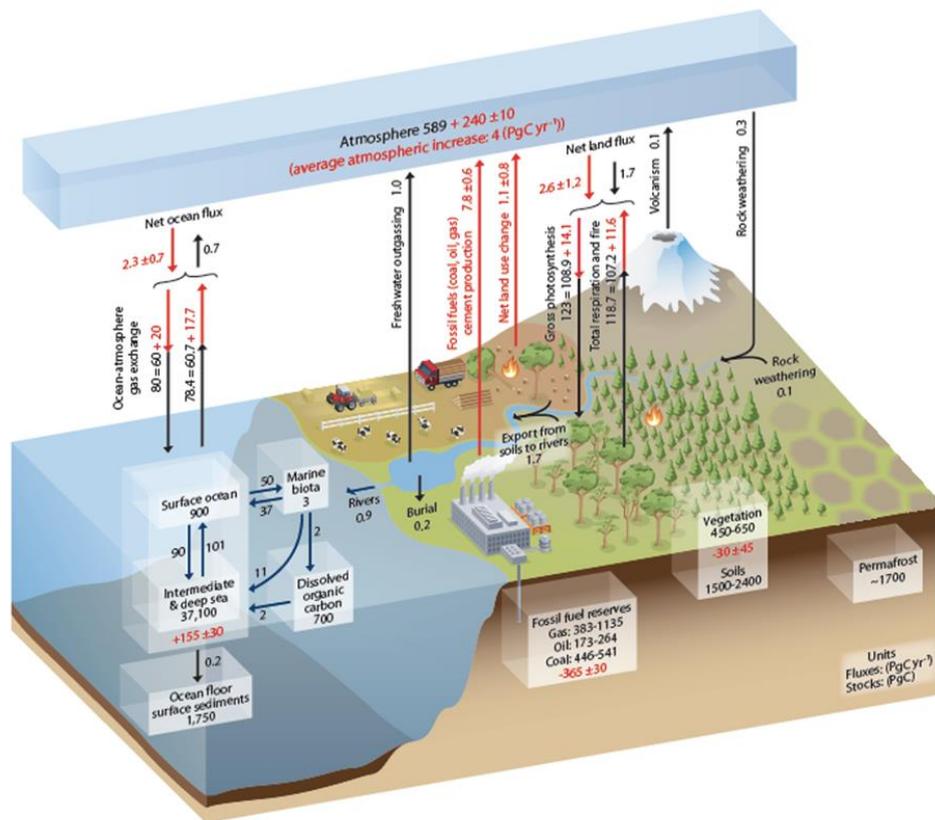
O carbono é um elemento utilizado pelos organismos fotossintetizantes e heterotróficos e, portanto, é considerado fundamental no ciclo biogeoquímico das águas naturais (TUNDISI, 2008). Na Terra, o C circula em diferentes reservatórios, o que denominamos de Ciclo do Carbono, que possui ciclo de período mais lento e um período mais rápido. No ciclo lento, o carbono leva entre 100 e 200 milhões de anos para se mover entre rochas, solo, oceano e atmosfera. E, atualmente, os seres humanos emitem, por ano, 100 a 300 vezes mais de dióxido de carbono a partir da queima de combustíveis fósseis (formado por processos geológicos lentos) do que os vulcões (NASA EARTH OBSERVATORY, 2019). Já o ciclo rápido do carbono (escala de tempo de décadas até séculos) envolve a atmosfera, os oceanos, a vegetação, os solos e as águas doces, o que torna este ciclo mais vulnerável às ações antropogênicas (IPCC, 2014). As emissões de CO<sub>2</sub> por córregos e rios representam uma quantidade de carbono equivalente ao desmatamento e incêndios florestais, como pode ser visto na **figura 5** (IPCC, 2013).

Segundo Trabalka (1985), os principais reservatórios de carbono são a atmosfera, com  $0,72 \times 10^{18}$  g C, os oceanos (que incluem carbono inorgânico dissolvido, biota marinha viva e

não viva) com  $3,86 \times 10^{19}$  g C, a biosfera terrestre (na qual são geralmente agrupados ecossistemas de água doce e material orgânico não vivo, como o carbono do solo com  $1,70 \times 10^{18}$  g C, os sedimentos oceânicos com  $\sim 10^{23}$  g C), as rochas carbonáticas com  $\sim 10^{24}$  g C e os combustíveis fósseis com certa de  $3,7 \times 10^{18}$  g C (REICHLÉ, 2020).

As trocas naturais de carbono entre o ciclo rápido e o ciclo lento do carbono são de aproximadamente  $<0,3 \times 10^{15}$  g C.ano<sup>-1</sup>. As mudanças no uso do solo, bem como a utilização de combustíveis fósseis, resultam na transferência de uma quantidade significativa de carbono fóssil, do domínio lento, para o domínio rápido. Esse fato leva uma inédita experiência humana: uma perturbação induzida no ciclo do carbono (IPCC, 2013).

**Figura 5** - Balanço global de CO<sub>2</sub>. Os dados representam valores médios anuais. As setas representam a direção dos fluxos, e os números representam os fluxos em PgC ano<sup>-1</sup> e os estoques em PgC



Fonte: IPCC, 2013.

## 2.4 Sistema carbonato aquático

O sistema de carbonato baseia-se na capacidade dos carbonatos solúveis de reagir com a água para formar bicarbonato e liberar CO<sub>2</sub>, como também reverter para carbonato conforme a disponibilidade de H<sup>+</sup>. As espécies químicas constituintes do sistema carbonato são: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

A ordem das reações ocorre da seguinte maneira: dissolução do CO<sub>2</sub> (**equação 1**), hidratação do CO<sub>2</sub> (**equação 2**), dissociação do ácido carbônico em bicarbonato (**equação 3**) e a dissociação do bicarbonato em carbonato (**equação 4**) (DOODS et al., 2002):



Devido a alta solubilidade do CO<sub>2</sub> dissolvido (CO<sub>2(aq)</sub>) em água e sua rápida conversão em ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), definiu-se o CO<sub>2</sub>\* (= CO<sub>2(aq)</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que se dissocia em íons bicarbonatos e carbonatos, dependendo da capacidade tampão e do pH com as seguintes constantes (**equações 5, 6 e 7**):



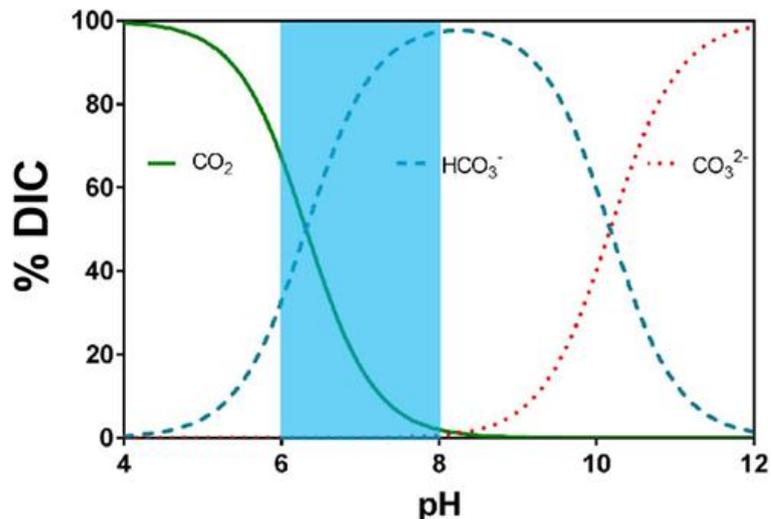
A **equação 5** se refere ao equilíbrio de solubilidade do dióxido de carbono na interface água-atmosfera e obedece a Lei de Henry. As **equações 6 e 7** se referem às reações de dissociação consecutivas do dióxido de carbono na água. As constantes de equilíbrio das equações são em funções da temperatura, pressão e salinidade (MILLERO, 2007).

Mas a concentração de cada uma das espécies químicas de carbono inorgânico em um sistema aberto, em uma solução, é influenciada pelo pH, pressão parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) e pela temperatura. E isto se refletirá em uma produção ou consumo de CO<sub>2</sub> no ambiente aquático (COLE; PRAIRIE, 2009), levando a uma maior dinâmica do sistema carbonato.

Em águas alcalinas, o CO<sub>2</sub> reage com a molécula de água e, em seguida, produz ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que perde íons de H<sup>+</sup> formando as bases carbonatadas de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Águas alcalinas podem ser observadas em ambientes marinhos, estuarinos (COTOVICZ *et al.*, 2016) e terrestres (KOSCHORRECK *et al.*, 2020). Nesses ambientes, as bases carbonatadas podem representar 96,5% do estoque de carbono inorgânico dissolvido (STUMM; MORGAN, 1996).

Considerando essa dinâmica, o carbono inorgânico dissolvido (CID) em sistemas fluviais apresenta, como forma predominante, o íon de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), seguido de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), devido o pH dessas águas apresentarem uma variação entre 6 e 8. Em águas com valores baixos de pH, a forma do CID predominante é o  $\text{CO}_2$  (STUMM; MORGAN, 1981) e o cálculo das concentrações molares de CID pode ser feito por métodos indiretos como diretos, com as amostras previamente acidificadas (**figura 6**).

**Figura 6** - Gráfico de Bjerrum indicando as proporções relativas das concentrações de espécies de CID (%) variando em função do pH. Faixa azul: formas predominantes nos sistemas fluviais



Em águas alcalinas (rios com bacia de drenagem carbonática), grande parte do  $\text{CO}_2$ , introduzido na água por diferentes fontes, se dissocia em formas iônicas, levando assim ao tamponamento da água. Como resultado disto, em rios de alcalinidade alta a evasão do  $\text{CO}_2$  na interface água-ar é mais lenta do que a evasão do oxigênio (um gás que não se dissocia em formas iônicas). Por outro lado, em rios com águas ácidas e pouco tamponadas, o  $\text{CO}_2$  fica em grande parte na forma dissolvida e com maior capacidade de evasão de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera, semelhante à velocidade do oxigênio (STETS *et al.*, 2017).

## 2.5 A variabilidade de fontes e formas do carbono nos rios e riachos

As águas interiores (rios, córregos, lagos e reservatórios) desempenham um papel importante no ciclo do carbono, recebendo, processando, emitindo e armazenando carbono terrestre (COLE *et al.*, 2007), que é transportado pelos rios como carbono orgânico e carbono inorgânico dissolvido (WETZEL, 2001).

O carbono orgânico total (COT) pode ser dissolvido (COD) e particulado (COP), provenientes de fontes autóctones e/ou alóctones (ESTEVEZ, 1998; DODDS, 2002). O COD

pode ser originário da exsudação de produtores primários lixiviado do solo e da degradação parcial do carbono orgânico particulado (WETZEL, 2001). O COP pode vir dos constituintes da vegetação terrestre (plantas lenhosas e membranáceas), do próprio meio aquático (macrófitas, fitoplâncton e animais) ou até transportados por drenagem de água ou movimentos de ar para dentro dos rios.

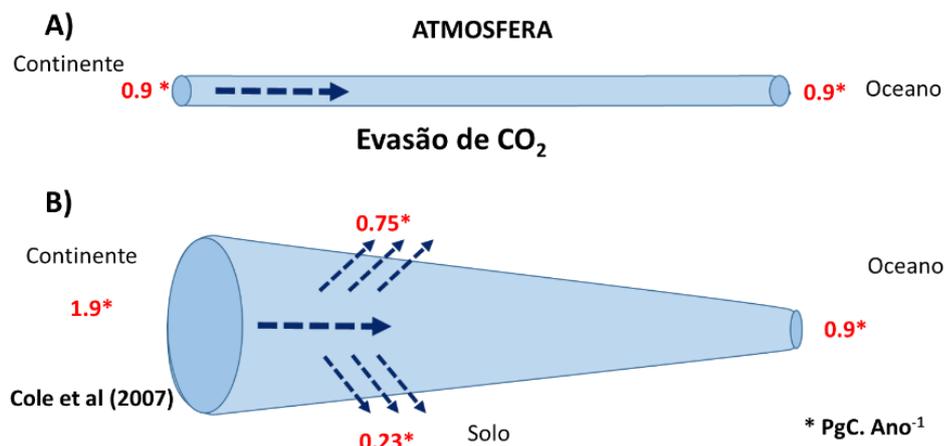
O carbono inorgânico dissolvido (CID) e o  $\text{CO}_2$  podem ser provenientes do intemperismo de rochas carbonáticas e silicáticas (que produz alcalinidade), como também da degradação de todas as formas de carbono orgânico, que levam a supersaturação do  $\text{CO}_2$  nos rios (TELMER; VEIZER, 1999). Estima-se que o total de carbono transportado pelos rios consiste, na escala global, em 18% de COP, 37% de COD do solo e 45% de CID (MEYBECK, 1993).

Até os anos 2000, os rios eram considerados pela comunidade científica como tubos unidirecionais e passivos (**figura 7a**). Atualmente, são vistos como sistemas ativos e complexos que transportam  $0,9 \text{ Pg C ano}^{-1}$  de carbono orgânico e inorgânico para o oceano (**figura 7b**) e, também,  $0,8 \text{ Pg C ano}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  para atmosfera (COLE *et al.*, 2007).

Outros autores como Raymond *et al.* (2013) obtiveram uma taxa de evasão do  $\text{CO}_2$  maior, onde as emissões de carbono das águas continentais para a atmosfera são de  $2,1 \text{ PgC.ano}^{-1}$  e a taxa de evasão dos rios e córregos é de  $1,8 \text{ PgC.ano}^{-1}$ . Lauerwald *et al.* (2015) já consideram que os rios e riachos emitem  $0,65 \text{ PgC.ano}^{-1}$ . Valor este não muito maior que Aufdenkampe *et al.* (2011) encontraram para rios na Amazônia, que foi de  $0,56 \text{ PgC.ano}^{-1}$ .

A grande divergência das estimativas globais de emissão de  $\text{CO}_2$  nesses estudos provavelmente reflete a baixa cobertura de dados na região tropical do planeta, que é responsável por quase 80% da emissão global (ABRIL; BORGES, 2019).

**Figura 7** - Evolução do tubo ativo proposto inicialmente por Cole *et al.* (2007). Os valores representam os orçamentos de carbono das águas interiores



Fonte: COLE *et al.*, 2007.

### 2.5.1 CO<sub>2</sub> externo e interno

A produtividade primária líquida (PPL) pode ser utilizada em rios e riachos para fazer um balanço entre a produção de CO<sub>2</sub> interno (dentro do rio - via mineralização do carbono orgânico terrestre) e o CO<sub>2</sub> externo, vindo de outras fontes laterais como lixiviação do solo e esgoto (HOTCHKISS *et al.*, 2015). Grande parte das variações observadas nas emissões de CO<sub>2</sub> nos rios e córregos é relativo às diferenças nos aportes externos e internos de C ao longo do rio. Os fatores que influenciam nessa variação são: morfologia da área, uso do solo, o clima, os processos ecossistêmicos terrestres, a conectividade da água com a terra e a produção de CO<sub>2</sub> interno.

Os aportes de CO<sub>2</sub> externo (provenientes da respiração do solo que entra nos rios pelas águas subterrâneas) podem contribuir com até 87% da evasão total de CO<sub>2</sub> em riachos (rios de primeira ordem). Em rios grandes, a contribuição da água subterrânea é cerca de 60%, pois a produção de CO<sub>2</sub> interno tem maior impacto na evasão do CO<sub>2</sub> do que em rios menores (HOTCHKISS *et al.*, 2015). As águas subterrâneas exercem uma maior contribuição de CO<sub>2</sub> externo em rios de 1ª e 2ª ordens (rios menores), uma vez que a rápida degaseificação do CO<sub>2</sub> faz com que o gás escape para a atmosfera antes de atingir os rios de ordens maiores (DERMENRDJIAN; ABRIL, 2018).

Já em rios Amazônicos, com conectividade de zonas alagadas, os aportes de CO<sub>2</sub> externo vêm do transporte lateral em locais com altas taxas de degradação da matéria orgânica terrestre. Além do CO<sub>2</sub> externo, o material orgânico, que é degradado dentro do rio, gera uma respiração na coluna d'água, contribuindo somente com ~20% das emissões do rio (ABRIL *et al.*, 2014; ABRIL ;BORGES, 2019).

## 2.6 Metodologias de medições de pCO<sub>2</sub>, CID E CH<sub>4</sub> em rios

Para entender a dinâmica desses gases, diversos métodos podem ser aplicados. Porém, há poucos estudos de comparação metodológica e os possíveis impactos sobre os resultados obtidos (ABRIL *et al.*, 2015; BORGES *et al.*, 2019; KOSCHORRECK *et al.*, 2020). No caso da pressão parcial de dióxido de carbono (pCO<sub>2</sub>), a medição pode ser através de métodos indiretos e diretos. O método indireto é baseado no cálculo de no mínimo dois parâmetros do sistema carbonato: pH, alcalinidade, CID, pCO<sub>2</sub>. Na maioria dos casos, o cálculo da pCO<sub>2</sub> é feito com pH e alcalinidade. Mas, em águas doces, ricas em matéria orgânica, essa forma de medição pode levar a uma superestimação no cálculo da pCO<sub>2</sub> (ABRIL *et al.*, 2015).

Há, também, análises feitas através de métodos diretos, que utilizam a técnica do *headspace* de diversas maneiras para se estudar gases dissolvidos em líquidos (FRANKIGNOULLE *et al.*, 2001). O *headspace* é baseado no princípio de que uma amostra líquida e um volume de gás são equilibrados em um sistema fechado e, para chegar a um equilíbrio, o tempo de equalização deve ser de três a cinco minutos. O *headspace* é amplamente adotado pela sua simplicidade, confiabilidade e adaptabilidade nas amostragens (KAMPBEL *et al.*, 1989). Feito o *headspace* e a equalização completa, o gás contido na fase gasosa é analisado por um sistema de detecção específico (cromatografia gasosa ou espectroscopia de infravermelho).

O cálculo da concentração do gás é feito aplicando a Lei de Henry, que considera a solubilidade dos gases dissolvidos na água. Porém, o CO<sub>2</sub> é um gás reativo no meio aquoso e está em equilíbrio químico com outras espécies de carbono inorgânico, que em conjunto formam o carbono inorgânico dissolvido (CID).

Diferente do CO<sub>2</sub>, o metano não se dissocia em íons. Este composto orgânico é o mais simples entre os alcanos e sua concentração é determinada somente com a utilização de métodos diretos de detecção.

## 2.7 Componentes do fluxo de CO<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub> em rios

### 2.7.1 Características físico-químicas

Os processos físicos que atuam no mecanismo de troca na interface água-atmosfera são a difusão molecular e a força turbulenta. A turbulência gera um aumento da espessura da camada difusiva, onde as forças turbulentas não exercem um papel fundamental devido ao aumento da viscosidade da água e, então, um outro fator chamado de difusão molecular passa a ser a forçante dominante (LISS; SLATER, 1974; BADE, 2009). A direção e a dimensão dos fluxos de CO<sub>2</sub> são proporcionais à diferença da concentração do gás entre a água e o ar. A Lei de Fick é usada para descrever o fluxo gasoso através da interface, podendo ser estabelecido pela seguinte fórmula:

$$F = k (C_{\text{água}} - C_{\text{equi.}}) \cdot S \quad \text{Eq (8)}$$

$$\text{CO}_2 \text{ evasão} = F \cdot S = k (C_{\text{água}} - C_{\text{equilíbrio}}) \cdot S \quad \text{Eq (9)}$$

Onde F (mol.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) é o fluxo do gás na interface água-atmosfera, k é o coeficiente de troca gasosa (cm.h<sup>-1</sup>) e C<sub>água</sub> - C<sub>equilíbrio</sub> é a diferença entre a concentração do gás dissolvido na

água e a concentração do gás na água em equilíbrio com a atmosfera ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).  $S$  ( $\text{m}^2$ ) é a superfície global dos rios e o  $\text{CO}_{2\text{evasão}}$  ( $\text{PgC.ano}^{-1}$ ) é o quanto de  $\text{CO}_2$  vai para a atmosfera.

Gases levemente solúveis (com coeficiente de solubilidade menor que  $10 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ), como o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{O}_2$ , têm a passagem através da interface água-atmosfera determinada pela resistência que a camada limite na fase aquosa gera no gás (LISS; SLATER, 1974). É importante ressaltar que a solubilidade de um gás varia com a temperatura da água, o que pode ser expresso para gases como o  $\text{CO}_2$  da seguinte maneira:

$$F = k (C_{\text{água}} - K_s \cdot P_a) \quad \text{Eq (10)}$$

Onde  $K_s$  é o coeficiente de solubilidade do gás ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ) dependente da temperatura da água e  $P_a$  (atm) pressão parcial do gás (BADE, 2009).

Os fluxos na interface água-ar tendem a entrarem em equilíbrio nas águas superficiais do planeta. Com isso, quando o  $\text{CO}_2$  atmosférico reage com a água, esta passa a ser parte do sistema carbonato que, de acordo com o pH do meio, ocorre variação da concentração das diferentes espécies carbonáticas.

### 2.7.2 Coeficiente de troca gasosa

O coeficiente de troca dos gases pode ser normalizado através do número de Schmidt, que consiste na razão entre a viscosidade do líquido e a constante de difusão do gás a uma determinada temperatura e salinidade. O número de Schmidt correspondente a água doce, com temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , e é igual a 600 (RAYMOND; COLE, 2001; BADE, 2009).

A turbulência que influencia o coeficiente de troca pode ser gerada por várias forças, como a fricção do vento na superfície da água, a fricção da corrente no fundo do rio ou riacho, a queda de chuva na superfície da água e outros fatores físicos. No caso de rios ou estuários largos, o vento exerce uma influência significativa no valor de  $k$ , junto com a corrente (ZAPPA *et al.*, 2007; ABRIL *et al.*, 2009). No entanto, em rios pequenos de ordem 1 e 2, o efeito do vento é negligenciável e o coeficiente de troca é maior devido à intensidade da fricção da água no fundo e à velocidade da água (BUTMAN; RAYMOND, 2011; RAYMOND *et al.*, 2012).

Outro fator de influência é a profundidade que, quanto mais raso o rio, maior o atrito do fundo com o leito do rio e maior o valor do  $k$  (RAYMOND *et al.*, 2012). Já em relação à inclinação, quanto mais inclinado o rio, maior o valor de  $k$ . A presença de cascatas em rios é o fator responsável pela grande variabilidade no coeficiente de troca (LEIBOWITZ *et al.*, 2017), assim como o aumento da velocidade da água que contribui para um  $k$  maior.

As estimativas de evasão do CO<sub>2</sub> em rios requerem estimativas do coeficiente de troca (*k*) para a atmosfera (ZAPPA *et al.*, 2007; RAYMOND *et al.*, 2012; DEIRMENDJIAN; ABRIL, 2018). Para isso, é necessário medir simultaneamente o fluxo de CO<sub>2</sub> e a concentração de CO<sub>2</sub> na água e na atmosfera. As metodologias existentes para a estimação do *k* são: o uso de traçadores voláteis como propano ou SF<sub>6</sub> (RICHEY *et al.*, 2002; RAYMOND *et al.*, 2012), câmaras flutuantes (RAYMOND *et al.*, 2001; RICHEY *et al.*, 2002; ABRIL *et al.*; 2009; PODGRAJSEK, *et al.*, 2014a) e métodos de Eddy covariância (PILEGAARD *et al.*, 2001).

Em rios com grandes variações sazonais e espaciais (submetidos aos pulsos de inundação) (JUNK *et al.*, 2010), como riachos e várzeas, a técnica com câmaras flutuantes, que medem diretamente o *k*, são as mais utilizadas. Por conta das variações do ambiente, a não medição *in situ* do *k* pode levar a valores imprecisos do coeficiente de troca (BADE, 2009).

Em contraste aos rios de características de planícies, riachos em ecossistemas tropicais de altitude podem ser fontes significativas de gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) para a atmosfera a partir da mineralização do carbono (HORGBY *et al.* 2019; WHITMORE *et al.*, 2021). E medições de fluxos verticais nesses ambientes demandam métodos que consideram características hidráulicas e geomorfológicas, como a declividade, no cálculo da velocidade de troca do gás (*k*<sub>600</sub>) (ULSETH *et al.*, 2019). A relação das trocas gasosas com a energia de dissipação em riachos íngremes sugere que a velocidade de transferência do gás em correntes de água de alta energia estão entre as mais altas relatadas na literatura (ULSETH *et al.*, 2019).

### 2.7.3 Pressão Parcial de CO<sub>2</sub> nas águas

A pressão parcial do CO<sub>2</sub> no ar, em equilíbrio com uma amostra de água, é a medida do grau de saturação da amostra com o CO<sub>2</sub> gasoso (DICKSON, 2010). A relação de equilíbrio do CO<sub>2</sub> entre a fase líquida e gasosa obedece a Lei de Henry, onde a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima da fase líquida:

$$[C] = K.P \quad \text{Eq (11)}$$

Onde [C] é a concentração do gás dissolvido na fase líquida (mol.L<sup>-1</sup>); P é a pressão parcial do gás na fase gasosa (atm); e K é a constante da Lei de Henry (atm<sup>-1</sup>.mol.L<sup>-1</sup>).

A *p*CO<sub>2</sub> apresenta forte relação com a temperatura (WEISS, 1974) e a constante (K) de Henry, e ela pode ser calculada pela relação da concentração de CO<sub>2</sub> na água e a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na atmosfera:

$$K_H(T) = \frac{[CO_2^*]}{pCO_2} \quad \text{Eq (12)}$$

Onde  $K_H(T)$  é a constante da Lei de Henry, em  $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ,  $[CO_2^*]$  é a concentração de  $CO_2^*$  na fase aquosa em  $\text{mol}^{-1}$  e  $pCO_2$  é a pressão parcial de  $CO_2$  na fase gasosa, em atm. Como acontece para qualquer gás,  $K_H(T)$  diminui com a temperatura, ou seja, a solubilidade do gás no líquido decresce com o aumento da temperatura (WEISS, 1974). O método direto baseia-se na técnica que utiliza um equilibrador com auxílio de um detector de infravermelho (*Li Cor*) (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001), gerando dados *in situ* em tempo real. Uma outra metodologia direta é a técnica de equilíbrio com seringas (*Headspace*) da água do rio com um volume de gás, que são analisadas posteriormente por cromatografia gasosa (ABRIL *et al.*, 2015).

O cálculo da  $pCO_2$  pode ser feito a partir de dois parâmetros: pH, alcalinidade,  $pCO_2$  e carbono inorgânico dissolvido (RICHEY *et al.*, 1990; ABRIL *et al.*, 2000; MAYORGA, *et al.*, 2005). A grande questão para essa metodologia em rios é que, em águas ácidas ( $\text{pH} < 7$ ), essas medições indiretas podem gerar erros em virtude de uma superestimação de até 300% dos valores de  $pCO_2$ . Cálculos da  $pCO_2$  em águas com pH baixo foram superestimados. Essa superestimação acontece devido ao fato dessas águas serem pouco tamponadas e com alcalinidade orgânica elevada (ABRIL *et al.*, 2015).

Por fim, a  $pCO_2$  é regulada por fatores complexos, tais como as características da bacia (topografia, elevação e composição das rochas), a vazão (NEAL *et al.*, 1998; LIU; RAYMOND, 2018) e a turbulência da água. Além disso, é influenciada por processos e trocas que ocorrem nas rochas, solo e no rio (ABRIL *et al.*, 2000), bem como a densidade populacional da área de drenagem (WANG *et al.*, 2017).

#### 2.7.4 Área superficial de rios

Além dos fatores já citados, para fazer um balanço da emissão de  $CO_2$  nos rios de uma bacia hidrográfica, os valores dos fluxos de  $CO_2$  obtidos discretamente são geralmente extrapolados para a área superficial do rio (RASERA, 2005). Para este cálculo, é comum utilizar a teoria da geometria hidráulica de um rio, que pode ser determinada de duas formas: com medidas de comprimento do curso d'água, usando sistemas de informações geográficas (SIGs) sentido à jusante do rio, ou determinada a partir de seções transversais (ou estações de medições) com dados de largura, profundidade e velocidade com variação da vazão (FERGUSON, 1986).

Evidências apontam que, com o aumento da vazão, a velocidade e a profundidade se amplificam mais rapidamente do que a largura das seções transversais. Também há a evidência de que a variação da largura nos canais com leito rochoso é semelhante àquela com leito de rios do tipo aluviais (GRISON; KOBIYAMA, 2011).

As áreas dos rios e riachos certamente desempenham um maior papel no controle dos fluxos de CO<sub>2</sub>, mas ainda possuem dados incertos, por conta da grande variabilidade das superfícies turbulentas. Isso faz com que os riachos sejam vistos como *hotspots* naturais de intercâmbios biogeoquímicos da água com a atmosfera (LEHNER; DÖLL, 2004; ALLEN; PAVELSKY, 2018).

## **2.8 O metano (CH<sub>4</sub>) nas águas**

O metano (CH<sub>4</sub>) é o segundo gás de efeito estufa mais importante (depois do CO<sub>2</sub>). Sua concentração volumétrica atual na atmosfera é 200 vezes menor que a do CO<sub>2</sub>. No entanto, o potencial de alerta de um grama de CH<sub>4</sub> para um período de referência de 100 anos é 34 vezes maior que uma grama de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2021). Ou seja, a emissão de um mol de CH<sub>4</sub> é considerada equivalente à emissão de 10 mols de CO<sub>2</sub>, o que torna o ciclo do metano um importante regulador do clima global. Em escala global, metade das emissões de CH<sub>4</sub> vem de ecossistemas aquáticos, incluindo rios, lagos, pântanos naturais e artificiais (ROSENTRETER *et al.*, 2021). Em sistemas aquáticos, o CH<sub>4</sub> é produzido pela degradação microbiana da matéria orgânica em sedimentos anóxicos. Em seguida, é parcialmente consumido pela oxidação microbiana e parcialmente emitido para a atmosfera (CONRAD, 1989). As emissões de CH<sub>4</sub> podem ocorrer por meio de três vias distintas: difusão (igual ao CO<sub>2</sub>), ebulição e transporte através de plantas aquáticas com raízes flutuantes ou emergentes (CONRAD, 1989; BORGES; ABRIL, 2012; GRASSET *et al.*, 2016). As emissões de CH<sub>4</sub> por área de superfície da água são, em geral, muito mais altas em sistemas rasos e lênticos do que em sistemas lóticos. Em rios e riachos, a difusão provavelmente predomina, embora fluxos ebulitivos tenham sido relatados no canal principal profundo e nos afluentes do Rio Amazonas (SAWAKUSHI *et al.*, 2014).

## **2.9 Contribuição antropogênica para o fluxo de carbono nos rios**

A intensificação das pressões antropogênicas (como o barramento dos rios, o desmatamento, a pressão demográfica, o aporte de esgotos e) nos sistemas aquáticos e mudança no uso do solo na bacia de drenagem podem alterar significativamente os fluxos de carbono, como evidenciado nos rios asiáticos (PARK *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2021). Estudos na bacia

do rio Han (Coréia do Sul), onde há um sistema de barragens em cascatas, apontam uma série de mudanças nos processos metabólicos (autotrofia e heterotrofia) que levam a maiores emissões de gases do efeito estufa (JIN *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2018).

Rios localizados em áreas metropolitanas com alta densidade demográfica transportam altas cargas de esgoto, o que contribui para níveis mais altos de carbono orgânico e pressão parcial de CO<sub>2</sub> ( $p\text{CO}_2$ ). A matéria orgânica consome o oxigênio dissolvido na coluna d'água, produzindo, assim, CO<sub>2</sub> *in situ*. Em razão das altas taxas de mineralização do CO<sub>2</sub>, as águas de esgoto são supersaturadas (LAUERWALD *et al.*, 2015; PARK *et al.*, 2018). Além desses fatores, o desmatamento é outro agente que pode contribuir para o aumento da mineralização do CO<sub>2</sub> nos rios, pois favorece a erosão do solo, fornecendo mais carbono orgânico particulado (PARK *et al.*, 2018).

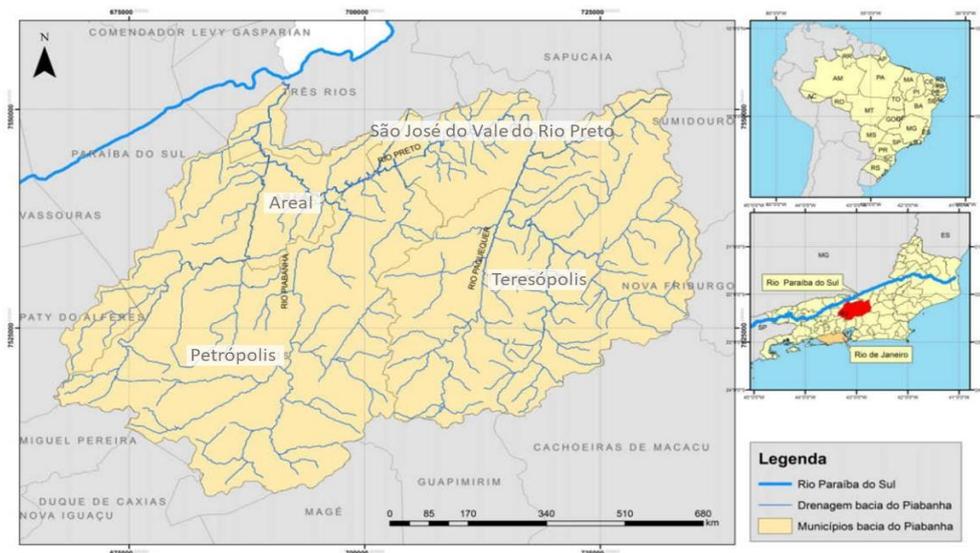
As alterações dos aportes de carbono orgânico e CO<sub>2</sub> dissolvido geram mudanças no balanço entre autotrofia e heterotrofia nos sistemas fluviais, cada vez mais modificados pelo homem. Diante disso, há uma demanda nos estudos de rios impactados por atividades humanas para identificar e quantificar os principais fatores que influenciam na evasão de carbono para a atmosfera (MARESCAUX *et al.*, 2018; MARESCAUX *et al.*, 2020).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Área de estudos

A bacia do rio Piabanha está localizada na região serrana do Estado do Rio de Janeiro (SE-Brasil; **figura 8**). Esta é uma das bacias contribuintes do médio inferior do rio Paraíba do Sul, que está inserida em uma das mais desenvolvidas áreas industriais do país (ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DAS ÁGUAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL, 2015). Possui uma área de drenagem de 2.065 km<sup>2</sup> e mais de 535.000 habitantes, abrangendo principalmente quatro municípios: Areal, Petrópolis, Teresópolis e São José do Vale do Rio Preto (AGEVAP, 2006).

**Figura 8** - Localização da bacia do rio Piabanha



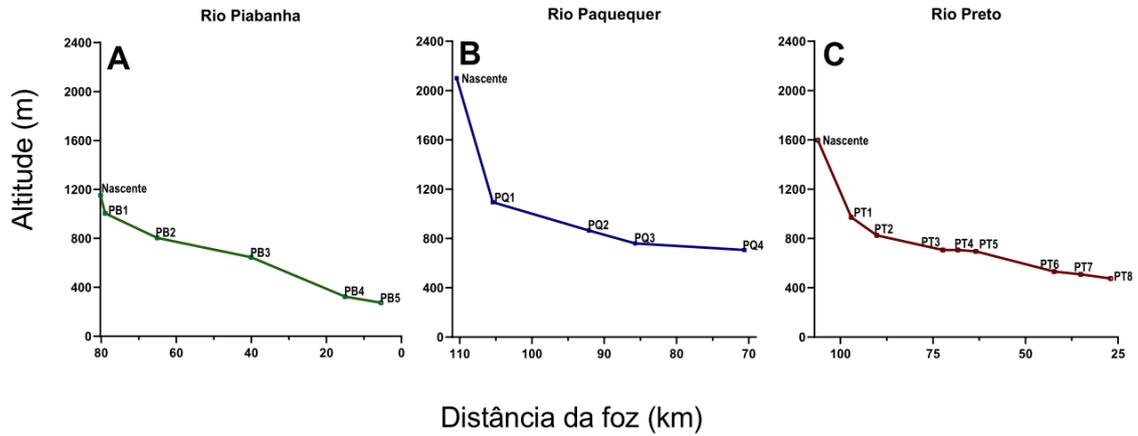
Fonte: COSTA, 2017.

O rio Piabanha tem 80 km de extensão, nasce na Serra do Mar, mais precisamente na Pedra do Retiro, na cidade de Petrópolis, e cruza os municípios de Petrópolis, Areal e Três Rios onde está situada a foz. Seu principal contribuinte é o rio Preto, com 54 km de extensão, que desemboca na sua margem direita, drenando uma área de 1.053 km<sup>2</sup> (AGEVAP, 2006). O rio Preto, por sua vez, tem o rio Paquequer como principal afluente e este possui 37 km de extensão (CBH-Piabanha, 2019).

A região possui amplitude topográfica entre 230 a 2100m, com predomínio de altas declividades nas regiões das cabeceiras dos rios (**figura 9**). O curso do rio foi traçado obedecendo as curvas do leito do rio para obter uma melhor precisão dos dados. As maiores diferenças altimétricas dos canais (declividade – m/m) estão localizadas nascentes dos rios. O

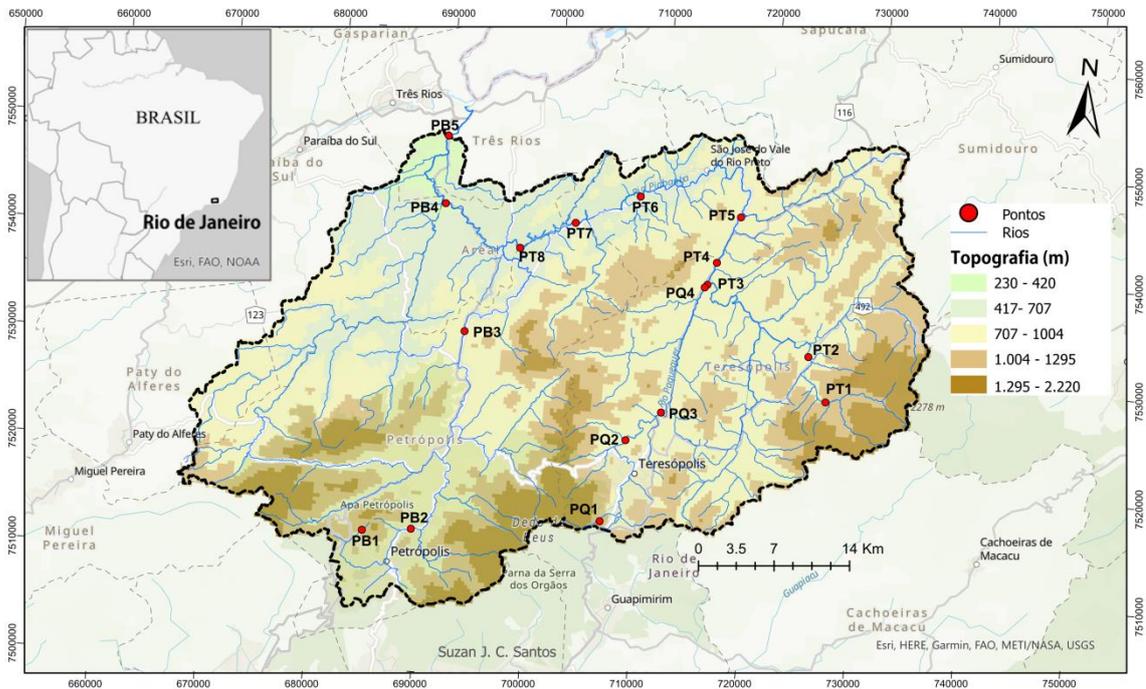
rio Piabanha tem sua nascente em menor altitude (<1200m) e a extensão é de aproximadamente 80km (figura 9a). O rio Paquequer (figura 9b) apresenta uma extensão de aproximadamente 40km, a maior declividade e altitude máxima - acima 2000 m. E, o rio Preto (figura 9c) tem altitude máxima de 1600m e sua extensão é de aproximadamente 79km.

**Figura 9** - Perfil longitudinal dos rios Piabanha (a), Paquequer (b) e Preto (c) da nascente para a foz dos rios



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

**Figura 10** - Mapa topográfico da bacia do rio Piabanha



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

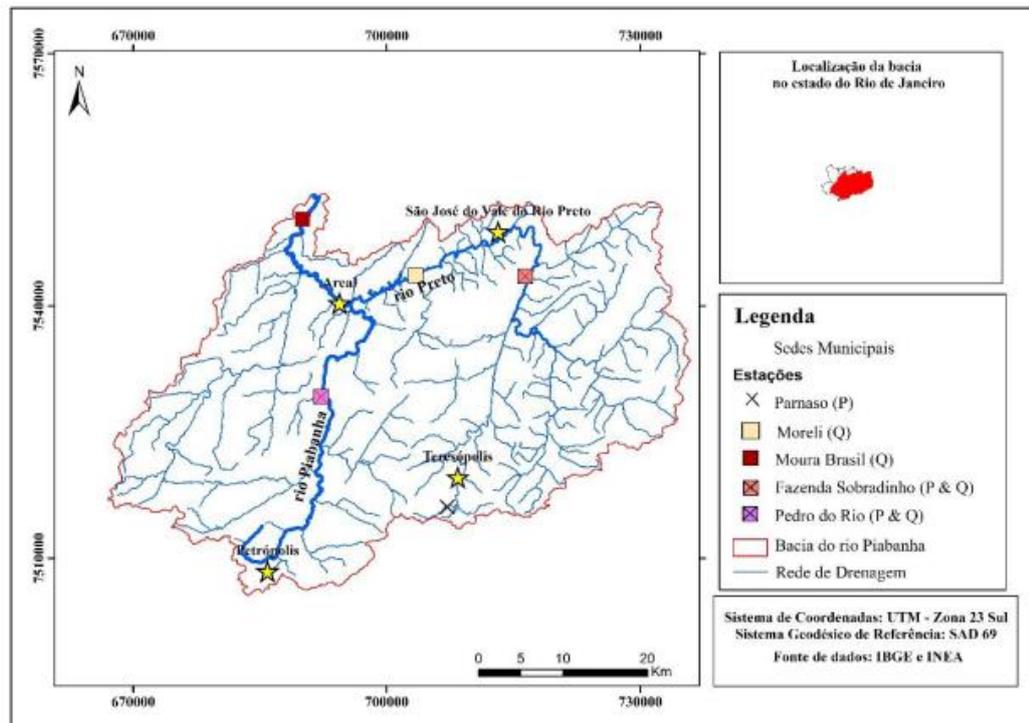
### 3.1.1 Clima, pluviometria e fluviometria

A região da bacia do Piabanha apresenta um clima tropical úmido de altitude, com um período curto de seca, de acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger (1948), Cwa ou Cwb. O Estado do Rio de Janeiro está inserido em um contexto climático tropical, mas devido à altitude da região, a bacia tem características de clima subtropical com um tipo climático que predomina nos planaltos e serras do Sudeste brasileiro (ALVARES *et al.*, 2014).

Altitudes acima de 500 metros determinam condições características do clima com predomínio de temperaturas amenas. A região ao redor dos municípios de Teresópolis e Petrópolis apresentam clima úmido, sem seca, com temperatura média entre 10 a 15° C, sendo Areal entre 18° a 26°C e São José do Vale do Rio Preto de 15 a 24°C. Cabe ressaltar que a região da nascente do Rio Paquequer, localizado na Serra dos Órgãos, predomina um clima tropical super úmido, com 80 a 90% de umidade relativa do ar (INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE, 2020).

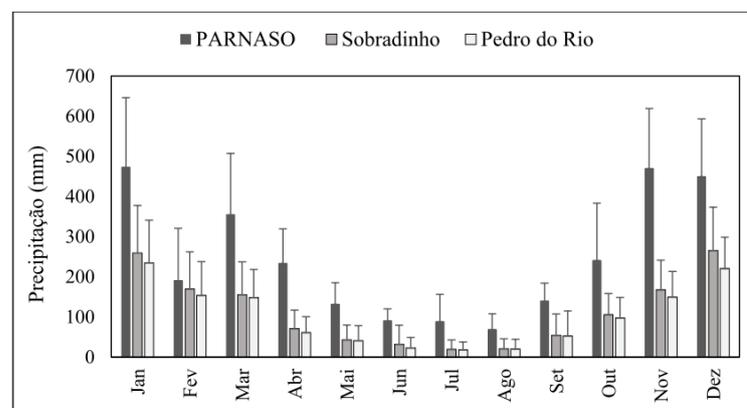
No inverno, o clima é seco e, no verão, é chuvoso, com altos índice pluviométricos e temperaturas médias baixas. A alta pluviosidade da região pode estar associada aos mecanismos dinâmicos de massas de ar polares e oceânicas, bem como fatores estáticos orográficos proporcionados pela orientação NE/SW da Serra do Mar (FUNDAÇÃO INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DO RIO DE JANEIRO, 1978). Os climas de altitude apresentam características térmicas e de precipitação, que são impostas pela altitude, correspondendo a um agravamento das condições climáticas das áreas envolventes. Kling *et al.* (2005) destacou que a bacia possui uma sazonalidade entre os períodos úmido e seco. No período úmido (chuvoso), as médias das precipitações mensais ultrapassam 160 mm, enquanto, no período seco (sem chuva), não passam de 100 mm. As épocas chuvosas se concentram entre os meses de outubro a março, com mais destaque para o mês de dezembro, chegando a 316 mm de índice pluviométricos, sendo considerado 15% das chuvas anuais. O período que vai de maio a agosto é considerado o período seco, sendo o mês de julho com menor índice pluviométrico (cerca de 66 mm), correspondendo 3% das chuvas anuais (FIDERJ, 1978).

**Figura 28** - Mapa das estações fluviométricas e pluviométricas



Fonte: ALVIM, 2016.

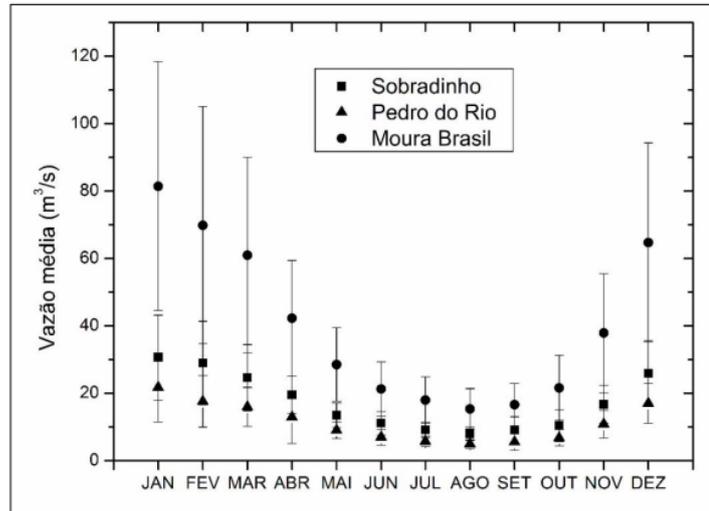
**Figura 29** – Precipitação mensal acumulada nas estações de PARNASO, Sobradinho e Pedro do Rio



Fonte: ALVIM, 2016.

O ano hidrológico da bacia do rio Piabanha corresponde ao período de setembro a agosto do ano subsequente e coincide com o da bacia do rio Paraíba do Sul. As maiores vazões ocorrem de dezembro a março e as mínimas de julho a setembro, conforme pode-se verificar no histograma de vazões mensais médias de longo período em Pedro do Rio, Sobradinho e Pedro do Rio (SILVA *et al.*, 2017). Alvim (2016) apresentou as médias mensais de vazão acumulada para o período que compreende o ano de 1936 a 2014 na estação Sobradinho, de 1938 a 2014 na estação Pedro do Rio e de 1932 a 2014 na estação Moura Brasil.

**Figura 11** - Vazão mensal acumulada nas estações de PARNASO, Sobradinho e Pedro do Rio



Fonte: ALVIM, 2016.

### 3.1.2 Geologia e geomorfologia

Na bacia do rio Piabanha há predomínio de rochas ígneas (granitóides) e metamórficas (gnaiesses). As unidades geológicas são formadas principalmente por minerais silicáticos como feldspatos, quartzo e micas, além dos secundários e acessórios. A ocorrência de minerais carbonáticos inexistente nas litologias de ocorrência (ALMEIDA, 2010; TUPINAMBÁ, 1999; TUPINAMBÁ *et al.*, 2013; VALERIANO *et al.*, 2012, VALLADARES, *et al.*, 2012).

A geomorfologia desta região tem como predomínio as escarpas serranas, planaltos residuais e depressões interplanálticas, originados deste complexo pré-cambriano de rochas dobradas. O predomínio destes relevos gera uma elevada vulnerabilidade aos eventos morfodinâmicos, como escorregamentos (processos rápidos) e erosões (processos lentos) (RADAMBRASIL, 1983).

### 3.1.3 Uso e ocupação do solo

Em relação à pedologia, os solos predominantes são os Cambissolos e Latossolos Vermelho-Amarelos distróficos (DANTAS *et al.*, 2000). A ocupação da região se inicia no período colonial, no início do século XIX. Os principais núcleos urbanos da região são Petrópolis e Teresópolis, cidades inseridas em uma região entre montanhas de encostas íngremes, nos vales, com pequenos terraços fluviais dos rios, como o Piabanha (Petrópolis) e Paquequer (Teresópolis) (LOU, 2010).

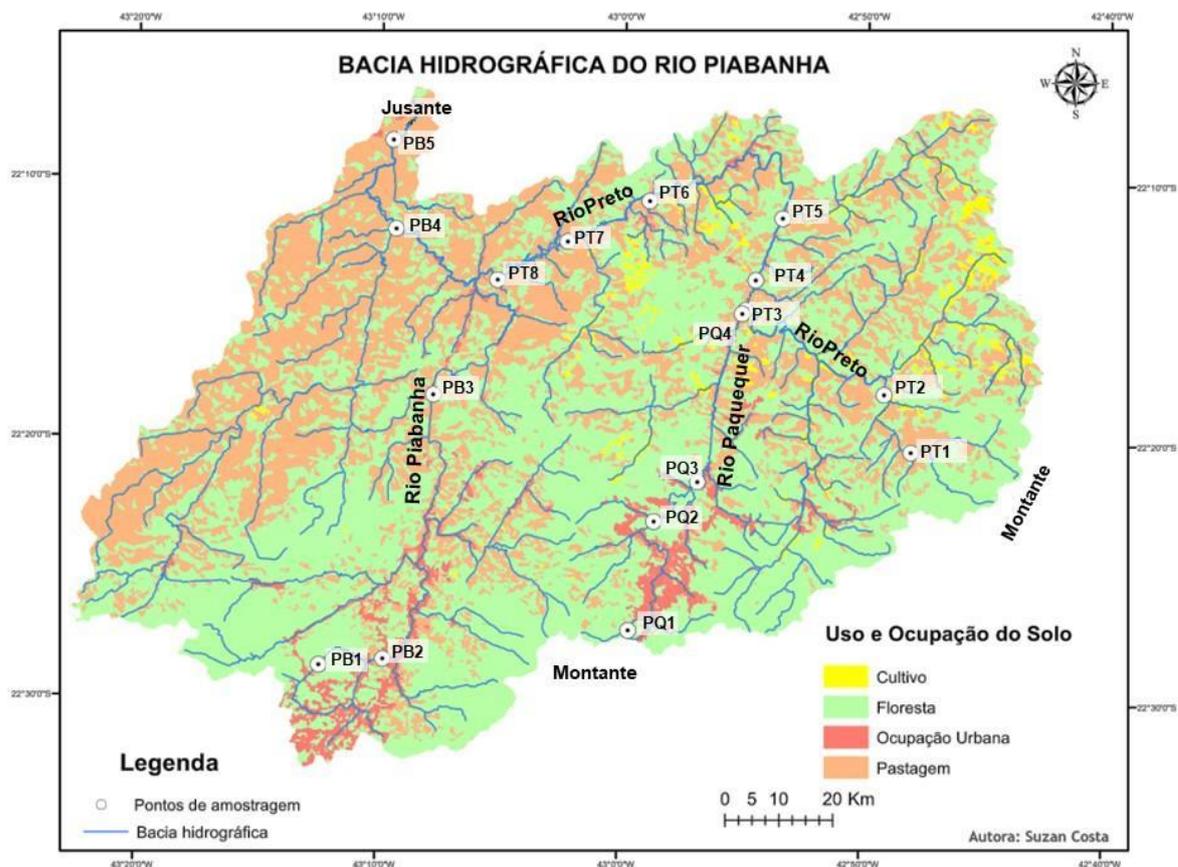
A bacia do rio Piabanha é uma das bacias entre as grandes sub-bacias formadoras do rio Paraíba do Sul, que possui a maior cobertura florestal, com cerca de 20% de suas terras,

onde estão os mais expressivos remanescentes da Mata Atlântica. A sub-bacia do rio Paquequer se destaca na bacia do rio Piabanha devido o maior percentual de cobertura florestal (46%) entre todas as sub-bacias individualizadas do Paraíba do Sul. Além da extensa área ocupada por florestada perenifólia, há, também, áreas representativas de pastagens, núcleos urbanos e agricultura (AGEPAV, 2006).

As áreas naturais e as florestas típicas de Mata Atlântica predominam em relação às atividades antrópicas, como pastagens, agricultura e ocupação urbana (**figura 12**). Os campos/pastagens são áreas de vegetação primitiva que foram substituídas por uma cobertura típica de espécies pioneiras, como gramíneas para pecuária. A área agrícola compreende de regiões utilizada para cultivo temporário ou permanente, passíveis de identificação nas imagens de satélite. O predomínio do plantio é de hortaliças e leguminosas, que usam, de forma intensiva, os agrotóxicos e, muitas vezes, sem o uso de técnicas de conservação do solo e da água. Por fim, a área urbanizada inclui os centros urbanos, sistemas viários, as instalações industriais, comerciais e mistos (VILLAS-BOAS *et al.*, 2007; COSTA, 2017).

Devido à proximidade com o município do Rio de Janeiro (capital na época), a ocupação da bacia se deu de forma acentuada e desordenada para as peculiaridades ambientais da região. As vazões naturais dos rios são muito baixas para a diluição das cargas lançadas, resultando em altos índices de poluição. A maioria dos municípios inseridos na bacia não possui tratamento de esgoto adequado e há um constante aumento na industrialização, urbanização e atividades agrícolas (GONÇALVES, 2008; LOU, 2010; VILLAS BOAS *et al.*, 2011).

**Figura 12** - Uso e ocupação do solo da Bacia hidrográfica do rio Piabanha (RJ) e pontos de amostragem



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 3.2 Levantamento de dados

Foram levantados dados de chuva de 41 estações pluviométricas das estações do Instituto Estadual do Meio Ambiente (INEA), da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) e do Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (Cemaden). Dados de cota e vazão diária dos postos Liceu, Esperança, Pedro do Rio, Moura Brasil, Sobradinho, PCH Piabanha foram utilizados na estimativa para outros pontos amostrais. Por fim, foram levantadas documentações cartográficas, como mapas temáticos de uso e ocupação do solo, topografia e população.

#### 3.2.1 Pontos de amostragens

Foram feitas em 17 pontos distribuídos na bacia hidrográfica do rio Piabanha (**figura 13**) da montante a jusante, medições de gases e amostragens de águas fluviais em três

campanhas de amostragem em períodos distintos (**figura 14**): de 5 a 8 de maio de 2018 (pós chuvoso); de 1º a 4 de julho de 2019 (seco); 31 de outubro a 1º de novembro de 2019 (pré chuvoso). Os pontos de amostragem foram escolhidos de acordo com a acessibilidade ao rio e também buscando pontos abaixo da confluência dos rios (**figura 13**). Os pontos do rio Piabanha foram legendados com as iniciais PB; do rio Preto, PT; e do rio Paquequer PQ e as fotos de cada local se encontram no **apêndice A**. O objetivo de se trabalhar com esses três rios diferentes foi para se ter uma amostragem mais ampla de um ambiente pouco estudado a fim de uma melhor integração dos fluxos.

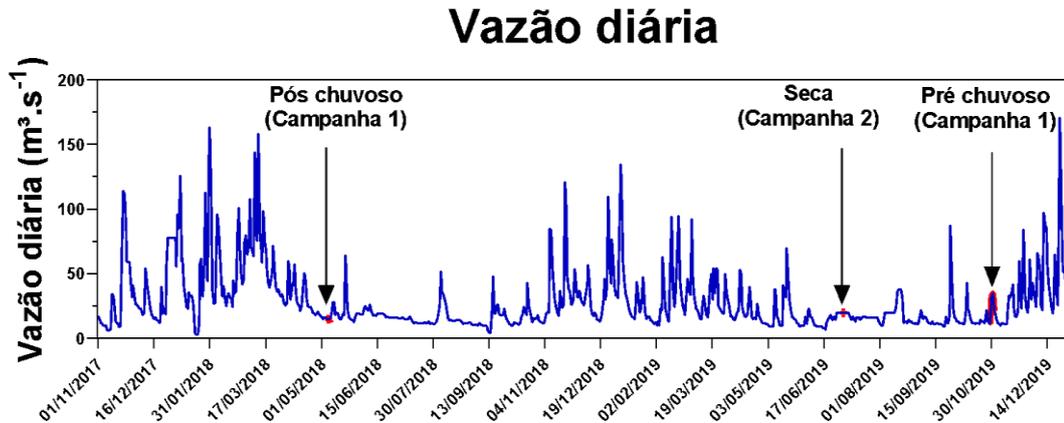
Para as medições *in situ*, foi utilizado uma sonda multiparamétrica YSI 6600 V2 nos quais os seguintes parâmetros físicos foram medidos: temperatura (°C), condutividade, oxigênio dissolvido ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e saturação de oxigênio (%). Os valores de pH foram determinados com o auxílio de um pHmetro portátil com sensor de temperatura, modelo WTW 3310. A amostragem da água foi feita na sub superfície do rio e as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno (2L), previamente descontaminadas com HCl a 10%, mantidas no escuro e resfriadas em uma caixa térmica até chegarem ao laboratório para serem processadas.

**Figura 13** - Pontos amostrais e hidrografia da bacia do rio Piabanha - Rio de Janeiro – Brasil



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

**Figura 14** - vazão diária do período das campanhas amostrais



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 3.2.2 Análises laboratoriais

No laboratório, as amostras de água foram filtradas em filtros de fibra de vidro Whatmann GF/F (porosidade  $\phi = 47 \mu\text{m}$ ) previamente mufladas para análise de COD, COP, material particulado em suspensão (MPS) e alcalinidade. O filtrato foi acondicionado em frascos de polietileno e conservado sob refrigeração no laboratório ( $-18^\circ\text{C}$ ) até posterior quantificação da alcalinidade. O filtrato para COD foi conservado em uma solução  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%).

A análise de COD foi realizada pelo método de oxidação catalítica de alta temperatura (high temperature catalytic oxidation - HTCO) usando um analisador Shimadzu TOC 500 (ABRIL *et al.*, 2002). O MPS, retido em filtros Whatman GF/F, foi quantificado pelo método gravimétrico descrito por Strickland e Parsons (1972). O carbono orgânico particulado foi determinado nos filtros GF/F secos a partir de um processo de combustão em um analisador do tipo LECO CS 125 (ABRIL *et al.*, 2002).

**Tabela 1-** Métodos e referências dos parâmetros analisados

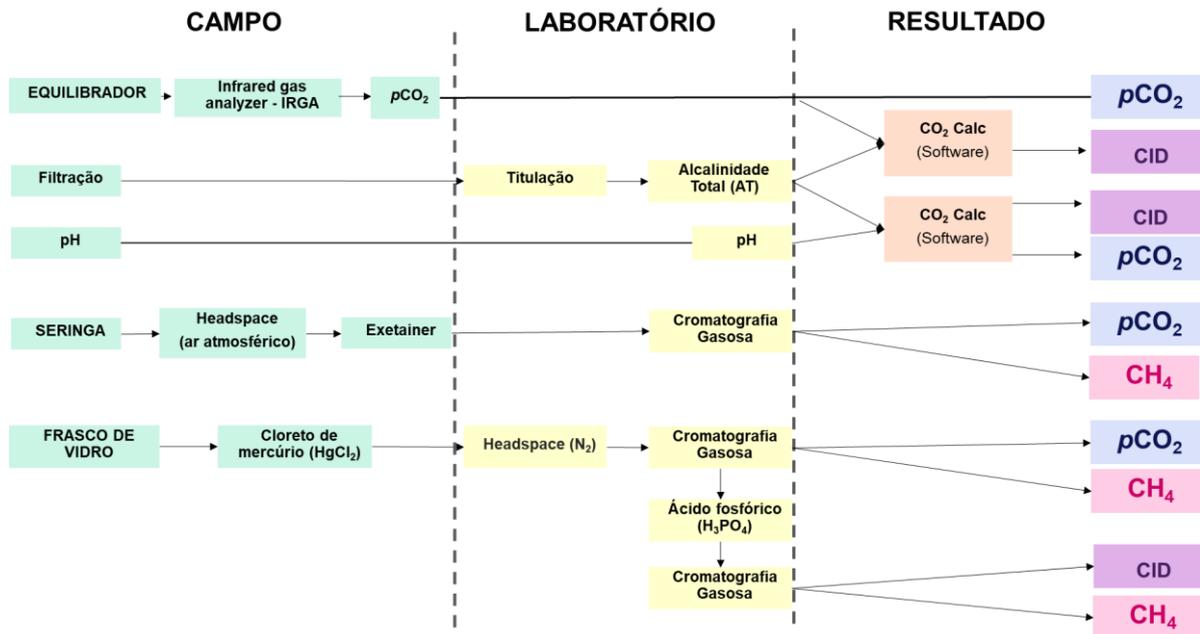
PARÂMETRO	MÉTODO(S)	REFERÊNCIAS
Localização dos pontos	GPS – Garmin II	-
Temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido.	Sonda multiparamétrica YSI 6600V2	-

pH	pHmetro portátil WTW 3310	-
Pressão parcial de dióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ )	Detector de infravermelho/ cromatografia gasosa SRI 310C	-
Metano ( $\text{CH}_4$ )	Cromatografia gasosa SRI 310C	-
Material particulado em suspensão (MPS)	Gravimetria	Strickland e Parsons (1972).
Alcalinidade	Titulação automática- Mettler Toledo - T50	-
Carbono inorgânico dissolvido	Cromatografia gasosa SRI 310C	-
Carbono orgânico dissolvido (COD)	Oxidação catalítica - Analisador Shimadzu TOC 500	(Abril, 2002)
Carbono orgânico particulado (COP)	Analisador elementar LECO CS 125	(Abril, 2002)

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Para a determinação da  $p\text{CO}_2$ , do DIC e  $\text{CH}_4$  foi utilizado mais de uma metodologia a fim de se fazer uma análise comparativas entre os métodos mais clássicos utilizados. Foi utilizadas amostras de águas fluviais de coletas realizadas na bacia do Rio Piabanha, Rio de Janeiro (Brasil), com alta variabilidade nas concentrações da  $p\text{CO}_2$ , CID e  $\text{CH}_4$  (**figura 15**) e, também, amostras artificiais para avaliar o efeito do cloreto de mercúrio.

Figura 15- Métodos utilizados nesta pesquisa



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 3.3 Métodos de medições indiretas de $p\text{CO}_2$ E CID a partir de pH/alcalinidade e CID a partir de $p\text{CO}_2$ /alcalinidade

Nos métodos indiretos, o cálculo da  $p\text{CO}_2$  é feito a partir de medidas de pelo menos dois dos seguintes parâmetros: pH, alcalinidade total (AT) e/ou carbono inorgânico total dissolvido (CID). Os parâmetros mais utilizados na literatura são pH e alcalinidade para calcular  $p\text{CO}_2$  e CID (KEMPE, 1984; RAYMOND *et al.*, 1997).

#### a) pH

A basicidade ou a acidez de uma solução é normalmente expressa em termos de concentração de íons,  $\text{H}^+$ , determinando o pH (ESTEVES, 1998). Os valores de pH são baseados na escala logarítmica para cada unidade de mudança do pH, a acidez ou a alcalinidade muda 10 vezes.

As medições de pH foram realizadas no campo com o auxílio de um pHmêtro WTW, modelo 3510, com um eletrodo tipo Clark (**figura 16**). O eletrodo foi calibrado com soluções tampões NBS (*National Bureau of Standards*, USA) de pH 4.01, 7.00 e 10.01 da *Thermo Scientific™ Orion™*.

O pH é considerado uma das variáveis ambientais mais importantes e, ao mesmo tempo, uma das mais difíceis de se interpretar. Esta complexidade na interpretação dos valores de pH se deve ao grande número de fatores que podem influenciá-lo, como todos os pares de bases/ácidos presentes nas águas, tanto inorgânicas como orgânicas. Na maioria das águas continentais, o pH varia entre 6 e 8, porém, é possível encontrar ambientes mais ácidos ou mais alcalinos (ESTEVEZ, 1998), como é visto no trabalho de Abril *et al.* (2015), cuja variação do pH ficou entre 3,94 e 9,17.

**Figura 16** - Modelo de pHmêtro WTW e o eletrodo Clark acoplado



Fonte: WTW, 2020.

### b) Alcalinidade

A alcalinidade é a capacidade que um sistema aquoso tem de neutralizar ácidos. Todas as substâncias alcalinas dissolvidas em um meio aquoso formam a alcalinidade total, que é igual a soma estequiométrica das bases da solução vista na equação abaixo:

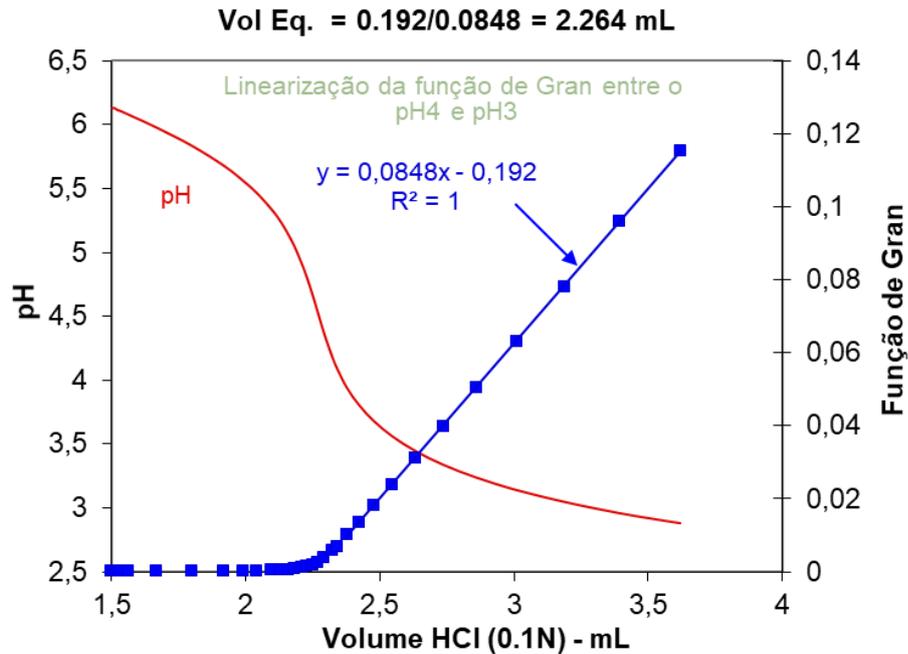
$$TA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + TA_{\text{org}} \quad \text{Eq (13)}$$

Em um ambiente natural, a alcalinidade carbonática ( $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ ) compõe a maior parte da alcalinidade total, que são provenientes do intemperismo de rochas carbonáticas e silicatadas em presença de  $\text{CO}_2$  dissolvido na água. Apesar deste tipo de alcalinidade inorgânica predominar, a alcalinidade orgânica também pode influenciar (ABRIL *et al.*, 2015).

A alcalinidade orgânica pode ser proveniente de ácidos e bases orgânicos (MOREL; HERING, 1993), tornando significativa as contribuições da matéria orgânica dissolvida para a alcalinidade total em águas fluviais. A função de Gran é uma boa opção para determinar a

alcalinidade da água que pode ser definida como a soma de todas as bases fracas de pK abaixo de 4,5, bicarbonato e carbonato sendo a maioria dessas bases. Com isso, é um método particularmente útil para águas com baixa alcalinidade, pois ele não depende dos pontos de inflexão da curva de titulação (GRAN, 1952).

**Figura 17** - Gráfico em função do pH da amostra versus o volume de HCl adicionado durante a titulação das amostras de água doce (linha vermelha) e o gráfico de Gran (em azul)



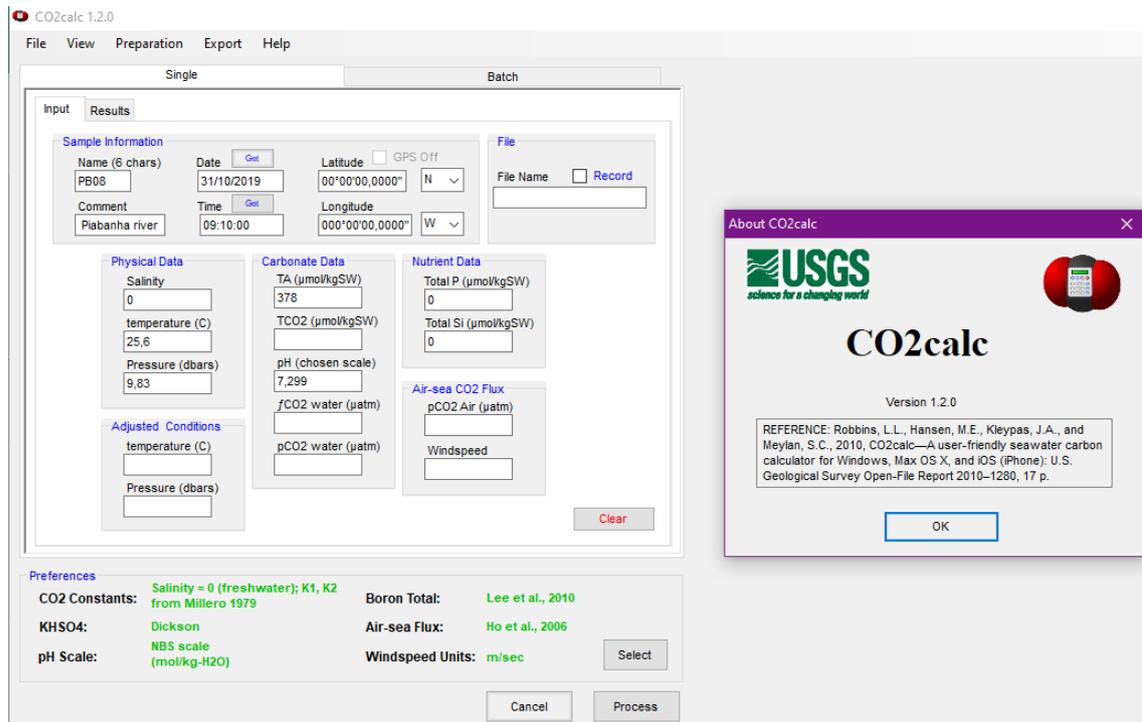
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Para este estudo, a alcalinidade foi medida com um titulador automático modelo Mettler Toledo T50, com agitação magnética, de forma a reduzir erros experimentais. Nesta análise, foram utilizados 50 ml da amostra de água filtrada do rio. A titulação foi feita através da adição de solução padronizada de HCl (0,1N) e os resultados foram fornecidos pelo terminal acoplado ao titulador que tem o *software* LabX configurado para realizar os cálculos de alcalinidade automaticamente.

### c) $pCO_2$

A pressão parcial do  $CO_2$  no ar, em equilíbrio com uma amostra de água, é a medida do grau de saturação da amostra com o  $CO_2$  gasoso (DICKSON, 2010). Ela pode ser medida diretamente e usada como um dos parâmetros-chave (juntamente com a alcalinidade) para calcular os valores do CID nas amostras, em programas como o  $CO_2$  Calc (**figura 18**). A  $pCO_2$  também pode ser calculada a partir do pH e da alcalinidade medidos.

**Figura 18** - Layout do programa CO<sub>2</sub> Calc e os parâmetros que podem ser utilizados



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 3.4 Métodos de medições diretas de $p\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$

Os métodos diretos de determinação da  $p\text{CO}_2$  possuem duas etapas de procedimento analítico: a criação de um *headspace* por meio do equilíbrio entre as fases líquida e gasosa e, posteriormente, a análise da fase gasosa com um detector específico (KAMPBELL; WILSON, 1989).

A equilibração pode ser feita sem limitações no volume de água (equilibrador) e com limitações (frascos de vidro e seringas) do volume de água e de gases delimitados. E o sistema de detecção pode ser tanto por infravermelho (para o  $\text{CO}_2$ ), como por cromatografia gasosa ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ).

#### 3.4.1 Equilibração

##### a) *equilibrador*

Nesse sistema proposto por Frankignoulle *et al.* (2001), o equilíbrio e a detecção são feitos *in situ*, onde o gás segue um caminho unidirecional. O sistema de equilíbrio está acoplado

a um detector de infravermelho com componentes que permitem sua aplicação tanto em amostragens discretas como contínuas.

O sistema de equilíbrio é automático a partir do bombeamento da água do rio em subsuperfície (com auxílio de uma bomba sucção submersa de 12vdc) para um equilibrador de fluxo constante de água corrente ( $1-2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). O equilibrador é preenchido por bolas de vidros (*marbles*) (**figura 19**) que permitem aumentar a superfície de troca entre a água e o gás por turbilhonamento. A função do equilibrador é garantir que as pressões parciais de  $\text{CO}_2$  na água e na atmosfera estejam equilibradas. Neste equipamento, a entrada de água é na parte superior e, a saída, na parte inferior. Ao contrário do fluxo de água, a entrada de gás é na parte inferior e a saída do gás equilibrado está na parte superior com um fluxo de aproximadamente  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Antes de chegar ao detector de gás infra vermelho não-dispersivo (NDIR – LICOR®, modelo LI-820), o gás passa por uma armadilha de *dryerite* (sulfato de cálcio -  $\text{CaSO}_4$ ) para remover a umidade do ar das amostras e, assim, evitar interferências na detecção de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 19** - Sistema de equalibração e o detector IRGA (Li-cor)



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### b) Frasco de vidro

Para a determinação da  $p\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , frascos de vidro são usados (**figura 20**). Os frascos de 60 e 120 mL são preenchidos por água com auxílio de um amostrador para minimizar as trocas gasosas e evitar a formação de bolhas. Imediatamente, o frasco é lacrado com um

septo de teflon ou tampa frisada envolto por um lacre de alumínio, a fim de minimizar o escape de gases voláteis. As amostras de água são fixadas com 100  $\mu\text{l}$  de solução saturada de  $\text{HgCl}_2$  para inibir a atividade microbiana. Para minimizar um potencial vazamento através da tampa de teflon, os frascos são mantidos de cabeça para baixo.

No laboratório, o *headspace* (fase gasosa) é feito com 10ml de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Enquanto uma seringa injeta o gás no frasco, uma agulha ejeta o excesso água para fora dele. Feito isso, as amostras são agitadas manualmente por três minutos para equilibrar os gases entre as fases gasosa e líquida. Foi injetado 1ml da amostra de gás, de forma manual, no cromatógrafo gasoso modelo SRI 310 para determinar a concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .

Após a análise do  $\text{CO}_2$ , as amostras foram acidificadas (através da tampa de teflon com uma agulha acoplada com uma seringa) com  $\sim 500 \mu\text{l}$  de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 85% para converter todas as espécies de carbono inorgânico dissolvido (CID) em  $\text{CO}_2$ . Em seguida, o gás do *headspace* é analisado novamente no cromatógrafo gasoso. O cálculo da concentração de CID é feito com o mesmo princípio do cálculo de concentração do  $\text{CO}_2$ , usando a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na temperatura do laboratório e os volumes de água e de *headspace* contidos no frasco.

**Figura 20** - Frasco de vidro (a) e alicate recravador para frasco de vidro (b)



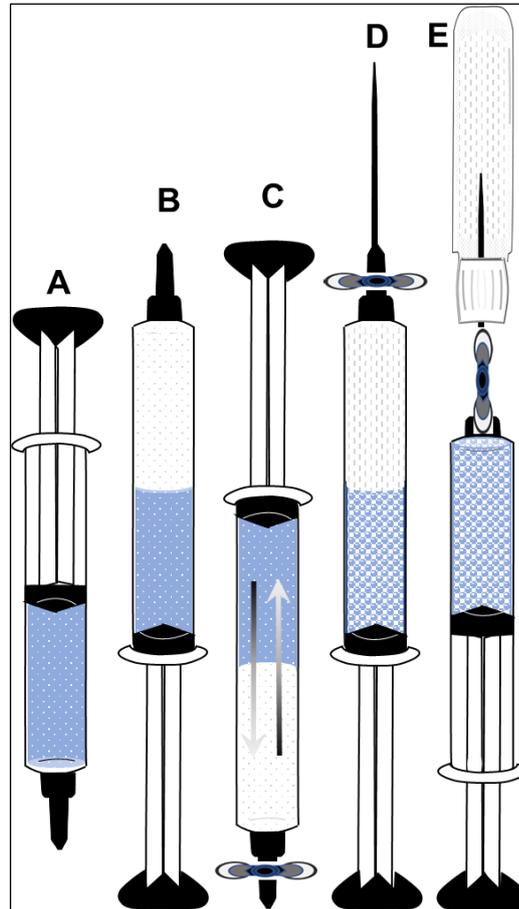
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### c) Seringas

A equilibração por seringas é usada para determinar a  $p\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$ . Neste método, uma seringa de 60ml é preenchida com 30ml de amostra de água e 30ml de ar atmosférico local. A extremidade da seringa é fechada por uma torneira com adaptador do tipo *luer lock* para, em seguida, ser agitada manualmente *in situ* por três minutos. Após a equilibração, o gás é armazenado em um *exetainer* a vácuo (**figura 21**). Como referência, o ar atmosférico local é

amostrado e armazenado em um *exetainer* com a finalidade de subtrair a concentração de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> atmosférico da amostra de água.

**Figura 21** - Etapas da equilibração com seringas. Amostra de água na seringa (a), amostra de água e ar na seringa (b); equilibração dos gases por agitação manual (c); acoplamento da agulha e armazenamento da fase gasosa em um exetainer (d e)

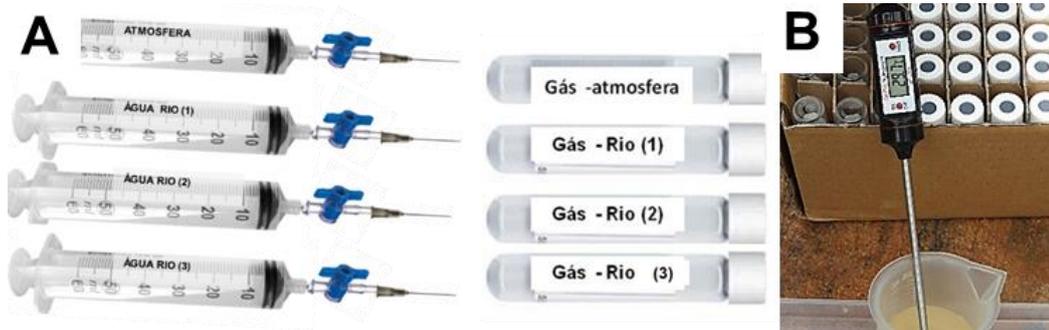


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Em cada amostra, quatro seringas são utilizadas: três para medições na água e uma para o ar atmosférico local. Uma forma de se manter um rigor estatístico e uma medição precisa é a utilização das amostragens em triplicatas (**figura 22**).

Além disso, a temperatura da água é medida após a equilibração para a correção dos cálculos de  $p\text{CO}_2$  e CH<sub>4</sub> (**figura 22b**). No laboratório, a amostra é analisada através de cromatografia gasosa (GC).

**Figura 22** - Quantidade de seringas usadas em cada amostragem: três para água e uma para ar atmosférico (a); e termômetro calibrado para medir a temperatura pós equilíbrio (b)



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 3.4.2 Detecção

#### a) IRGA (INFRARED GAS ANALYZER)

Uma das formas de detecção do CO<sub>2</sub> é através de um analisador de gás infravermelho (IRGA), modelo Li-cor 820 (**figura 23**). IRGA é um analisador projetado para fazer monitoramentos de pCO<sub>2</sub> em diversas condições ambientais e a faixa de medição varia entre 0 e 20.000 ppm (LI-COR, 2020).

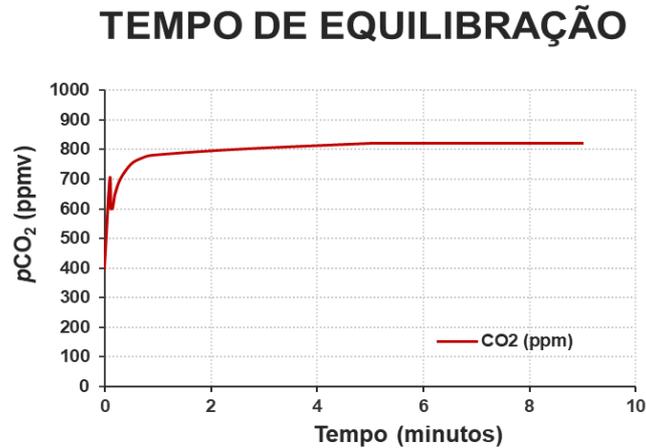
Antes da sua utilização em campo, o Li-cor é calibrado com gases padrão de 1005 ppmv e *soda lime* (para fazer o zero), a fim de garantir a exatidão dos dados obtidos. O Li-cor é acoplado ao equilibrador tipo *marble* para medições da pCO<sub>2</sub>. O tempo de equilíbrio para a detecção do CO<sub>2</sub> é em média quatro minutos (**figura 24**). Assim como a equalização, o processamento dos dados de pCO<sub>2</sub> é feito *in situ* automaticamente, através de um *software* instalado no computador.

**Figura 23** - Modelo de detector IRGA da marca Li-cor



Fonte: Li-cor, 2019.

**Figura 24** -  $p\text{CO}_2$  em função do tempo de equilibração e detecção por infravermelho. A curva representa o tempo de estabilização da leitura do Licor



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

*b) Cromatografia gasosa*

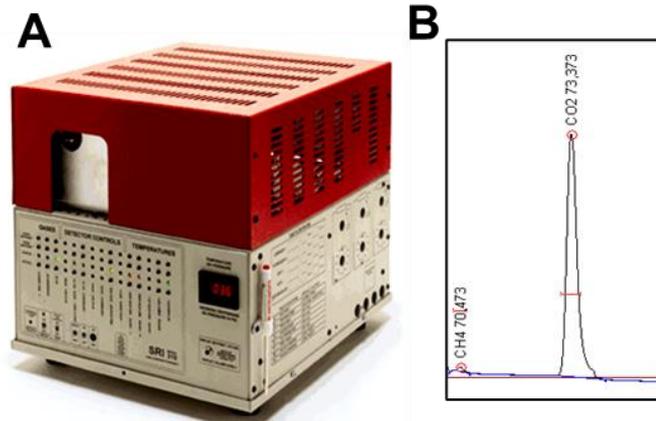
A cromatografia gasosa (CG) é um método usado para separar compostos orgânicos por vaporização sem que haja decomposição. Esta técnica é uma das formas existentes para determinar as concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  nas amostras de gás, qualitativa e quantitativamente.

O processo de separação dos compostos ocorre através da distribuição dos componentes da amostra entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. A fase estacionária é representada por uma coluna composta de sílica, onde percola o fluido (fase móvel) com sentido unidirecional. Já a fase móvel é composta por um gás inerte, como o hidrogênio ou hélio, em uma linha de gás de fluxo contínuo.

Para as análises, o cromatógrafo utilizado foi da marca SRI, modelo 310C (**figura 25a**), uma coluna do tipo 6' HayeSep N com 182,88 cm de comprimento e um detector por ionização em chama (FID) com metanizador ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  até 0,1 ppm). O metanizador faz a conversão das moléculas de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  em  $\text{CH}_4$  (SRIGC, 2020).

O registro das análises por cromatografia é apresentado em cromatogramas, onde o eixo Y é o detector do sinal ou intensidade de resposta (milivolt) e o eixo X é o tempo de retenção dos compostos. O primeiro composto a ser obtido é o  $\text{CH}_4$  e, posteriormente, o  $\text{CO}_2$  (**figura 25b**).

**Figura 25** - Detector: cromatógrafo gasoso com FID (a); Cromatograma com um pico de metano e dióxido de carbono (b)



Fonte: (a) SRI, 2019; (b) Elaborado pela autora, 2022.

### 3.5 Cálculo da $p\text{CO}_2$ , CID e $\text{CH}_4$

A pressão parcial de um gás ( $P_p$ ) pode ser calculada pela fração molar do gás ( $X_a$ ) e a pressão total do sistema ( $P_t$ ). A fração molar de um gás é calculada a partir do número de mol do gás na fase líquida (usando o coeficiente de solubilidade) e o número de mol da fase gasosa, a partir de análises da concentração do gás por cromatografia (**equação 14**).

$$P_p = X_a \cdot P_t \quad \text{Eq (14)}$$

A relação de equilíbrio do  $\text{CO}_2$  entre a fase líquida e gasosa obedece a Lei de Henry, onde a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima da fase líquida:

$$[C] = K \cdot P \quad \text{Eq (15)}$$

Onde  $[C]$  é a concentração do gás dissolvido na fase líquida ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $P$  é a pressão parcial do gás na fase gasosa ( $\text{atm}$ ); e  $K$  é a constante da Lei de Henry ( $\text{atm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

A  $p\text{CO}_2$  apresenta forte relação com a temperatura (WEISS, 1974) e a constante ( $K$ ) de Henry que pode ser calculada pela relação da concentração de  $\text{CO}_2$  na água e a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  na atmosfera:

$$K_H(T) = \frac{[CO_2^*]}{pCO_2} \quad \text{Eq (16)}$$

Onde  $K_H(T)$  é a constante da Lei de Henry, em  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ,  $[CO_2^*]$  é a concentração de  $\text{CO}_2^*$  na fase aquosa em  $\text{mol}^{-1}$  e  $p\text{CO}_2$  é a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa, em  $\text{atm}$ .

Como acontece para qualquer gás, KH (T) diminui com a temperatura, ou seja, a solubilidade do gás no líquido decresce com o aumento da temperatura (WEISS, 1974). A constante de proporcionalidade utilizada vai variar de acordo com o gás e a temperatura. Para o cálculo da concentração da pressão parcial do CH<sub>4</sub> foram utilizadas as constantes de Yamamoto e Crozier (1976).

### 3.5.1 Correção dos métodos

No método por seringas foi feita a correção: da temperatura da água após a equilibração da pressão atmosférica, de acordo com a variação de altitude; a subtração do CO<sub>2</sub> presente na composição do *headspace*, usado para a equilibração (ar atmosférico local); e a correção do volume da fase gasosa e líquida.

Para os frascos de vidro corrigiu-se o volume das fases e a temperatura. Não foi preciso corrigir a pressão atmosférica, pois o *headspace* foi realizado no laboratório a nível do mar.

No método do equilibrador não há necessidade de se corrigir as medições. A temperatura e a pressão atmosférica são ajustadas automaticamente em campo, no momento das medições em tempo real. Testes de correlação entre os métodos testados foram aplicados para fins comparativos.

### 3.5.2 Testes de interferência do cloreto de mercúrio nas análises da pCO<sub>2</sub>

Testes com amostras artificiais foram realizados no Laboratório de Biogeoquímica Marinha da Universidade Federal Fluminense (Rio de Janeiro – Brasil) – UFF - para comparar a técnica de equilibração da seringa com frascos de vidro. O objetivo foi analisar amostras sem adição de cloreto de mercúrio (fixador) nos frascos de vidro nas análises quantitativas do CO<sub>2</sub>. Para o teste, foi utilizada uma mistura de microrganismos (bactérias e fungos) que, por meio de processos fermentativos, produzem CO<sub>2</sub>. A colônia de microrganismos foi armazenada em três frascos de 2L de polietileno tereftalato (PET) em um meio contendo água destilada e diferentes quantidades de glicose (10, 25 e 50g). Os frascos foram fechados hermeticamente por 24h até que alíquotas fossem equilibradas pelos dois métodos (seringa e frasco de vidro sem HgCl<sub>2</sub>) e analisadas no cromatógrafo logo após o *headspace*, devido a amostra não conter o conservante (cloreto de mercúrio).

### 3.6 Delimitação e caracterização das sub-bacias

As áreas de influência (sub bacias) de cada ponto amostral foram delimitadas a partir de dados topográficos no programa ArcGis Pro para obtenção de dados da área de drenagem e consequentemente chegar a dados quantitativos de uso e ocupação do solo, densidade populacional, área molhada dos rios e acumulados de chuva para cada ponto amostral. Além disso determinou-se a ordem de apresentação dos resultados considerando pontos semelhante da cabeceira (montante) em direção a jusante, destacando as cidades (**tabela 3**).

**Tabela 2** - área de influência por ponto amostral e a ordem de como serão apresentados os dados

Ponto amostral	Rio	Área de influência (Km <sup>2</sup> )	
PB1	Piabanha	1,2	
PQ1	Paquequer	6.0	<i>Mais a montante</i>
PT1	Preto	54,6	
PT2	Preto	83.0	
PT3	Preto	408.0	
PB2	Piabanha	52,4	
PQ2	Paquequer	87,4	<i>Cidades</i>
PQ3	Paquequer	112	
PB3	Piabanha	433	
PQ4	Paquequer	267	
PT4	Preto	692	
PT5	Preto	720	
PT6	Preto	864	
PT7	Preto	999	
PT8	Preto	1041	
PB4	Piabanha	1599	
PB5	Piabanha	2030	<i>Mais a jusante</i>

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 3.7 Estimativas de precipitação e vazão

Para caracterizar a distribuição da precipitação sobre a área de estudo nos períodos das campanhas, foram considerados os totais acumulados de precipitação de cinco dias antes da data de cada coleta na bacia de contribuição a cada ponto de amostragem. Foi escolhido o período de cinco dias de precipitação acumulada para auxiliar comparações e interpretações de resultados de chuva, como também para decidir sobre os métodos de estimativas das vazões nos diversos pontos da área de estudo (**Apêndice C**).

Para determinar a variação espacial da precipitação é necessário ter dados de várias estações pluviométricas existentes na área de estudo. No estabelecimento da precipitação acumulada média em cada área de contribuição foi utilizado o método dos polígonos de Thiessen (1911). Neste método, delimita-se a área de influência de cada pluviômetro e, posteriormente, é gerada uma média ponderada das alturas registradas pelos pluviômetros, considerando, assim, a não uniformidade da distribuição espacial das estações como também das precipitações (TUCCI, 1997). O programa ArcGIS foi usado para o traçado dos polígonos de Thiessen, para o cálculo de suas áreas.

### 3.8 Superfície dos rios e coeficiente de troca gasosa (k600)

Para compreender a dinâmica de um canal fluvial, o estudo de algumas variáveis da geometria hidráulica se faz necessário. A teoria da Geometria Hidráulica (LEOPOLD; MADDOCK, 1953) permite de relacionar a largura, profundidade e velocidade de um curso d'água natural. Essa teoria descreve a forma pela qual as propriedades do canal fluvial passam por mudanças no decorrer do tempo e do espaço, se moldando à variedade dos fluxos. Neste estudo foi utilizada as equações de geometria hidráulica proposta por Raymond *et al.* (2012), com o objetivo de obter estimativas de velocidade e a superfície da água.

Os modelos usados para estimar k600 em riachos são, em sua maioria, baseados em variáveis geomorfológicas e hidráulicas, associadas à turbulência (RAYMOND *et al.*, 2012). Porém, para este estudo, o cálculo do k600 foi determinado a partir da equação de Ulseth *et al.* (2019). Ela é escalonada como uma lei de potência com energia dissipação (eD), sendo uma medida de turbulência da superfície. Segundo os autores, duas relações em escalas diferentes são usadas entre a taxa de dissipação de energia induzida por turbulência e a velocidade de transferência do gás para os fluxos com declividade baixa e alta.

Esse modelo de ajuste fornece evidências de uma mudança de regime de velocidades de trocas gasosas ao longo do rio através da energia de dissipação. Foi calculado para cada ponto a eD (m<sup>2</sup>.s<sup>-3</sup>) da turbulência da coluna d'água a partir da seguinte equação:

$$eD = g \cdot S \cdot v \quad \text{Eq (17)}$$

Onde eD é a energia de dissipação, g é a gravidade (m.s<sup>-2</sup>), S é a inclinação do canal (m.m<sup>-1</sup>) determinada a partir de dados topográficos, e V é a velocidade do fluido (m.s<sup>-1</sup>) deduzida da teoria de geometria hidráulica.

De acordo com o resultado do cálculo anterior, para se obter a eD foram utilizadas duas equações distintas para um melhor ajuste do modelo:

**Para valores de eD <0,02:**  $\ln [k 600] = 3,10 + 0,35 \times \ln[eD]$  Eq ( 18)

**Para valores de eD >0,02:**  $\ln [k600] = 6,43 + 1,18 \times \ln[eD]$  Eq (19)

Quando o eD é menor que  $0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$ , a difusão turbulenta controla k600, de modo que um aumento de dez vezes no eD resulta em um aumento de duas vezes na troca gasosa. Em comparação, quando eD é maior que  $0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$ , a entrada de ar e a formação de bolhas torna a troca gasosa maior e mais rápida. De modo que um aumento de dez vezes no eD resulta em um aumento de 15 vezes nos valores do coeficiente de troca gasosa - k600 (ULSETH *et al*, 2019).

### 3.9 Fluxos horizontais e verticais de carbono

O fluxo horizontal ao longo do continuum do rio foi calculado multiplicando a vazão pela concentração das espécies de carbono (COD, COP, COT e CID) nas sub-bacia de cada ponto de amostragem, para obter fluxos em kg de carbono por dia. Os fluxos verticais de carbono consistem na emissão de CO<sub>2</sub> e de CH<sub>4</sub> pela superfície de água do rio. O fluxo de gás determinado a partir do k600 foi multiplicado pela superfície do rio (área molhada), e agrupando regiões com características semelhantes. E com isso obter uma melhor integração dos dados de emissão dos gases.

Finalmente, os fluxos horizontais e verticais de cada ponto de amostragem foram normalizados pela área de sub-bacia de drenagem. Assim, fluxos horizontais tanto como verticais são expressos em  $\text{kgC d}^{-1} \text{ km}^{-2}$  de bacia e podem ser comparados entre eles e com valores documentados em outras bacias.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Comparação metodológica

#### 4.1.1 Pressão Parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>)

O método do equilibrador variou de 378 a 14616 ppmv, o frasco de vidro de 1321 a 25804ppmv, o método pH/alcalinidade variou de 38 a 36904 ppmv e a medição por seringa variou de 451 a 18818. As variações e médias mais próximas foram entre os métodos equilibrador e seringa.

**Tabela 3** - N amostral, média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo de cada método para pCO<sub>2</sub>

Método		Equilibrador	Frasco de vidro	pH/alcalinidade	Seringa
pCO <sub>2</sub> (ppmv)	N amostral	36	36	35	36
	Média ± DP	1803 ± 2598	9913 ± 5746	2703 ± 6678	2192 ± 3140
	Mediana	1053.1	8438.4	841.9	1368.5
	Mínimo	378.0	1321.1	38.0	451.5
	Máximo	14616.5	25804.2	36904	18148

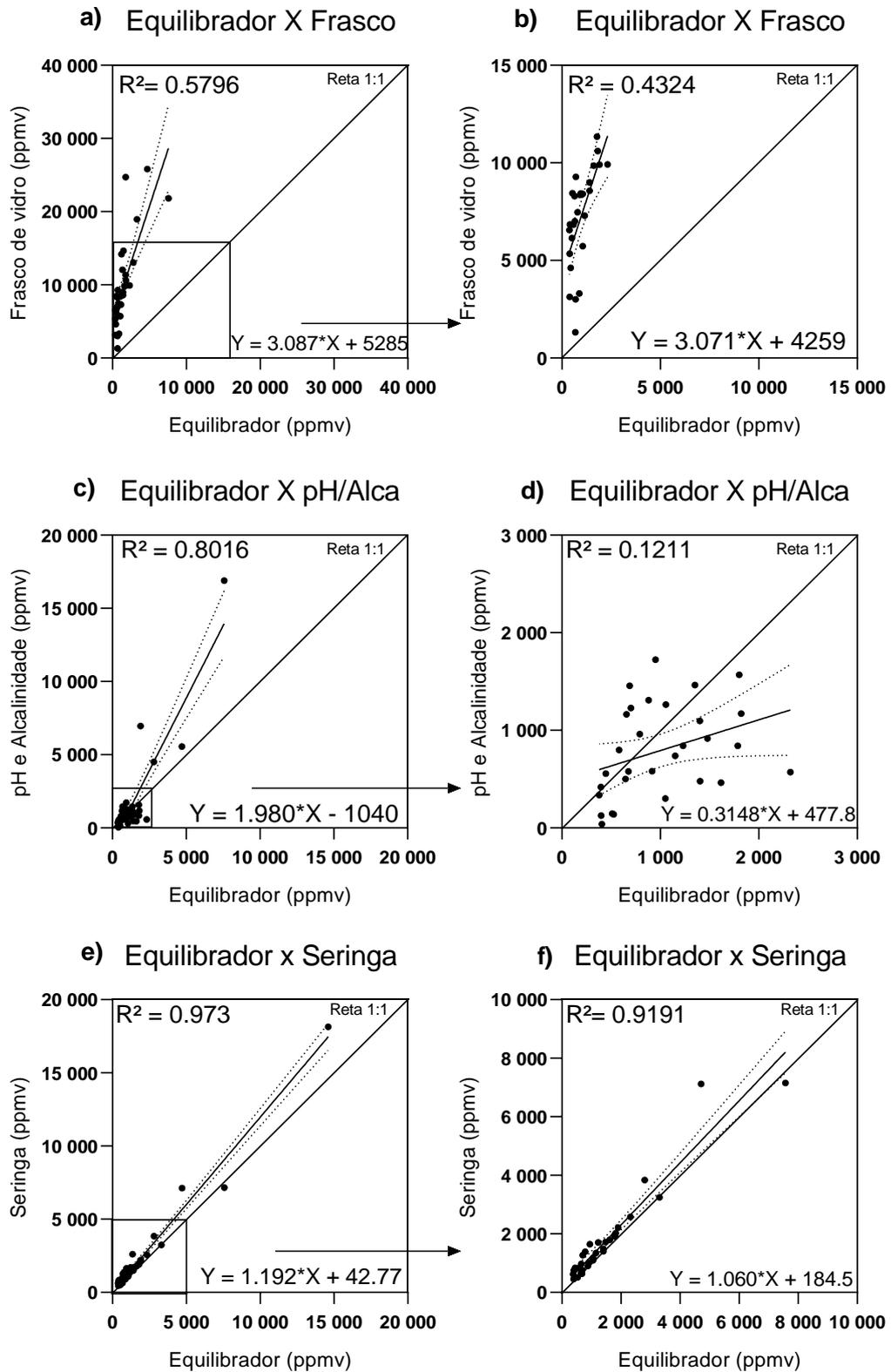
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Para a comparação dos métodos, estabeleceu-se como referência o equilibrador. E na comparação das medições com o equilibrador e o método do frasco de vidro (**figura 26 a,b**), a correlação foi de 0,5796 ( $y = 3.087x + 5285$ ) e em uma escala com valores menores que 15 000 ppmv o  $R^2 = 4,4324$  ( $y = 3.071x + 4259$ ), indicando uma correlação baixa entre esses métodos. Isso foi confirmado pelo  $p = 4,616 \cdot 10^{-11}$  de acordo com o teste de Mann Whitney. Comparando o método do frasco de vidro com os demais, o valor de  $p < 0,05$  (frasco e alcalinidade  $p = 6,814 \cdot 10^{-10}$ ; frasco e seringa  $p = 1,318 \cdot 10^{-10}$ ).

Entre o método do equilibrador e o cálculo indireto de pCO<sub>2</sub> através do pH (**figura 26 c, d**) e alcalinidade, o  $R^2 = 0,816$  para valores de até 20 000 ppmv e um  $R^2 = 0,1211$  quando os valores foram abaixo de 3000 ppmv. De acordo com o teste de Mann-Whitney não houve diferença significativa ( $p = 0,2477$ ) entre esses métodos. No entanto, houve diferença entre os métodos do frasco  $p = 6,814 \cdot 10^{-10}$  e o método da seringa  $p = 0,0181$ .

A comparação entre os métodos seringa e equilibrador apresentaram uma correlação positiva forte com o  $R^2 > 0,9$  tanto com valores altos como mais baixos (**figura 26 e, f**). Na **figura 26f**, o coeficiente angular se aproximou de 1 ( $Y = 1,06x + 184.5$ ), o que indica que as duas metodologias geram resultados coerentes.

**Figura 26** - Comparação das medições de  $p\text{CO}_2$  entre equilibrador e frasco de vidro, pH/Alcalinidade e seringa



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

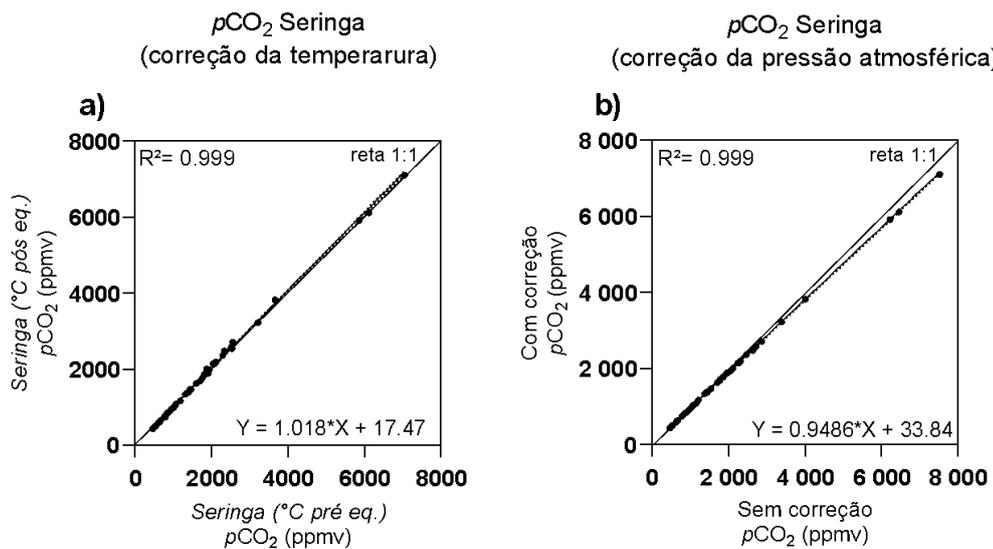
A correção da temperatura (**figura 27a**) e da pressão atmosférica (**figura 27b**) no método da seringa mostrou que não foi relevante para os cálculos da  $p\text{CO}_2$ , apresentando médias próximas (**tabela 4**). A diferença de temperatura da água de antes e depois da equilibrção foi de até  $5^\circ\text{C}$ , e as variações de altitudes foram de até 0,12 atm.

**Tabela 4** - Correção de temperatura e pressão atmosférica nas amostras do método da seringa

Método		Exetainer $^\circ\text{C}$ antes da equi.	Exetainer $^\circ\text{C}$ após a equil	Exetainer (1atm)	Exetainer (atm corrigida)
$p\text{CO}_2$ (ppmv)	N amostral	53	53	53	53
	Média $\pm$ DP	1690 $\pm$ 1369	1738 $\pm$ 1395	1797 $\pm$ 1428	1738 $\pm$ 1395
	Mediana	1341.0	1387.5	1428.2	1387.5
	Mínimo	453.2	451.5	449.9	451.5
	Máximo	7037.35	7125.01	7508.25	7125.01

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

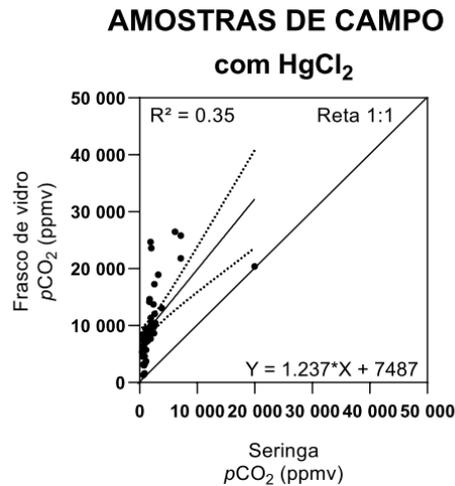
**Figura 27** - Teste de correção de temperatura pré e pós equilibrção (a) e correção da pressão atmosférica (b)



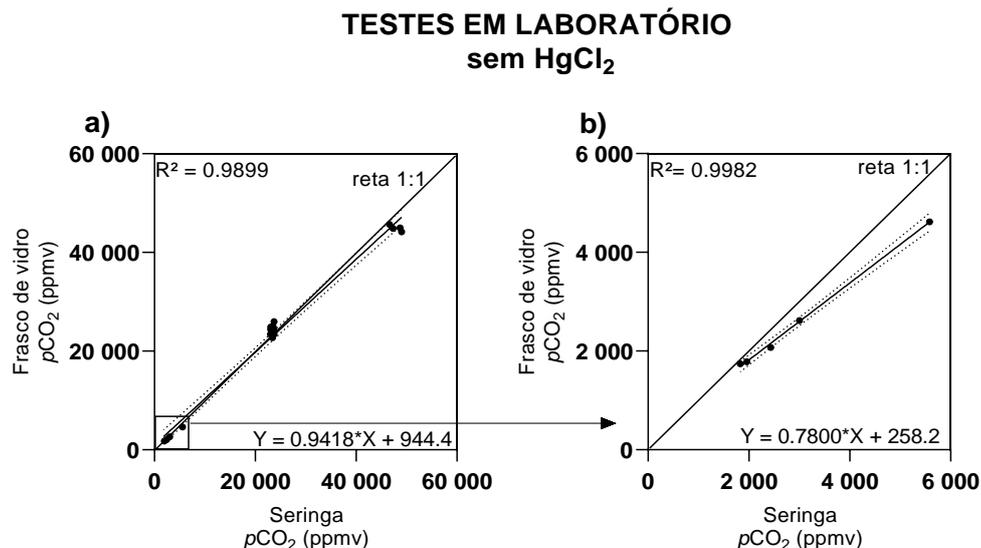
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

As medições da  $p\text{CO}_2$  entre seringa e frasco de vidro com adição do fixador  $\text{HgCl}_2$  (**figura 28**) demonstraram claramente a interferência do cloreto de mercúrio ( $\text{HgCl}_2$ ) nos resultados da  $p\text{CO}_2$ , apresentando uma correlação de  $R^2 = 0,35$  e diferenças significativas entre os métodos ( $p = 1,318 \cdot 10^{-10}$ ). Em contraste, os testes laboratoriais feitos com amostras artificiais entre o método da seringa e do frasco de vidro (**figura 29**) demonstraram que a ausência do fixador  $\text{HgCl}_2$  nos frascos de vidros fez com que a correlação entre os métodos ( $R^2 = 0,98$ ) não apresentasse diferença significativa ( $p = 0,89$ ) a partir do teste de Mann-Whitney.

**Figura 28** - Teste comparativo com os métodos seringa e frasco de vidros com a utilização de cloreto de mercúrio ( $\text{HgCl}_2$ )



**Figura 29** - Teste comparativo com os métodos seringa e frasco de vidros sem a utilização de cloreto de mercúrio ( $\text{HgCl}_2$ )



#### 4.1.2 Carbono inorgânico dissolvido - CID

No carbono inorgânico dissolvido (CID), a comparação foi entre um método direto (frasco de vidro com  $\text{HgCl}_2$  e acidificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e dois métodos indiretos calculados ( $p\text{CO}_2$ /alcalinidade e  $\text{pH}$ /alcalinidade; **figura 30**). A média dos valores nos três tipos de métodos variaram entre 364 a 377  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  e os valores de máximo e mínimos foram semelhantes (**tabela 5**).

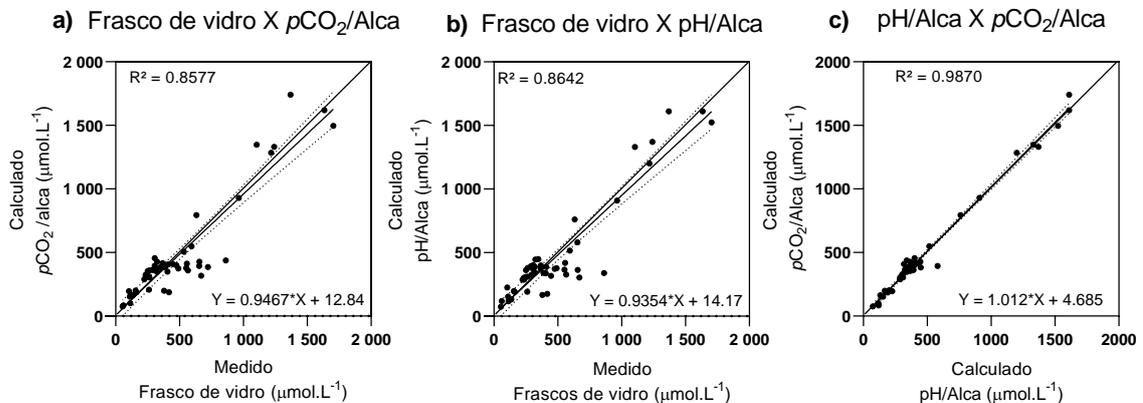
Os valores de CID diretos (medidos) e indiretos (calculado) tiveram uma correlação forte tanto para o método  $p\text{CO}_2/\text{Alcalinidade}$  (**figura 30 a,b**), como para o método  $\text{pH}/\text{Alcalinidade}$  (**figura 30**). Na **figura 30c**, a correlação foi forte ( $Y = 1,012 \cdot X + 4,685$ ;  $R^2 = 0,9870$ ;  $p = <0,0001$ ) nos dois métodos calculados ( $p\text{CO}_2/\text{Alcalinidade}$  e  $\text{pH}/\text{Alcalinidade}$ ). De acordo com o teste estatístico de Kruskal Wallis, nenhum dos métodos apresentaram diferenças significativas dos métodos ( $P = 0,886$ ).

**Tabela 5** - N amostral, média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo dos métodos utilizados para medição do CID

		Frasco de vidro	$p\text{CO}_2/\text{Alca}$	$\text{pH}/\text{Alca}$
CID ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	N amostral	53	53	51
	Média $\pm$ DP	492 $\pm$ 381	478 $\pm$ 389	469 $\pm$ 389
	Mediana	368.1	377.9	364.9
	Mínimo	54.0	76.4	73.4
	Máximo	1704.8	1740.9	1610.5

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

**Figura 30** - Comparação de CID entre os métodos direto e indireto. Frasco de vidro e  $p\text{CO}_2/\text{alca}$  (a); frasco de vidro e  $\text{pH}/\text{Alca}$  (b);  $\text{pH}/\text{alca}$  e  $p\text{CO}_2/\text{alca}$  (c)



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### 4.1.3 Metano ( $\text{CH}_4$ )

Para o metano, os valores das médias, mínimos e máximos estão apresentados na **tabela 6**. A correlação entre o método seringa e frasco de vidro não acidificada, sem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $R^2 = 0,6345$ ) e acidificada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $R^2 = 0,6776$ ) foi moderada (**figura 31 a, b**), sendo que no método com o frasco de vidro não acidificado a correlação foi maior que o frasco de vidro acidificado. No gráfico dos frascos de vidro não acidificado em função das amostras de frasco

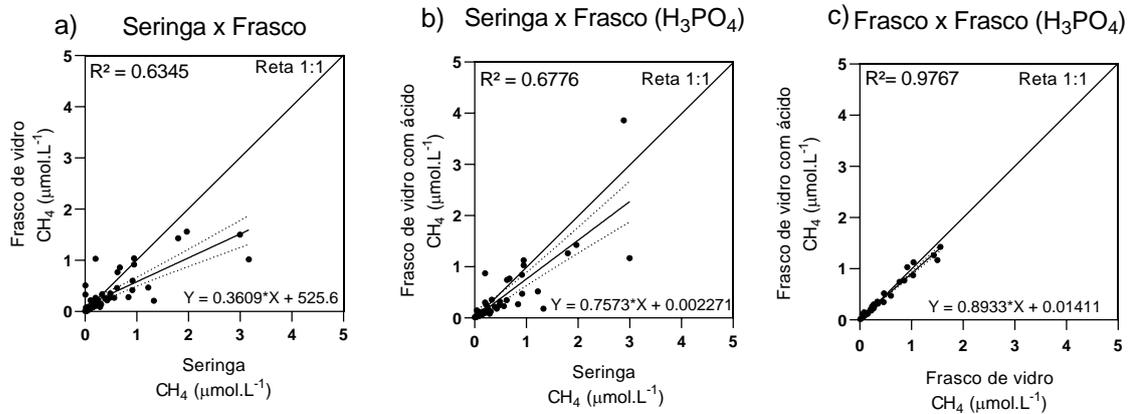
de vidro acidificadas (**figura 31c** – frasco de vidro X frasco de vidro acidificada) houve uma boa correlação maior ( $Y = 0,8933 * X + 0,01411$ ;  $R^2 = 0,9767$ ), demonstrando que a adição do ácido não influencia nos valores do metano. E, segundo o teste de Kruskal Wallis, não ocorreu uma diferença significativa entre os valores de cada método ( $p = 0,5865$ ).

**Tabela 6-** N amostral, média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo dos métodos utilizados para medição de metano

		Seringa	Frasco de vidro	Frasco de vidro (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
<b>CH<sub>4</sub></b> ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	N amostral	48	47	48
	Média $\pm$ DP	0,51 $\pm$ 0,69	0,34 $\pm$ 0,41	0,39 $\pm$ 0,64
	Mediana	0.2	0.2	0.2
	Mínimo	0.7	0.4	0.6
	Máximo	3.0	1.6	3.9

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

**Figura 31-** Comparação entre os métodos seringa e frasco de vidro (acidificado e não acidificado) para a determinação do metano



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

## 4.2 Dados espaciais por sub-bacias

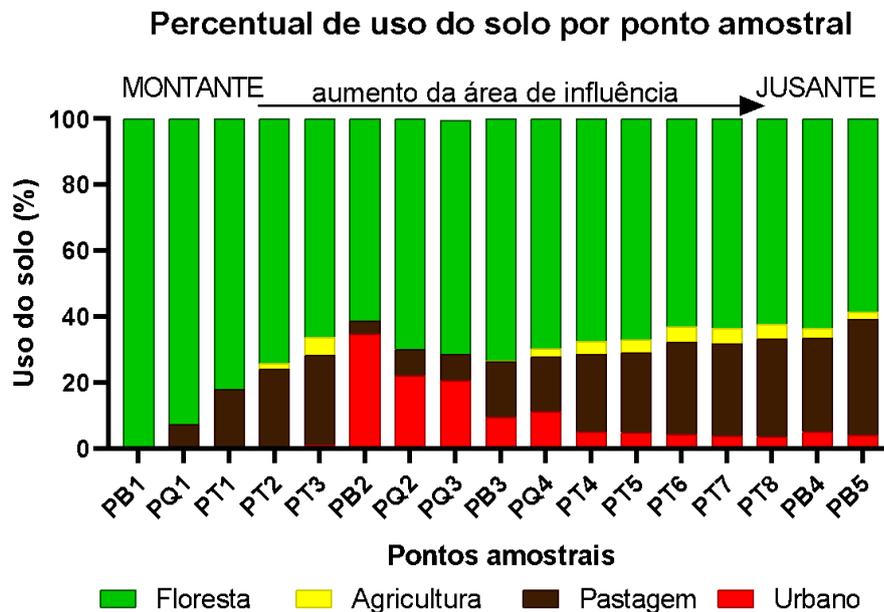
### 4.2.1 Percentual uso do solo

O gráfico da **figura 32** foi organizado com os pontos de montante para jusante para frisar que na porção média dos rios Piabanha e Paquequer há uma área urbana, das cidades de Petrópolis e Teresópolis, respectivamente. As áreas florestadas predominam em todas as áreas de influência (sub bacias), sendo as cabeceiras (PB1, PQ1 e PT1) com maior predominância florestal (acima de 80%).

A pastagem está relacionada à atividade pecuária e é a segunda forma de uso do solo mais presente na bacia. As áreas de pastagens mais expressivas ocorrem nas sub bacias do rio Preto, pontos PT2, PT3, PT4, PT5, PT6, PT7 e PT8. A classe agricultura é também expressiva nas sub bacias dos pontos do rio Preto, onde o PT3 possui a maior área de atividade agrícola, com cerca de 5,25%.

A classe urbana engloba todo o sistema urbano das cidades, municípios, distritos, ruas e vias pavimentadas. A ocupação urbana é maior nos centros das cidades de Petrópolis e Teresópolis, sendo mais marcantes nas sub-bacias dos pontos a jusante dessas duas cidades citadas: PB2 (34,5%) e PQ2 (21,93%) e PQ3 (20,61%).

**Figura 32** - Percentual de uso do solo por ponto de amostragem. A ordem dos pontos amostrais foi agrupada de acordo com a área de drenagem de cada área de influência

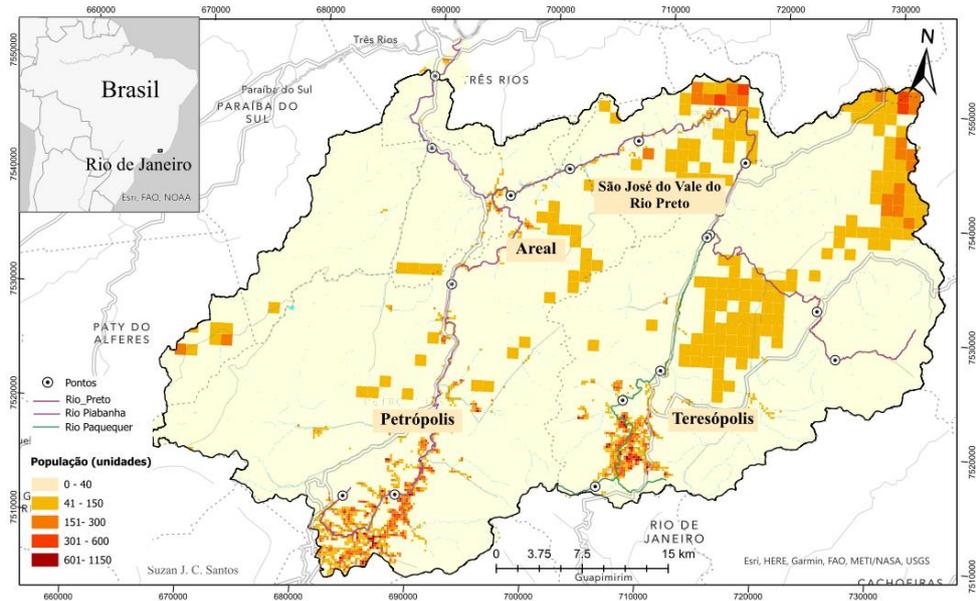


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### 4.2.2 Distribuição populacional e densidade demográfica

Segundo os dados do Censo Demográfico de 2010, há uma concentração da população nas cidades de Petrópolis e Teresópolis quando comparadas às cidades de Areal e São José do Vale do Rio Preto, mostrando que a população está irregularmente distribuída na bacia do rio Piabanha (**figura 33**).

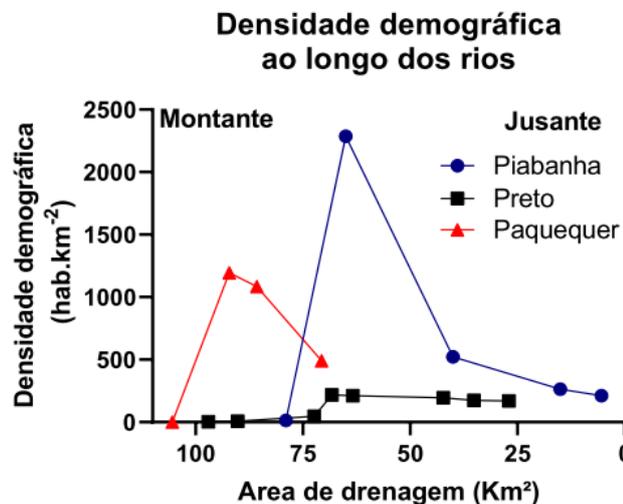
**Figura 33** - Mapa distribuição populacional da bacia do rio Piabanha - RJ



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Os rios com maiores densidades demográficas no seu entorno são o Paquequer e o Piabanha (**figura 34**) e ambos possuem interferência antrópica, como o despejo de esgoto. A cidade de Petrópolis possui uma densidade demográfica no centro urbano 1,9 maior que Teresópolis (**tabela 7**) e o ponto PB2 está localizado no meio da cidade de Petrópolis, enquanto o ponto PQ2 está localizado no meio da cidade de Teresópolis (**figura 34**). Já o rio Preto atravessa uma área mais rural, com predomínio de florestas, agricultura e pastagens, principalmente nos pontos PT1, PT2 e PT3, localizados mais à montante.

**Figura 34** - Densidade demográfica ao longo dos rios



Fonte: Elaborado pela autora (2022) partir de dados do CENSO, 2010.

**Tabela 7** - População e densidade demográfica por área de influência

Ponto amostral	Rio	População	Densidade demográfica (hab.km <sup>2</sup> )	
PB1	Piabanha	16.0	13.0	<i>Mais a montante</i>
PQ1	Paquequer	2.0	0,3	
PT1	Preto	174.0	3,2	
PT2	Preto	598.0	7,1	
PT3	Preto	19 517	48.0	
PB2	Piabanha	119 764	2 286	<i>Cidades</i>
PQ2	Paquequer	104 479	1 196	
PQ3	Paquequer	121 848	1 084	
PB3	Piabanha	226 440	522	
PQ4	Paquequer	131 277	491	
PT4	Preto	151 272	219	
PT5	Preto	152 075	211	
PT6	Preto	168 891	195	
PT7	Preto	174 632	175	
PT8	Preto	176 789	170	
PB4	Piabanha	421 993	264	<i>Mais a jusante</i>
PB5	Piabanha	429 853	212	

Fonte: Dados de população: Censo, 2010.

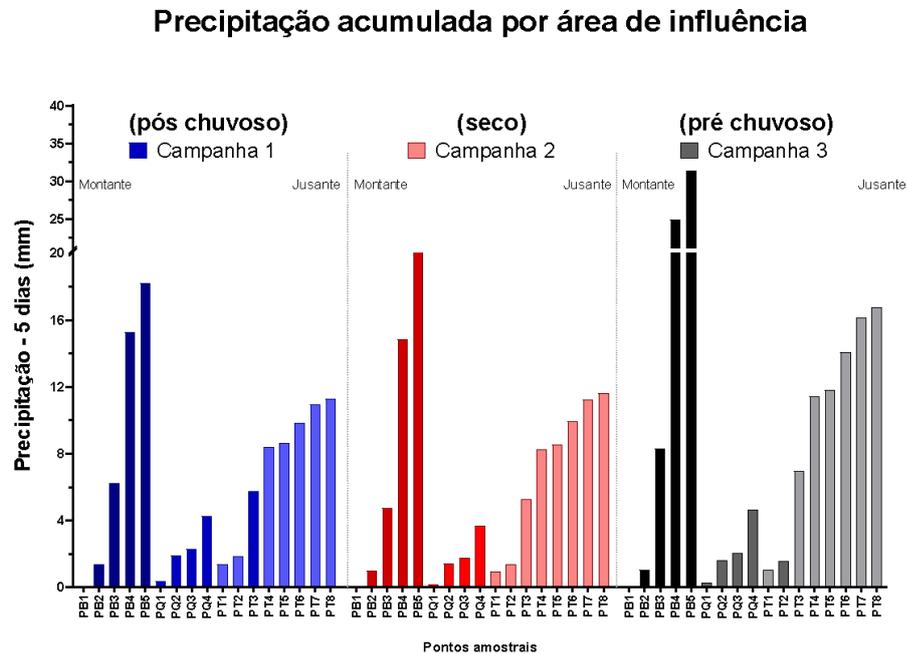
#### 4.2.3 Precipitação acumulada

O período com maiores acumulados de chuva na bacia foi em maio de 2018 e novembro de 2019 quando comparados à campanha de julho de 2019. Em maio de 2018, a média geral de chuva acumulada foi de 11,6 mm. Em julho, grande parte das áreas de influência teve um volume de chuva acumulado abaixo de 1 mm (média de 0,7 mm), enquanto outubro de 2019 teve 30,6 mm de chuva média acumulada.

A campanha de julho de 2019 caracterizou um período seco. Porém, tanto a campanha de maio de 2018, como a campanha de outubro de 2018 marcaram períodos de transição climática: maio marcou uma transição do período chuvoso para o seco (pós chuvoso) e, outubro de 2019, um período de transição do seco para o chuvoso (pré chuvoso).

Em se tratando da distribuição espacial das chuvas, há um maior volume nas regiões de montante dos rios Piabanha, Preto e Paquequer. Este último apresentou os maiores volumes de chuva nas suas sub-bacias (PQ1, PQ2, PQ3 e PQ4) de 54,1 mm acumulado no PQ1 na campanha pós chuva e 64 mm no PQ3 na campanha pré chuvoso (**figura 35**).

**Figura 35** - Precipitação acumulada de 5 dias por área de influência. Os tons entre os grupos das campanhas correspondem a pontos do mesmo rio



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### 4.2.4 Vazão estimada nas seções de amostragem

As vazões foram maiores nas campanhas de outubro de 2019 do que na campanha de maio de 2018, principalmente em PB5 no rio Piabanha, onde a vazão chegou a  $35,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . As menores vazões ocorreram na campanha de julho de 2019, no período de estiagem, com vazão de  $0,032 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  no ponto PB1 em sua nascente. O ponto PB1 apresentou as menores vazões dos pontos de coleta na bacia em todas as campanhas, o que era esperado, dada a sua reduzida área de contribuição.

O esquema da **figura 36** apresenta os valores de vazões estimados para os pontos das campanhas de maio de 2018, julho de 2019 e outubro de 2019. Os resultados estão apresentados seguindo o curso de cada rio da nascente até a foz.

**Figura 36** - Vazão diária estimada ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ) nos rios Piabanha (PB), Paquequer (PQ) e Preto (PT) nas três campanhas amostrais



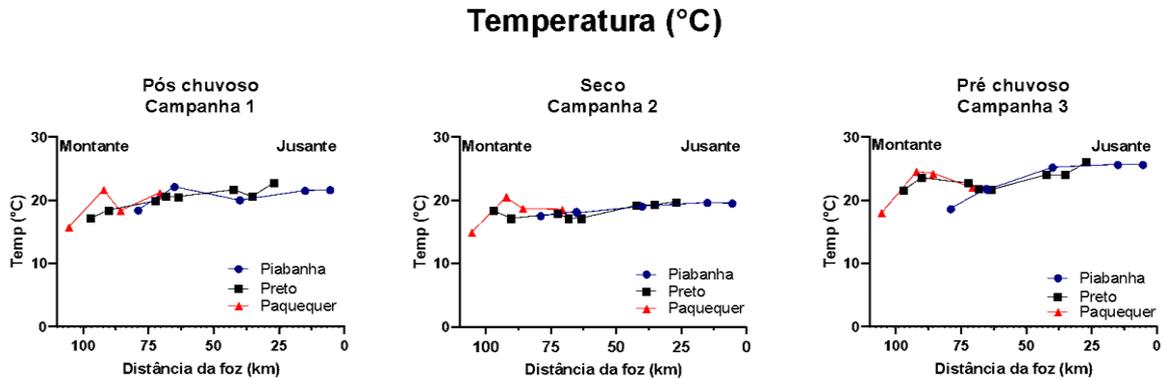
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 4.3 Distribuição dos parâmetros ao longo dos rios

#### 4.3.1 Temperatura

A temperatura das águas fluviais, nos locais de amostragem, variou de 15,7 a 22,7 °C na campanha de maio de 2018. Durante a campanha de julho de 2019, os valores ficaram entre 14,9 e 20,0 °C. Já na de outubro de 2019, as temperaturas ficaram entre 18 e 26 °C. Nesta última campanha foram observadas as maiores temperaturas, ao passo que as menores ocorreram em julho de 2019 - período seco (**tabela 8**). Nas três campanhas, as temperaturas aumentaram em direção a jusante, sendo a maior variação de temperatura (6 °C) observada na campanha 1, no rio Paquequer, entre a nascente (PQ1) e o ponto de amostragem posterior (PQ2) como poder ser observada na **figura 37**.

**Figura 37** - Temperatura dos pontos de amostragens em função da distância dos rios

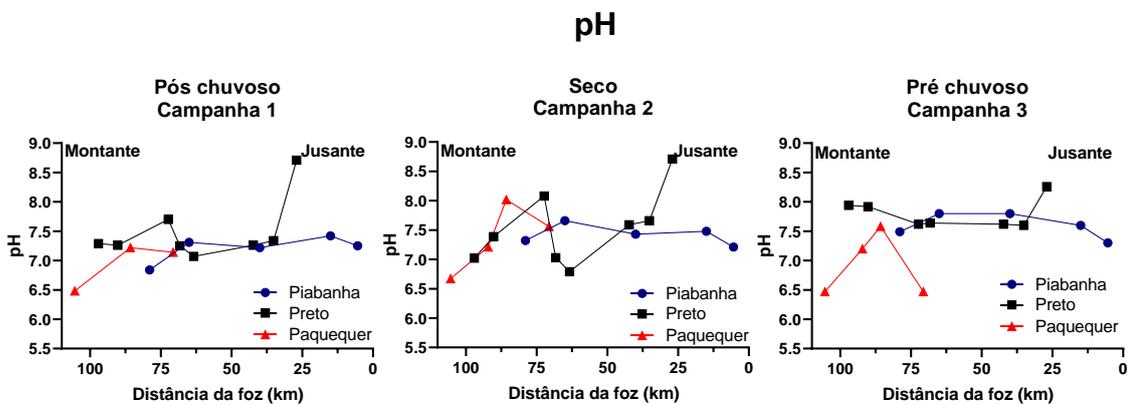


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 4.3.2 pH

O pH variou mais bruscamente ao longo do rio Preto, com valores mais altos no último ponto próximo a confluência com o rio Piabanha. Os menores valores de pH em média foram no rio Paquequer e os valores mais estáveis foram observados ao longo do Rio Piabanha.

**Figura 38**- pH ao longo dos rios



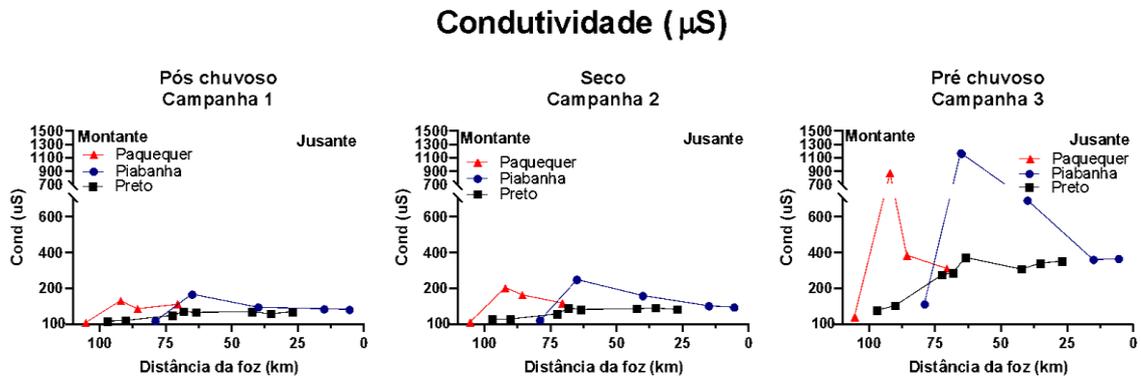
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

### 4.3.3 Condutividade

As maiores variações de condutividade (**figura 39**) foram na campanha 3, nos rios Piabanha (1.159  $\mu\text{S}$ , PB2) e Paquequer (873 $\mu\text{S}$ , PQ2), no ponto amostral que tem maior urbanização e que, ao longo do rio, tendeu a diminuir, à medida que o rio foi se afastando do centro da cidade de Teresópolis. Apesar dessa diminuição, o rio Paquequer contribuiu para o aumento da condutividade no rio Preto (principalmente na campanha de outubro de 2019), visto que tal parâmetro aumentou após a confluência entre eles. O rio Piabanha seguiu a mesma

tendência que o rio Paquequer nas três campanhas: pico de valor na área urbana e tendência a diminuir na direção da jusante.

**Figura 39** - Condutividade nos pontos amostrais em função da distância da foz

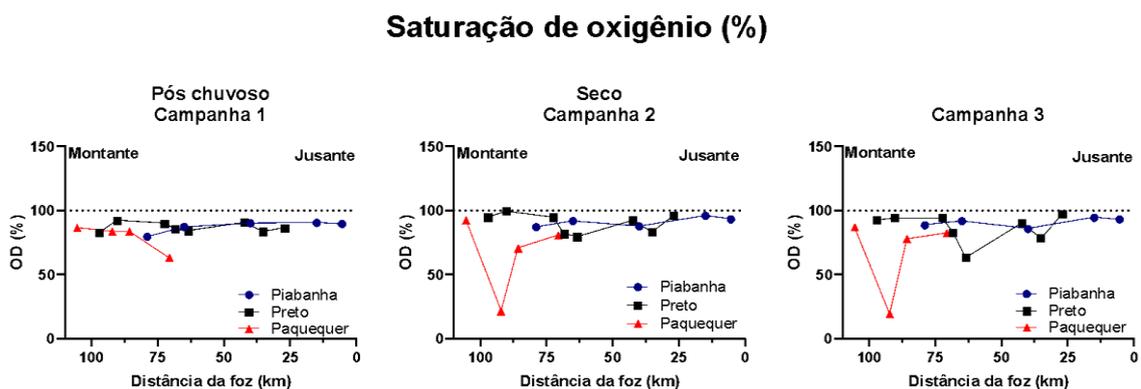


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### 4.3.4 Saturação de oxigênio

Todos os valores de %OD ficaram abaixo de 100% (**tabela 8; figura 40**). A saturação do oxigênio dissolvido nas campanhas variou entre 63 e 92% em maio de 2018, 21 e 99% em julho de 2019 e 19 e 97% em outubro de 2019. As menores saturações de oxigênio dissolvido foram no ponto PQ2 (rio Paquequer, na saída da cidade de Teresópolis), com valores de 21,4 % em julho de 2019 e 19,4 % na campanha de outubro de 2019.

**Figura 40** - Saturação do oxigênio nos pontos amostrais em função da distância da foz



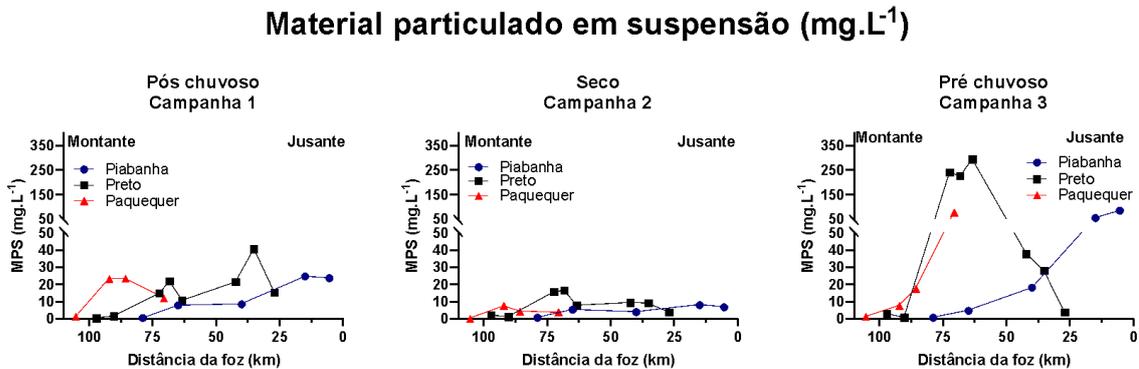
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### 4.3.5 Material Particulado em Suspensão (MPS)

As maiores concentrações de material particulado em suspensão (MPS) foram na campanha três (**tabela 8**), nas amostras pertencentes ao rio Preto, principalmente nos pontos PT3 ( $240 \text{ mg.L}^{-1}$ ), PT4 ( $226 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e PT5 ( $240 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Na campanha de maio de 2018, o

MPS variou entre 40,7 e 0,3 mg.L<sup>-1</sup> e a campanha de julho de 2019 variou entre 16,6 a 0,2 (mg.L<sup>-1</sup>). Notou-se que as cabeceiras (PQ1, PB1 e PT1) nas três campanhas e nos três rios estudados tiveram os menores valores de MPS (**figura 41**).

**Figura 41** - Material particulado em suspensão nos pontos amostrais em função da distância da foz



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

**Tabela 8** - N amostral, média, desvio padrão, mediana, máximo e mínimo por campanha dos parâmetros físico-químicos

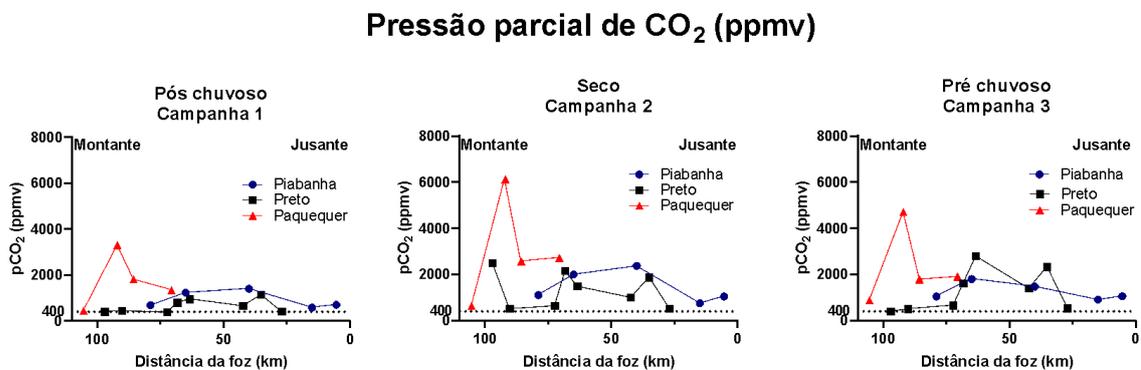
Parâmetro	Legenda	Campanha 1 mai/18	Campanha 2 jul/19	Campanha 3 out/19
Temperatura (°C)	N	17	17	17
	Média ± DP	20.1 ± 1.91	18.3 ± 1.35	22.97 ± 2.37
	Mediana	20.6	18.5	23.5
	Mín	15.7	14.9	18
	Max	22.7	20.5	26.0
Condutividade (µS)	N	17	17	17
	Média ± DP	69.6 ± 42.1	96.76 ± 65.30	376.4 ± 289.24
	Mediana	68.1	88	338
	Mín	7.6	10	39
	Max	165	248.0	1159.0
OD (mg.L <sup>-1</sup> )	N	17	17	17
	Média ± DP	7.55 ± 1.18	8.05 ± 1.75	7.12 ± 1.61
	Mediana	7.9	8.55	7.61
	Mín	3.78	1.95	1.62
	Max	8.7	9.6	8.3
OD (%)	N	17	17	17
	Média ± DP	85.16 ± 6.65	84.74 ± 18	83.06 ± 18.45
	Mediana	86.2	91.8	88.6
	Mín	63.2	21.4	19.4
	Max	92	99.5	97.1
MPS (mg.L <sup>-1</sup> )	N	17	17	17
	Média ± DP	14.85 ± 11.09	6.25 ± 4.71	64.68 ± 94.62
	Mediana	14.78	5.37	18.2
	Mín	0.28	0.17	0.65
	Max	40.67	16.62	294.0

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### 4.3.6 Carbono inorgânico e orgânico

Os valores de  $p\text{CO}_2$  que foram adotadas para o estudo foram provenientes da técnica com seringa e eles variaram abruptamente entre os pontos amostrais e as campanhas. A menor média foi observada na campanha (980 ppm) (**tabela 9; figura 42**). O rio Paquequer (PQ2) nas três campanhas foi o que apresentou os maiores valores de  $p\text{CO}_2$  (6,139 ppmv na campanha três) com uma diminuição abrupta em direção à sua jusante. Em todas as campanhas, as concentrações da  $p\text{CO}_2$  se mantiveram acima do nível atmosférico de 400 ppm (**figura 42**) e consequentemente, as águas se comportaram como fonte de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 42** - Pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

**Tabela 9** - N amostral, média, desvio padrão, mediana, máximo e mínimo por campanha das espécies de carbono e alcalinidade total

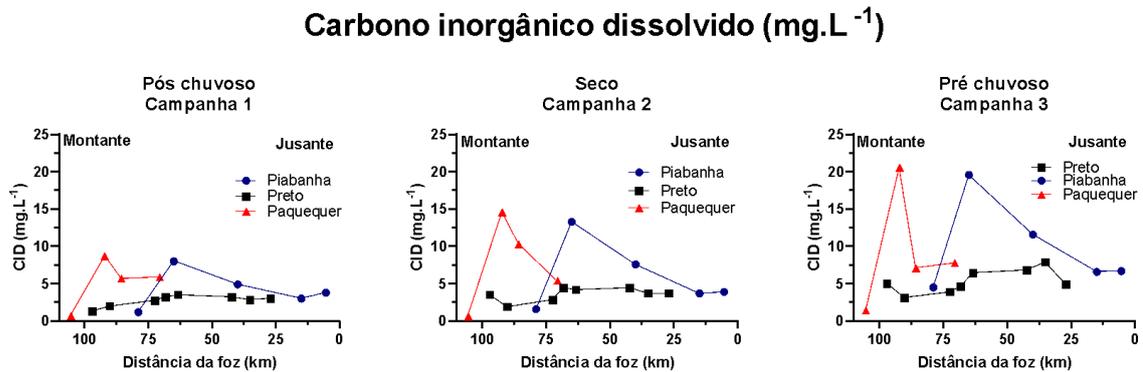
Parâmetro	Legenda	Pós chuvoso (Campanha 1) Mai/2018	Seco (Campanha 2) Jul/2019	Pré chuvoso (Campanha 3) Out/2019
$p\text{CO}_2$ (ppmv)	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	980 ± 732	1700 ± 1369	1518 ± 1061
	Mediana	700,0	1492	1403
	Mínimo	378	523	399
	Máximo	3300	6139	4715
$\text{CH}_4$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	0,60 ± 0,97	1,58 ± 4,74	2,1 ± 6,49
	Mediana	0,21	0,31	0,25
	Mínimo	0,002	0,01	0,02
	Máximo	3,17	19,9	27,1
	N amostral	16	16	16

<b>CID</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	Média ± DP	3,74 ± 2,24	5,26 ± 3,94	5,2 ± 3,94
	Mediana	3,2	3,9	6,63
	Mínimo	0,73	0,65	1,37
	Máximo	8,67	14,5	20,5
<b>Alcalinidade</b> (umol.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	263 ± 81,6	415 ± 313	470 ± 408
	Mediana	275	333	346
	Mínimo	64	47	64
<b>COD</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	2,26 ± 0,93	2,55 ± 1,25	4,35 ± 1,04
	Mediana	2,14	2,26	4,39
	Mínimo	0,91	0,83	1,92
<b>COP</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	1,33 ± 1,27	0,78 ± 0,66	4,11 ± 6,22
	Mediana	1,15	0,61	1,80
	Mínimo	0,10	0,02	0,06
<b>COP</b> (%)	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	13,44 ± 9,6	13,9 ± 9,5	10,3 ± 7,5
	Mediana	11,7	10,0	8,25
	Mínimo	4,45	5,17	3
<b>COT</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	3,6 ± 2,1	3,32 ± 1,85	8,47 ± 6,4
	Mediana	3,09	3,03	6,42
	Mínimo	1,09	0,91	1,98
<b>COT</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	3,6 ± 2,1	3,32 ± 1,85	8,47 ± 6,4
	Mediana	3,09	3,03	6,42
	Mínimo	1,09	0,91	1,98
<b>COT</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	3,6 ± 2,1	3,32 ± 1,85	8,47 ± 6,4
	Mediana	3,09	3,03	6,42
	Mínimo	1,09	0,91	1,98
<b>COT</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	3,6 ± 2,1	3,32 ± 1,85	8,47 ± 6,4
	Mediana	3,09	3,03	6,42
	Mínimo	1,09	0,91	1,98
<b>COT</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	3,6 ± 2,1	3,32 ± 1,85	8,47 ± 6,4
	Mediana	3,09	3,03	6,42
	Mínimo	1,09	0,91	1,98
<b>COT</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	N amostral	16	16	16
	Média ± DP	3,6 ± 2,1	3,32 ± 1,85	8,47 ± 6,4
	Mediana	3,09	3,03	6,42
	Mínimo	1,09	0,91	1,98

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

O CID apresentou uma maior variação nos rios Paquequer e Piabanha na região urbana das cidades de Petrópolis e Teresópolis, nas três campanhas amostrais (**figura 43**). A média do CID na terceira campanha foi quase duas vezes maior que na primeira campanha (**tabela 9**). Na campanha três, o PQ2 foi responsável pela maior concentração de 20.5 mg. L<sup>-1</sup> CID, seguido do ponto PB2 - 19.4 mg. L<sup>-1</sup>. Ao longo do contínuo do rio, observou-se uma queda nas concentrações.

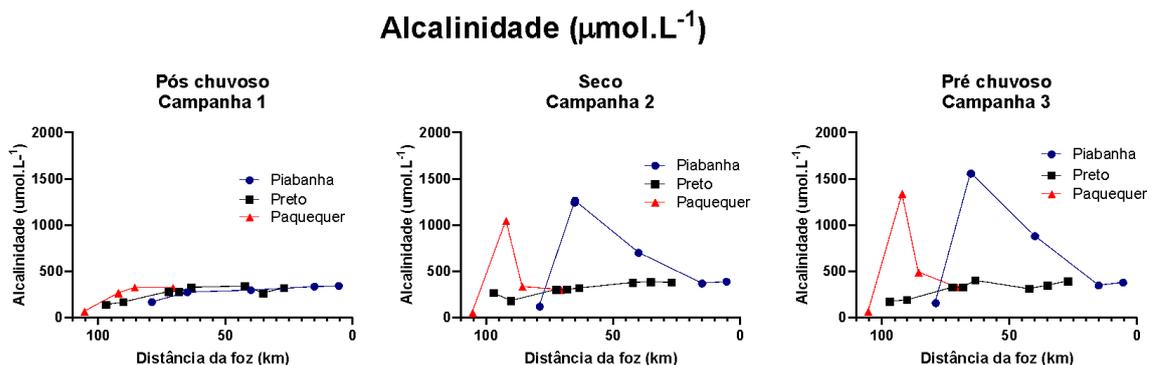
**Figura 43** - Carbono inorgânico ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

As concentrações da alcalinidade variaram entre 64 e 343  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  na campanha um, 47 a 317  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  na campanha dois e 64 a 1557  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  na campanha três (**tabela 9**). Os pontos com concentrações mais expressivas foram nos rios Piabanha e Paquequer na campanha dois e três a jusante da cidade de Teresópolis (PQ2) e Petrópolis (PB2 e PB3). A alcalinidade no rio Preto permaneceu semelhante nas três campanhas, mas foi observado um aumento das concentrações da alcalinidade a partir da confluência do rio Preto com o Rio Paquequer (**figura 44**).

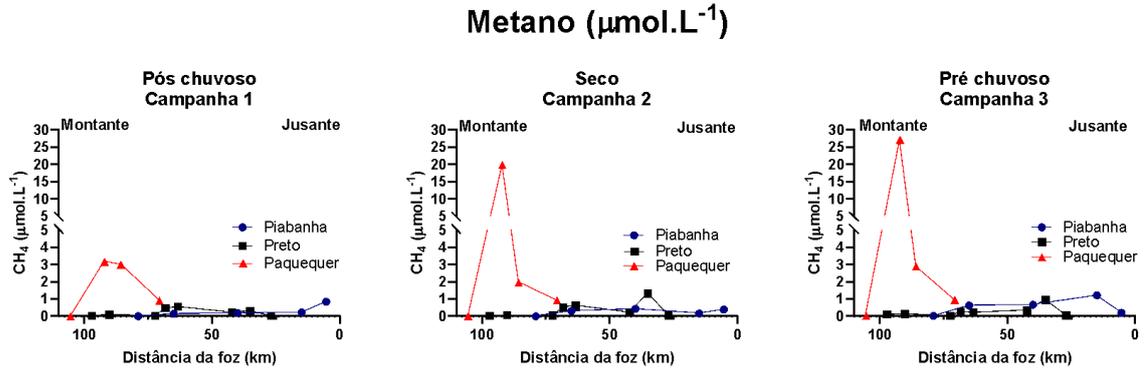
**Figura 44** - Alcalinidade ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

As concentrações de metano na água dos rios pela técnica da seringa da bacia do Piabanha variaram expressivamente nas campanhas dois (0,0 – 19,9  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) e três. (0,0 – 27,1  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ; **tabela 9**). Entre os rios, o Paquequer manteve nas três campanhas as maiores concentrações observadas, com destaque para os pontos PQ2 e PQ3 (**figura 45**).

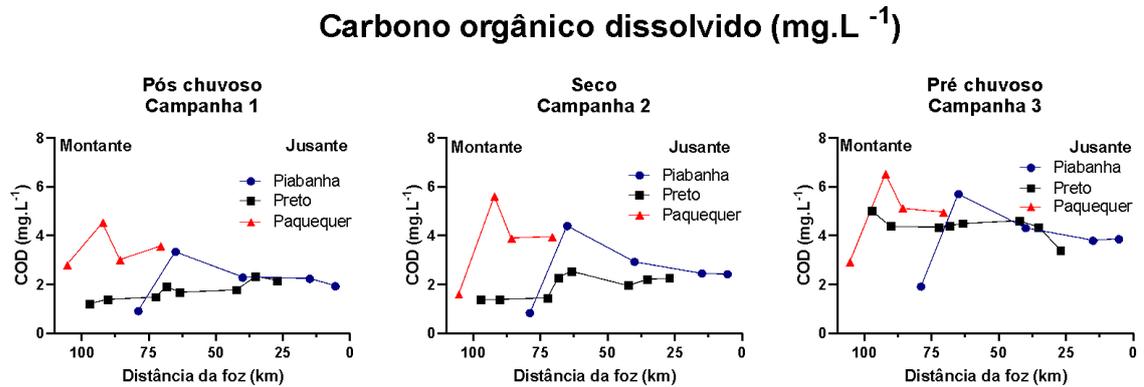
**Figura 45** - Concentrações de metano ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Os valores de carbono orgânico (COD e COP) foram menores do que os valores de CID nas três campanhas (**tabela 9**). Porém, em relação as espécies de carbono orgânico, a forma dissolvida prevaleceu sob forma particulada (**figura 46 e 47**).

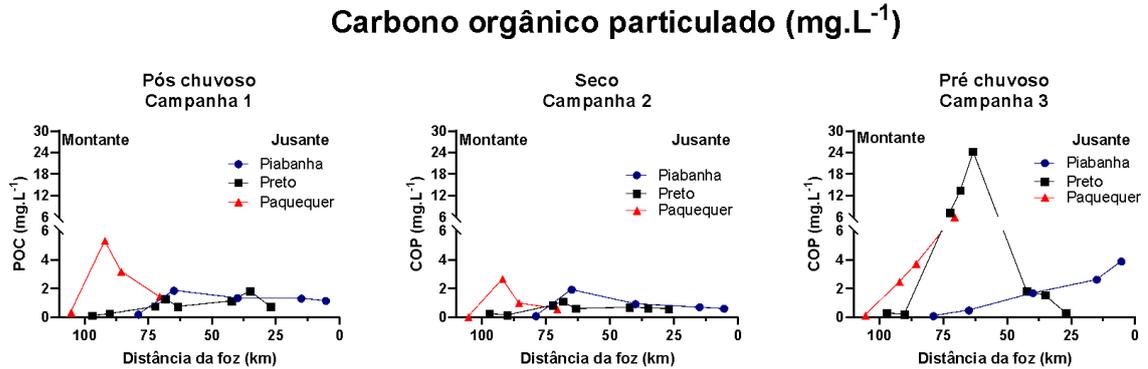
**Figura 46** - Carbono orgânico dissolvido ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Os maiores valores de carbono orgânico dissolvido e particulado foram nos pontos com maior urbanização, como o município de Teresópolis (PQ2) e Petrópolis (PB2), principalmente nas campanhas um e dois. Na campanha três, os valores de COD observados foram superiores às campanhas anteriores, assim como o COP, que apresentou valores acima de  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  nos pontos do rio Preto (PT3, PT4 e PT5). No rio Preto ressalta-se um aumento nas formas inorgânicas e orgânicas de carbono na confluência do rio Paquequer, o que contribuiu de forma expressiva com o aumento das concentrações do carbono.

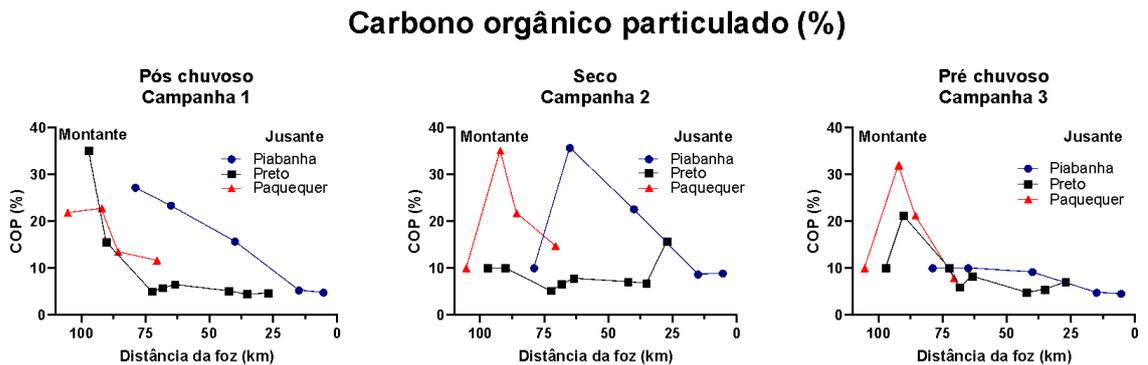
**Figura 47 - Carbono orgânico particulado ao longo dos rios Piabanha, Preto e Paquequer**



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

O COP % na campanha 1 foi mais representativo no MPS nos pontos à montante com valores acima de 20% tendendo a diminuir em direção à jusante (abaixo de 20%). Na campanha 2, o COP correspondeu a mais de 35% do material particulado no PQ2 (Teresópolis) e PB2 (Petrópolis) - pontos estes com as maiores densidades demográficas da bacia. Por fim, na campanha 3, o PQ2, situado no rio Paquequer, o COP se manteve acima dos 30% (como na segunda campanha), com o PT2 no rio Preto, representando mais de 20% da fração da matéria orgânica. Fato este igualmente alto na primeira campanha para este mesmo ponto à montante (figura 48).

**Figura 48 - Carbono orgânico particulado**



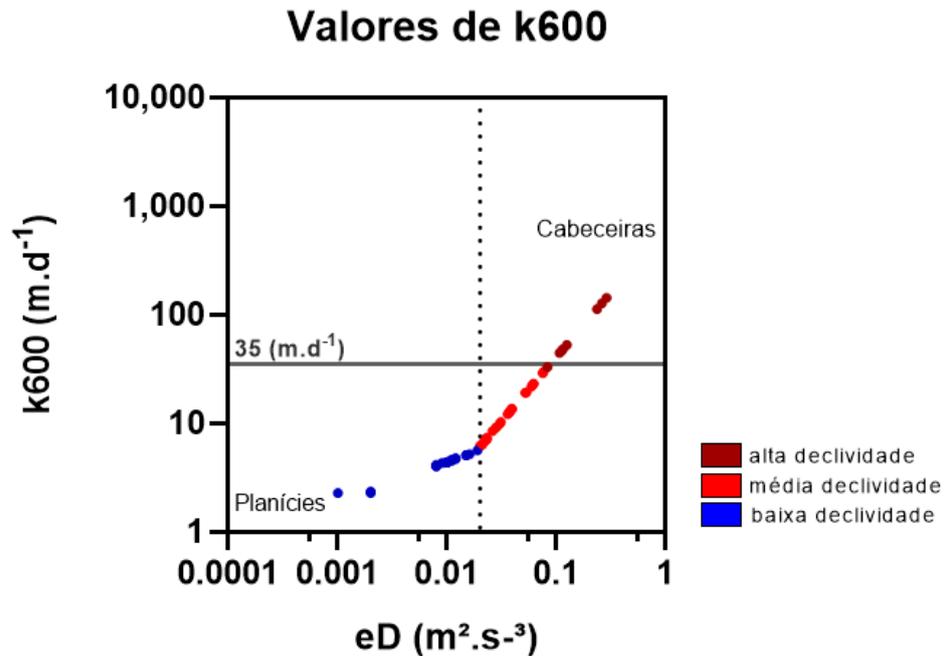
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

#### 4.4 Valores de coeficientes de trocas gasosas

Na bacia do rio Piabanha,  $eD$  foi  $< 0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$  nos pontos do rio Preto PT2, PT3, PT4, PT5, PT7 e o PQ4 no rio Paquequer. Esses trechos de rio, são caracterizados por trajetos mais suaves e menos turbulentos que o restante da bacia.

Já os pontos dos rios classificados com o  $eD > 0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$  corresponderam aos pontos PB2, PB3, PB4, PB5, PT6, PT8, PQ2 e PQ3 localizados em trechos de rio mais turbulentos. Ainda nesta classificação há um destaque para os valores acentuados de  $k600$  nas áreas de cabeceiras (PB1 PT1 e PQ1), como pode ser observado na **figura 49**.

**Figura 49** - valores de  $k600$  de acordo com a energia de dissipação. Linha cinza ( $35 \text{ m.d}^{-1}$ ) teoricamente equivale à troca gasosa máxima devido apenas a difusividade



Fonte: ULSETH *et al.*, 2019.

Os valores de  $k600$  variaram entre  $9,49 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  (PT4) a  $593 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  (PQ1), sendo o valor máximo de cabeceiras e o valor mínimo encontrado nas planícies. E a média do coeficiente de troca ficou em torno de  $82,949 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  (**tabela 14 – Apêndice D**).

## 5 DISCUSSÕES

### 5.1 Estabelecimento de metodologias para medições de $p\text{CO}_2$ , CID e $\text{CH}_4$

#### 5.1.1 Pressão parcial de $\text{CO}_2$ ( $p\text{CO}_2$ )

A técnica da seringa, quando correlacionada com o equilibrador, foi também vista nos trabalhos de Abril *et al.* (2015) em rios africanos (Congo, Kivu, Zambezi, Athi-Galana-Sabaki, Shimba hills e Tana) e no rio Meuse (Bélgica), demonstrando ser uma técnica consistente para medições diretas de  $p\text{CO}_2$  águas fluviais. A grande vantagem do método da seringa é a não necessidade de levar um equipamento mais sofisticado como o equilibrador e o li-cor no campo. Com isso, não há necessidade da presença integral de pesquisadores no momento da amostragem. Observadores podem ser treinados para fazerem a amostragem do gás que são armazenados em um *exetainer* que podem ser conservados em temperatura ambiente antes de serem analisados no laboratório.

Na determinação da  $p\text{CO}_2$  pela técnica do frasco de vidro, observou-se uma superestimação em relação a todos os outros métodos. A adição de  $\text{HgCl}_2$  leva a um aumento artificial nas concentrações de  $\text{CO}_2$  causada pela provável precipitação de  $\text{HgCO}_3$  na amostra (BORGES *et al.*, 2019). Testes em laboratório com amostras de frasco de vidros sem  $\text{HgCl}_2$  confirmaram a influência desse sal na concentração do  $\text{CO}_2$  (**figura 28 e 29**). Vale ressaltar que o cloreto de mercúrio ( $\text{HgCl}_2$ ) é um composto altamente tóxico que volatiliza levemente em temperatura normal e apreciavelmente a  $100^\circ\text{C}$  e o seu manuseio deve ser eliminado ou minimizado sempre que possível (PUBCHEM, 2020).

O método indireto calculado (pH/alcalinidade) não apresentou uma superestimação bem definida dos valores de  $p\text{CO}_2$ . Isso vem de encontro ao esperado e ao que Abril *et al.* (2015) reportaram em seus trabalhos em rios tropicais africanos (República Democrática do Congo) e Cotovicz *et al.* (2016) trabalharam no estuário do Rio São Francisco (Brasil). Isso é devido a presença de alcalinidade orgânica que altera o cálculo da  $p\text{CO}_2$ . De fato, quando a alcalinidade está baixa e a concentração da matéria orgânica está alta (como ocorre em águas pretas tropicais, como no rio Negro), o pH da água não está sendo somente controlado pelos equilíbrios do sistema carbonato, mas também pelos ácidos húmicos e fúlvicos provenientes da decomposição da matéria orgânica.

### 5.1.2 Carbono inorgânico dissolvido (CID)

A boa correlação do CID entre as medições diretas e indiretas indicaram que ambas as técnicas geraram resultados semelhantes. Apesar disso, utilizar os parâmetros  $p\text{CO}_2$ /alcalinidade ao invés de pH/alcalinidade para determinar o CID é uma boa alternativa para evitar erros devido às imprecisões comuns nos valores de pH, particularmente em águas ácidas com baixa condutividade elétrica (ABRIL *et al.*, 2015; COTOVICZ *et al.*, 2016). Trabalhos em ambientes de água doce como lagos, rios e riachos utilizam mais métodos diretos como a técnica do equilibrador e do frasco de vidro (HÉLIE *et al.*, 2002; FINLAY, 2003; RAYMOND *et al.*, 2004).

É importante notar que a adição de  $\text{HgCl}_2$  aumentou artificialmente os valores medidos de  $p\text{CO}_2$ , mas teve pouco impacto na determinação de CID. Isso reforça a interpretação de que o  $\text{HgCO}_3$  precipita e libera  $\text{CO}_2$  (BORGES *et al.*, 2019). E, após a adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o precipitado formado torna-se completamente dissolvido e a determinação CID da concentração de  $\text{CO}_2$  no *headspace* fica com valores semelhantes a outros métodos.

### 5.1.3 Metano ( $\text{CH}_4$ )

Houve muita variação na comparação entre o método do frasco de vidro e a seringa, resultando em uma correlação relativamente baixa (**figura 31**). Provavelmente, essa diferença metodológica está relacionada à perda do gás durante a técnica de *headspace* no frasco de vidro, quando se descarta parte da água e acrescenta-se ar ( $\text{N}_2$ ). A agitação da água com o ar dentro do frasco de vidro garante que a maior parte do metano seja transferida da fase aquosa para a gasosa. Como a solubilidade do metano na água é baixa, parte do metano pode entrar em equilíbrio com a fase gasosa antes do final da criação do *headspace*, e ocorrer o escape de gás para o ambiente. Outra possibilidade é a ocorrência de vazamento de gás das amostras pelo septo de borracha que lacra o frasco de penicilina, pois o metano é menos solúvel em água quando comparado ao  $\text{CO}_2$ .

As concentrações de metano foram relativamente baixas na maioria das amostras (entre 0 e  $2 \mu\text{mol. L}^{-1}$ ) das águas coletadas nos rios da bacia do Piabanha. Porém em estudos de ambientes marinhos as concentrações de  $\text{CH}_4$  são menores ainda (abaixo de  $0,01 \mu\text{mol. L}^{-1}$ ). Isso demonstra o desafio de se medir o metano sem contaminação com o ar atmosférico (MAGEN *et al.*, 2014) nos ambientes. Além dessa dificuldade analítica, a dinâmica do metano requer maiores testes e um maior  $n$  amostral, pois as concentrações variam bastante ao longo do tempo, do local e das circunstâncias ambientais (STANLEY *et al.*, 2016). Além disso, a

medição da concentração de CH<sub>4</sub> com a técnica da seringa parece relativamente robusta, com a vantagem de medir pCO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> junto na mesma amostra de gás.

## 5.2 Fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em rios da bacia do Piabanha

### 5.2.1 Circulação do carbono na bacia do rio Piabanha

O predomínio de cachoeiras e corredeiras ao longo dos rios Piabanha, Paquequer e Preto é um fator que contribui para aeração natural das águas destes rios. O fluxo turbulento causado pelas quedas d'água oferece mais área de superfície para que o oxigênio se dissolva e conseqüentemente se observe maiores níveis de saturação nas águas.

As propriedades biogeoquímicas da bacia do Piabanha analisadas por Alvim (2016) para o ciclo do nitrogênio também são relevantes para o ciclo do carbono. Alvim (2016) analisou com precisão o balanço de nitrogênio orgânico e inorgânico e descreveu um padrão a jusante nos rios Paquequer e Piabanha: o nitrogênio orgânico predominantemente proveniente das águas residuais das cidades de Petrópolis e Teresópolis foi eficientemente convertido em amônio (pela degradação microbiana aeróbia da matéria orgânica) e depois para nitrato (por bactérias nitrificantes) no rio a jusante, devido à alta declividade e às altas taxas de oxigenação. Como as condições óxicas foram mantidas, a desnitrificação foi aparentemente limitada. Para o carbono, um padrão geral semelhante é observado: um aumento de carbono orgânico e inorgânico entre a cabeceira da floresta e as cidades, com uma diminuição dos valores a jusante. É importante salientar que mesmo os valores tendendo a diminuir após as cidades, os valores ficaram um pouco maiores que as cabeceiras (**figuras 43 a 48**).

No entanto, o aumento relativo das concentrações entre as cabeceiras montanhosas preservadas e as áreas urbanas é menos pronunciado para as espécies de carbono do que para as espécies de nitrogênio. As cabeceiras naturalmente apresentam altas concentrações de carbono, principalmente sob forma de carbono orgânico. Esses picos observados em áreas urbanas apareceram claramente nos rios Piabanha e Paquequer e foram mais pronunciados para CID, AT, pCO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, MPS e COP (**figuras 43,44, 42,45, 41,47 e 48**) do que para COD (**figura 46**). Eles também foram mais pronunciados durante a estação chuvosa, sugerindo que a mobilização de carbono da bacia foi mais intensa do que a diluição pela água da chuva. A diminuição a jusante de todas as espécies de carbono pode ser explicada em parte pela respiração heterotrófica aeróbia que converte carbono orgânico em CO<sub>2</sub> e, ao mesmo tempo, taxas de desgaseificação muito altas de CO<sub>2</sub>, bem como diluições com afluentes menos impactados, como o Rio Preto.

Mas apesar dessa aeração natural, a influência antrópica, principalmente associada ao lançamento de esgotos é um fator que influencia tanto nos parâmetros físicos – químicos como nas espécies de carbono ao longo dos rios, como alta condutividade (**figura 39**) e baixa saturação de oxigênio dissolvido (**figura 40**) nas zonas urbanas (PB2, PQ2 e PQ3). Foi observado condições de anoxia no ponto amostral que corta a cidade de Teresópolis (PQ2). Os valores de oxigênio dissolvido (OD) ficaram abaixo do estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05, que prevê um valor mínimo de 6,0 mg/L para a preservação da vida aquática. A região urbana do Paquequer pareceu ser mais impactada em termo de concentração de gases ( $p\text{CO}_2$  alta e oxigênio baixo) pelo despejo de esgoto doméstico que a região urbana do rio Piabanha, embora o município de Teresópolis (rio Paquequer) tenha uma população menor que o município de Petrópolis (rio Piabanha). Isso provavelmente se deve ao fato das águas residuais despejadas em Teresópolis não possuem quaisquer tratamentos em contraste com Petrópolis que pretende tratar 74% dessas águas (**tabela 10**).

**Tabela 10** - Esgotamento sanitário dos municípios da bacia do rio Piabanha

Município	População estimada [2020] (Hab.)	População no último censo [2010] (Hab.)	Densidade demográfica [2010] hab/km <sup>2</sup>	Esgotamento sanitário	Fossa septica	Coleta e tratamento	coleta sem tratamento	sem tratamento e sem coleta
Petrópolis	306.678	295.917	371,85	82,10%	7%	<b>74%</b>	19%	0%
Teresópolis	184.240	163.746	212,49	67,2 %	33%	<b>0</b>	38%	29%
Areal	12.669	11.423	102,99	47 %	13%	0	38%	49%
São Jose do Vale do Rio Preto	21.916	20.251	91,87	40,3 %	20%	0	30%	50%

Fonte: INEA, 2020.

Além da influência do despejo de águas residuais nos valores de oxigênio e condutividade, houve também um aumento das concentrações de COD, COP, CID e alcalinidade (**figura 46, 43, 47 e 48**). Estudos recentes relataram que as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) aumentam substancialmente a jusante de grandes cidades metropolitanas da Califórnia e Maryland (EUA) com águas residuais tratadas ou não despejadas no rio (SICKMAN *et al*, 2007; HOSEN *et al*, 2014). Além disso há um aumento considerável na  $p\text{CO}_2$  e no  $\text{CH}_4$  dissolvidos na água dos rios a jusante das cidades (**figura 42 e 45**), antes desses gases saírem para a atmosfera nos trechos extremamente turbulentos dos rios Piabanha e Paquequer. Estudos em rios da Coreia do Sul a partir de incubações sugerem que as águas residuais não tratadas que são descarregadas diretamente nos rios em muitos países em desenvolvimento aumentam drasticamente a taxa de emissões de GEE dos rios a jusante (Kim *et al*, 2021). Mas grande parte do  $\text{CO}_2$  transportado pelos rios escapa para a atmosfera na própria região, como é visto nos rios que desembocam no estuário Scheldt, localizado entre a Bélgica

e a Holanda (ABRIL *et al.*, 2000). Em geral, as águas dos rios são naturalmente supersaturadas com CO<sub>2</sub> (RICHEY *et al.*, 2002; COLE *et al.*, 2007; ABRIL e BORGES, 2019). Diante disto, a rápida urbanização e a mudança no uso e cobertura do solo estão contribuindo substancialmente para as emissões fluviais de carbono (Abril *et al.*, 2000; XIA *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2018). O nível de *p*CO<sub>2</sub> é significativamente mais alto em rios que drenam áreas urbanas, assim como Tang *et al.* (2021) relatou nos rios Taohua, na área montanhosa do reservatório das Três Gargantas, na China. Por essa razão, podemos esperar que a degradação aeróbica da matéria orgânica ocorra nos rios poluídos, melhor arejados, a jusante das cidades, e converta o carbono orgânico em CO<sub>2</sub> que é imediatamente emitido para a atmosfera.

Da mesma forma, picos de alcalinidade foram observados nas áreas urbanas durante as campanhas dois e três (**figura 44**). Esses picos nas áreas urbanas revelam uma fonte diferente do intemperismo das rochas. Esta fonte é causada pela degradação anaeróbica da matéria orgânica nas redes de esgoto, como relatado na altamente poluída bacia do rio Sheldt (ABRIL; FRANKIGNOULLE, 2001). Na região mais a jusante do rio turbulento (bem oxigenado), processos de reoxidação, como a nitrificação (ALVIM, 2016), contribuem juntamente com a diluição de afluentes menos poluídos, para o declínio progressivo da alcalinidade, pois esses processos liberam prótons que titulam a alcalinidade em CO<sub>2</sub> (ABRIL; FRANKIGNOULLE, 2001).

### 5.2.2 Integração dos fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

Os fluxos de gás das águas dos rios e córregos para a atmosfera mostraram grande variabilidade espacial, de acordo com o valor das concentrações de gás nas águas e velocidade de transferência do gás (**figura 50**).

Quatro regiões foram definidas de acordo com esse critério: região A, que corresponde as cabeceiras montanhosas florestadas e altitude acima de 1000m; a região B, que abrange os córregos com altitude inferior a 1000m com declividade moderada; região C, que compreende da região urbana e a região D que considera somente o tronco principal dos rios Paquequer, Preto e Piabanha (**figura 50**).

Na região A, a velocidade de transferência de gás calculada é muito alta ( $304 \pm 194$  cm.h<sup>-1</sup>) por causa da alta inclinação, e onde os valores de *p*CO<sub>2</sub> são moderados ( $699 \pm 287.8$  ppmv), mas ainda supersaturados o suficiente para gerar alta desgaseificação de CO<sub>2</sub>. Concentrações e fluxos de CH<sub>4</sub> permanecem baixos na região A. A desgaseificação muito alta de CO<sub>2</sub> foi relatada recentemente em córregos alpinos, impulsionada predominantemente pela

contribuição de CO<sub>2</sub> das águas subterrâneas (HORGBY *et al.* 2019; CLOW *et al.* 2021). No caso do rio Piabanha, observou-se que em pontos próximos ao PB1 há também altos valores da pCO<sub>2</sub> em águas subterrâneas, com valor médio de pCO<sub>2</sub> de 14.058 ± 6.230 ppmv (N=3).

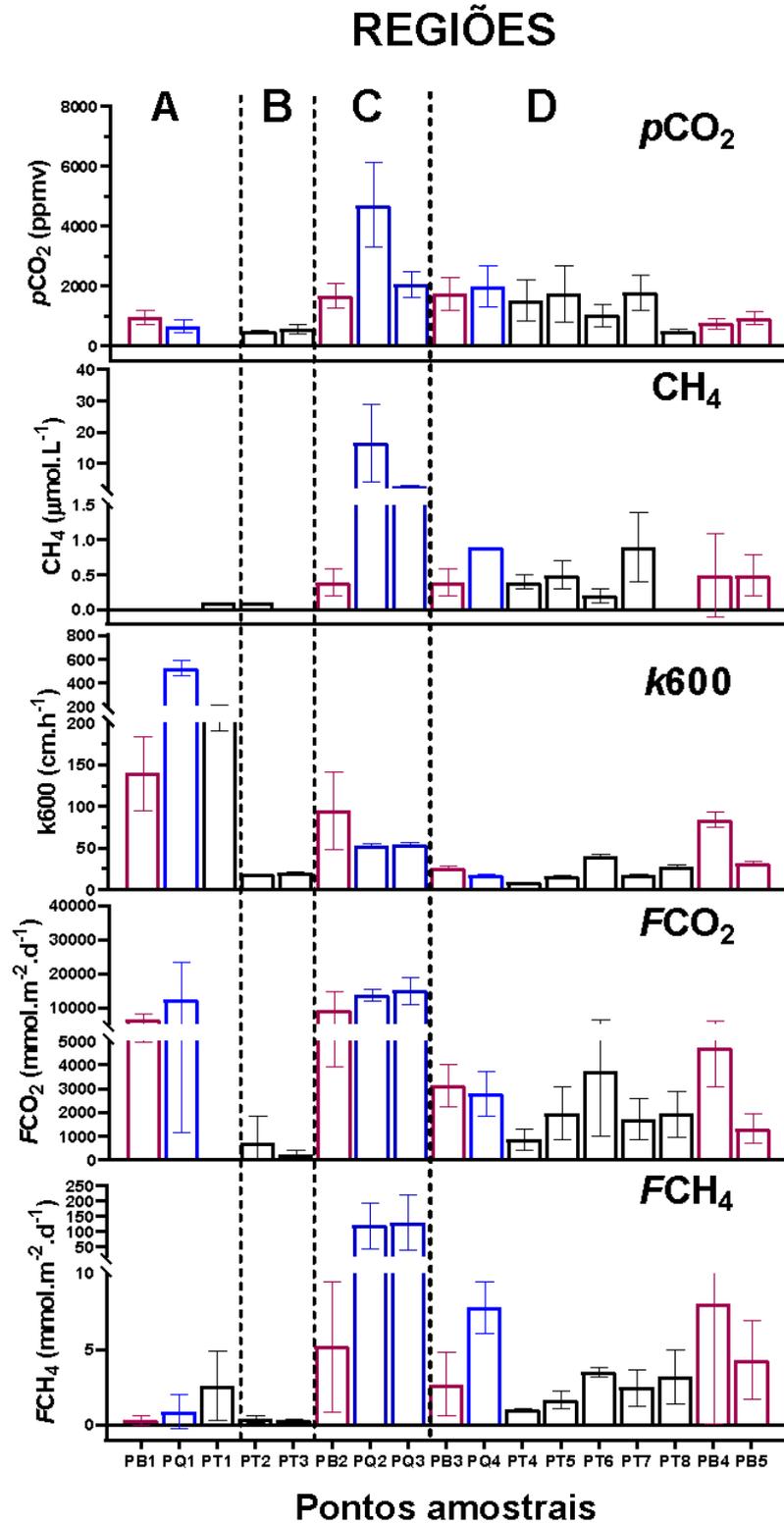
De fato, as águas subterrâneas são a principal contribuição para os rios de cabeceira onde o CO<sub>2</sub> externo é conhecido por predominar sobre o CO<sub>2</sub> interno, ou seja, o CO<sub>2</sub> que resulta da degradação microbiana do carbono orgânico no próprio sistema aquático (HOTCHKISS *et al.* 2015). Os valores de fluxos de CO<sub>2</sub> estão na faixa mais alta daqueles relatados em vários riachos de montanha (**tabela 11**). Os fluxos mais altos em nosso local de estudo também podem ser explicados pela temperatura muito mais alta em comparação com as montanhas alpinas, que aumentam o valor de pCO<sub>2</sub> e, portanto, a taxa de desgaseificação de CO<sub>2</sub>. Esses córregos, onde o tempo de residência é muito curto, atuam como condutores de gás das águas subterrâneas para a atmosfera (HORGBY *et al.* 2019; CLOW *et al.* 2021).

**Tabela 11** - Comparação da pCO<sub>2</sub> e taxas de evasão do CO<sub>2</sub> das cabeceiras de riachos

Localização	pCO <sub>2</sub> (ppmv)	FCO <sub>2</sub> (mmol C·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )	Referência
Bacia do Piabanha- Brasil, riachos de altitude	873	8140	Este estudo
Suíça, riacho alpino	634	2601	Horgby et al. (2019c)
Áustria, riachos alpinos	794	270	Schelker et al. (2016)
Alasca, EUA, córrego boreal	1417	450	Crawford et al. (2013)
Wyoming, EUA, riachos alpinos	391	-1.73	Kuhn et al. (2017)
Platô Tibetano, China, rios de alta altitude	982	446	Qu et al. (2017)
Planalto de Loess, China, rio	1068	161	Ran et al. (2017)
Suécia, streams de primeira ordem	1445	691	Humborg et al. (2010)

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

**Figura 50** - Concentrações, fluxos de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e coeficiente de troca gasosa ( $k_{600}$ ) nos pontos amostrais. Regiões: altitude (A); abaixo de 1000m (B); urbano (C) e corredores (D)

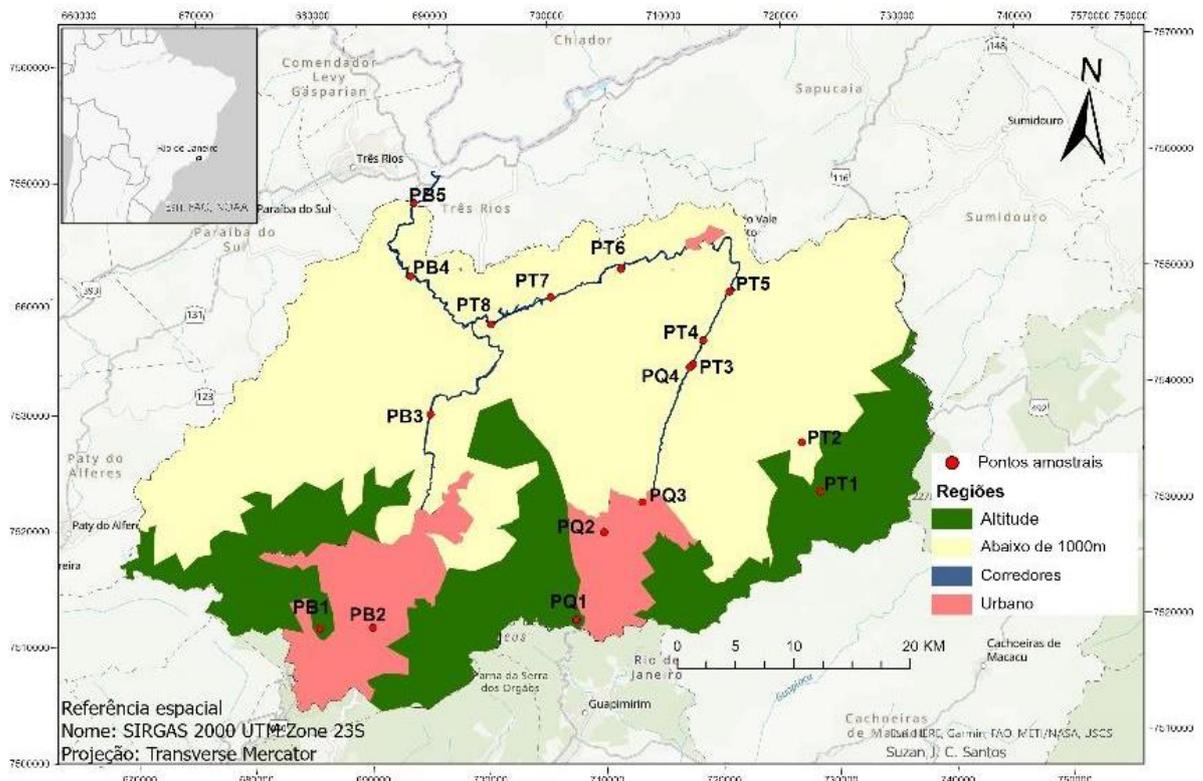


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Na segunda região (B), devido a declividade moderada, a velocidade de transferência do gás é baixa e sem influência de cidades na bacia (**figura 51**). As estações PT2 e PT3 são representativas dessa região ocupada por floresta e pastagem (**figura 51**) e respondem por 63% da área total de drenagem. Com inclinações muito mais baixas, os valores de  $k600$ ,  $FCO_2$  e  $FCH_4$  são os mais baixos na região B (**figura 51; tabela 12**).

A terceira região denominada de C é composta pelas áreas urbanas de Petrópolis e Teresópolis (**Figura 50**), onde foram observadas concentrações máximas de  $pCO_2$  e  $CH_4$  (**figura 50**). Como as duas cidades ainda estão localizadas em uma região montanhosa, sua velocidade de transferência de gás é relativamente alta, embora 3 a 8 vezes menor do que nas cabeceiras montanhosas (**Figura 50 -  $k600$** ). Por fim, para dar conta do impacto observável da influência dos efluentes nos fluxos de  $CO_2$  e  $CH_4$ , definimos uma quarta região que consiste no corredor do Rio Piabanha, Rio Paquequer e Rio Preto sob a influência das cidades de Petrópolis e Teresópolis, Areal e São José do Vale do Rio Preto (**Figura 51**).

**Figura 51-** Mapa com as regiões de altitude (A), Abaixo de 1000m (B), urbano (C) e corredores (D)



Utilizando o software Arcgis Pro, foi calculada a área dos rios e córregos dessas quatro regiões. Para estes cálculos, utilizamos o comprimento trechos dos rios e a ordem que foram obtidos a partir da base de dados do INEA/RJ. A partir desses estimamos uma largura média, de acordo como o determinado em campo em nossas estações de amostragem de ordem 1 (largura 1m) a ordem 6 (largura 35m). As áreas molhadas dessas quatro regiões estão indicadas na **tabela 12**. A área total molhada (12,8 km<sup>2</sup>), representa 0,6% do total da bacia.

**Tabela 12** - Integração dos fluxos por classes nas unidades de mm.m<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup> e Ton.C.dia<sup>-1</sup>

Campanhas	Classe	Área molhada km <sup>2</sup>	K600 cm.h <sup>-1</sup>	FCO <sub>2</sub> mmol.m <sup>-2</sup> . d <sup>-1</sup>	FCH <sub>4</sub> mmol.m <sup>-2</sup> . d <sup>-1</sup>	FCO <sub>2</sub> TonC.dia <sup>-1</sup>	FCH <sub>4</sub> TonC.dia <sup>-1</sup>
Pós Chuvoso (C1)	A	1,6	333	2 318	1	45	0,01
	B	8,7	21	30	0	3	0,03
	C	2,0	51	9 974	28	239	0,68
	D	0,6	29	1 359	3	9	0,02
	<b>TOTAL</b>					<b>296</b>	<b>1</b>
Seco (C2)	A	1,6	282	8 674	1	167	0,01
	B	8,7	20	1 200	0	125	0,03
	C	2,0	74	15 633	84	375	2,03
	D	0,6	29	2 875	3	19	0,02
	<b>TOTAL</b>					<b>686</b>	<b>2</b>
Pré chuvoso (C3)	A	1,6	289	10865	3	209	0,05
	B	8,7	21	231	1	24	0,05
	C	2,0	77	12657	142	304	3,41
	D	0,6	33	3188	6	21	0,04
	<b>TOTAL</b>					<b>558</b>	<b>4</b>
Todos	A	1,6	304	7 112 ± 7 926	1,3 ± 1,7	137	0,02
	B	8,7	20	487 ± 773	0,3 ± 0,1	51	0,04
	C	2,0	67	12 754 ± 4 342	84,9 ± 84,2	306	2,04
	D	0,6	30	2 773 ± 1 603	3,9 ± 0,1	17	0,03
	<b>TOTAL</b>		<b>13</b>			<b>510</b>	<b>2</b>

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

A integração dos fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> de acordo com essas quatro regiões fornece um fluxo total de carbono para a atmosfera de 510 TC/dia, sendo 99,6% CO<sub>2</sub> e 0,4% CH<sub>4</sub>. A região A (montanhas florestadas acima de 1.000m) e C (áreas urbanas) contribuem respectivamente com 27% e 60% do fluxo total de CO<sub>2</sub>, embora representem, respectivamente, apenas 12% e 15% do espelho d'água e apenas X% e Y% da superfície da bacia hidrográfica. A área urbana (Classe C) também é um *hotspot* de emissão de CH<sub>4</sub>, pois contribui com 95% do fluxo total de CH<sub>4</sub>. Sazonalmente, no período seco foi observado uma maior FCO<sub>2</sub> (682 TonC.dia<sup>-1</sup>), com destaque para área urbana (**área C, tabela 12**). Porém os fluxos de metano foram maiores no período chuvoso em todas as classes.

### 5.2.3 Comparação entre fluxos verticais e horizontais e potenciais impactos antropogênicos

Os fluxos de gás das águas dos rios e córregos para a atmosfera mostraram grande heterogeneidade espacial, de acordo com o valor das concentrações de gás nas águas e velocidade de transferência do gás (**figura 50**).

Os fluxos horizontais de todas as espécies de carbono (COD, COP, CID e alcalinidade) podem ser calculados em cada estação de amostragem e para as três campanhas de amostragem, multiplicando as concentrações pela descarga. Em seguida, calculamos o fluxo médio para as três campanhas. Na escala de toda a bacia hidrográfica (Estação PB5), o fluxo horizontal representa 21,3 TC.dia<sup>-1</sup>, dos quais cerca de metade é orgânico (COD e COP) e metade é inorgânico (CID). Assim, a rede hidrográfica do rio Piabanha emite 23 vezes mais carbono para a atmosfera do que exporta para o rio Paraíba do Sul (**tabela 13**). A razão entre emissões e exportações na bacia do Piabanha é, portanto, muito maior do que para os rios mundiais em escala global (razão 1-3, COLE *et al.* 2007; CIAIS *et al.* 2008) ou para outro rio tropical como o Amazonas (razão de 5, RICHEY *et al.* 2001).

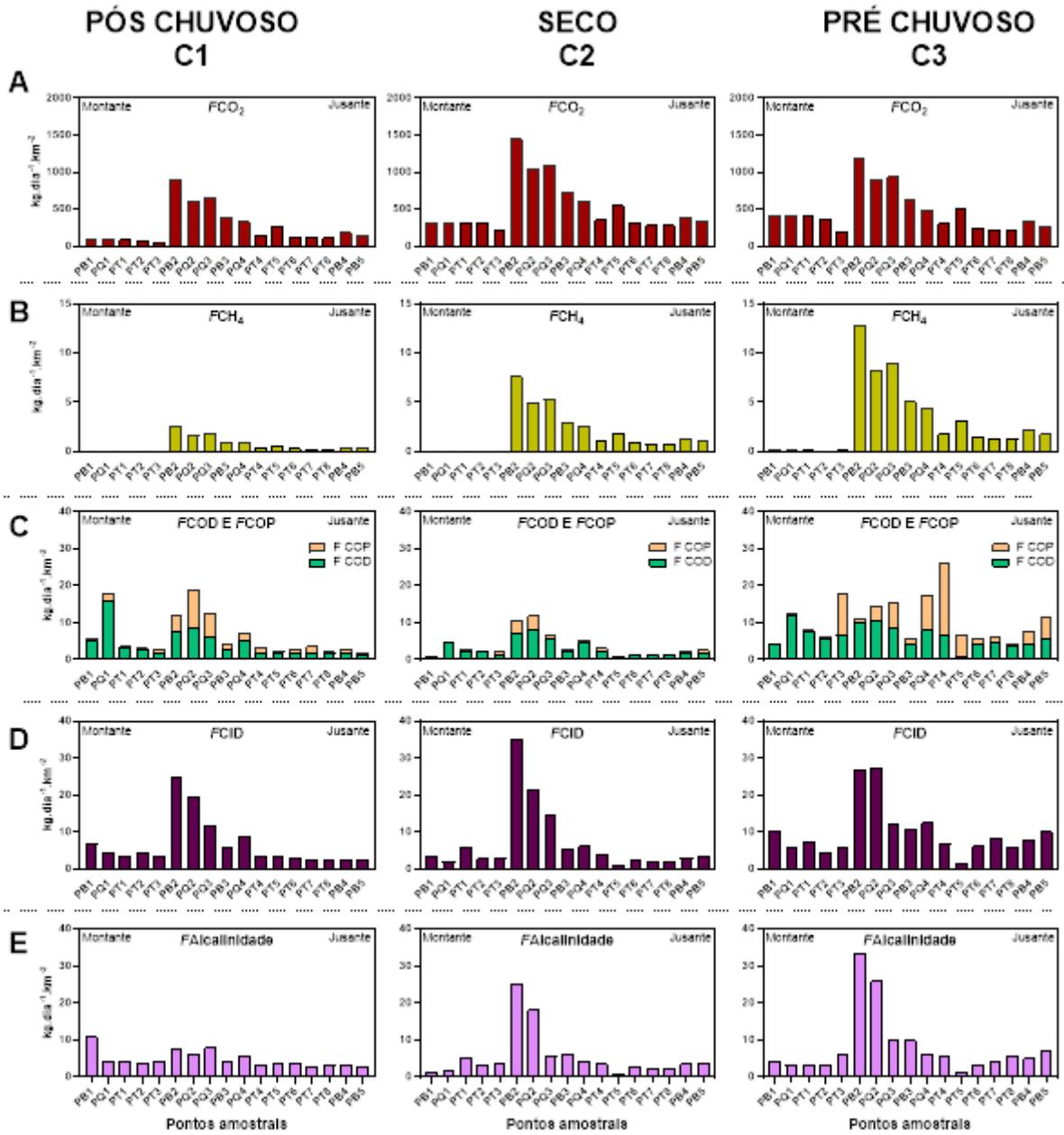
**Tabela 13** - fluxos horizontais e verticais de carbono na bacia do Rio Piabanha

	TC Ton dia <sup>-1</sup>
<b>Fluxos Verticais</b>	
Emissão de CO <sub>2</sub>	504
Emissão de CH <sub>4</sub>	2
<b>Emissão total de gás</b>	<b>506</b>
<b>Fluxos Horizontais</b>	
Exportação de COD	6,1
Exportação de COP	4,5
Exportação de CID	10,7
<b>Exportação total de carbono</b>	<b>21,3</b>
Aporte humano (águas domésticas)	16,1

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

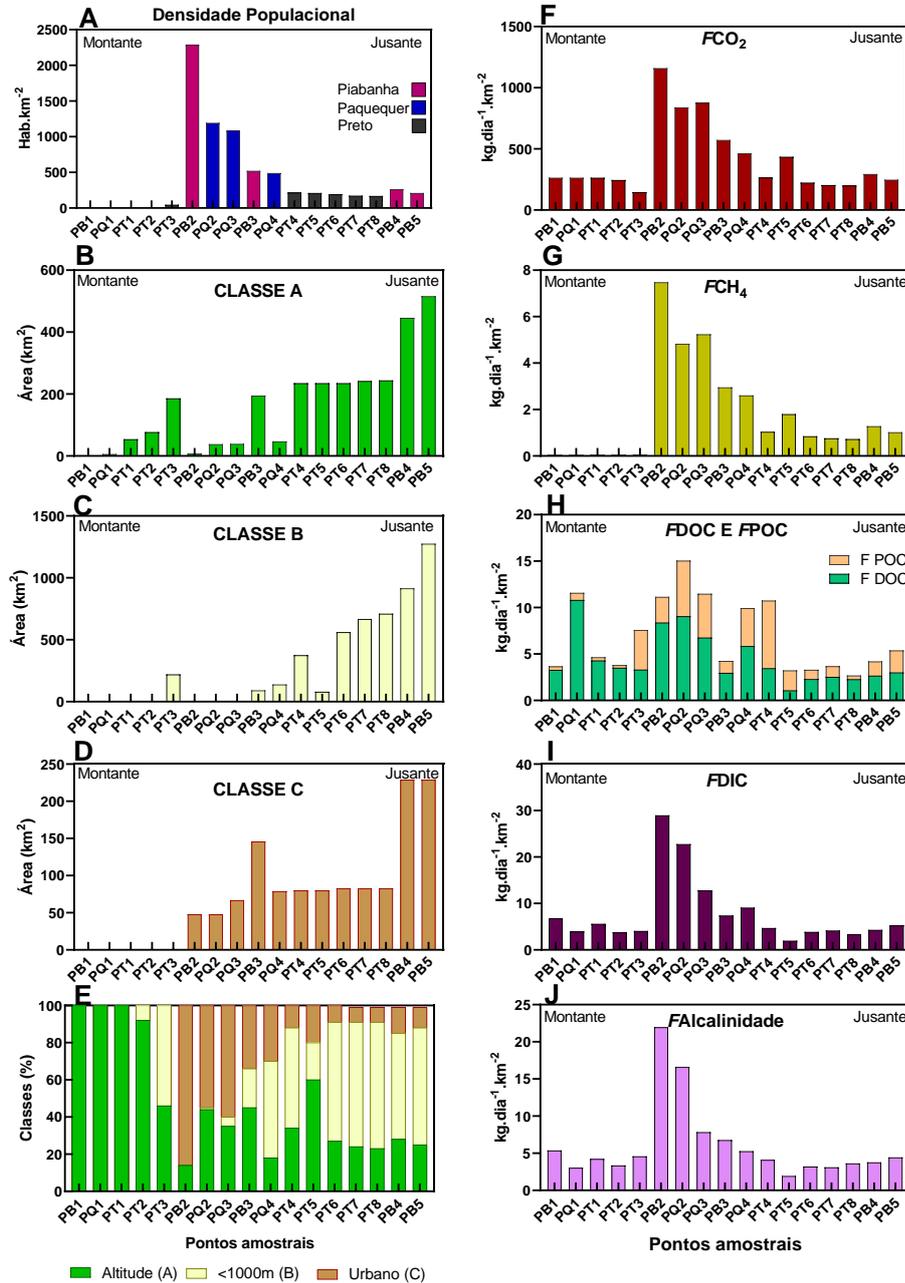
Para investigar como esses fluxos verticais e horizontais estão distribuídos nas diferentes regiões da bacia, expressamos os dois tipos de fluxos de carbono nas unidades kgC por dia e km<sup>2</sup> para cada estação amostral e também por campanha. Para isso, os fluxos horizontais em cada estação foram divididos pela área da superfície da sub-bacia. Já para fluxos verticais, foi necessário contabilizar as três áreas características A, B, C (**figura 51**) que emitem CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em taxas muito diferentes (**Tabela 13**). Utilizando SIG, determinamos a área superficial relativa das três regiões A, B e C nas sub-bacias de cada ponto de amostragem, a fim de ponderar os fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os resultados desses cálculos são detalhados na **Figura 52 e 53** (abaixo).

**Figura 52** - Distribuição de parâmetros de montante a jusante nos pontos em cada campanha amostral. Fluxos de CO<sub>2</sub> (a); Fluxos de CH<sub>4</sub> (b), fluxos de DOC e POC (c); fluxos de CID (d); fluxos de alcalinidade (e). Todos os fluxos estão normalizados pela área de drenagem em kg C.dia<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup> de bacia



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

**Figura 53** - Distribuição de parâmetros de montante a jusante nos pontos amostrais. Densidade populacional (hab.km<sup>-2</sup>) (a); Área de bacia (km<sup>2</sup>) ocupada por Classe A (b), classe B (c), Classe C (d); Percentual das três classes (e); fluxos de CO<sub>2</sub> (f); fluxos de CH<sub>4</sub> (g); fluxos de DOC e POC (h); fluxos de CID (i); fluxos de alcalinidade (j). Todos os fluxos estão normalizados pela área de drenagem em kg C.dia<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup> de bacia



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

A classe B, a região da bacia abaixo de 1.000 m de altitude e não impactada por áreas urbanas, representa a maior área superficial (**figura 53C**). E, com relação aos fluxos de carbono, os fluxos de CO<sub>2</sub> são muito maiores do que todos os outros fluxos. Em contraste, os fluxos

verticais de CH<sub>4</sub> são da mesma ordem de grandeza que os fluxos horizontais de COD, COP e CID. Para todas as espécies de carbono, exceto CH<sub>4</sub>, os fluxos na saída da microbacia foram semelhantes as cabeceiras, a montante da influência das áreas urbanas.

Do montante para jusante, houve uma forte correlação espacial entre a densidade populacional e os fluxos de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (vertical) e CID e AT (horizontal). A correlação não foi tão perceptível com as exportações de COD e COP, sugerindo que se o carbono orgânico é liberado pelos esgotos nas cidades de Petrópolis e Teresópolis, ele é rapidamente decomposto ou depositado (COP), além de ser misturado com COP natural e COD vindo de montante para jusante (**figura 53H**). De fato, as fontes naturais de COT, particularmente COD nas cabeceiras, aparecem como predominantes, como atesta a exportação de COT na estação PQ1 superior às das estações urbanas PQ2 e PB2. As áreas urbanas são fontes claras de POC, e as exportações de COP aumentam duas vezes mais no Paquequer a jusante de Teresópolis (PQ2, PQ3) do que no Piabanha a jusante de Petrópolis (PB2, PB3) (**figura 53H**). Picos de matéria suspensa e COP ocorreram no alto Rio Preto ocupado por 24% pastagem e 74,3% floresta (**figura 32**). Altas exportações de COP também apareceram localmente no corredor dos rios Paquequer e Preto (PQ3, PT4) e particularmente durante a terceira campanha quando a vazão foi alta, e nas proximidades do PT5 onde um reservatório estava em construção durante o estudo. Os dados de COP não permitem uma estimativa precisa da exportação dentro deste corredor, porém sugerem que a região pode estar sujeita a deposição periódica e ressuspensão de COP parcialmente provenientes de esgoto. As emissões de CH<sub>4</sub> foram aparentemente promovidas pelos aportes de águas residuais, mantendo-se as concentrações elevadas no corredor fluvial até à estação mais a jusante (**figura 53G**). De fato, em rios tropicais, altas emissões de CH<sub>4</sub> foram relatadas em rios a jusante de grandes cidades (KIM *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2019 PARK *et al.*, 2018), sugerindo que a matéria orgânica das águas residuais é um substrato preferencial para a produção de CH<sub>4</sub>. Vale ressaltar que mesmo com as altas taxas de aeração e condições preponderantes bem oxigenadas na Piabanha, a concentração de CH<sub>4</sub> permanece relativamente alta em todo o corredor influenciado pelas áreas urbanas, até 170 km a jusante e nunca mais retornou aos baixos níveis observados a montante nas regiões não impactado pelas cidades (**figura 53E**). De acordo com as mudanças no regime do rio, a deposição e erosão do COP podem favorecer temporariamente a produção de CH<sub>4</sub> nos sedimentos e posterior emissão para a atmosfera. Por exemplo, se sedimentos ricos em COP urbanos ficam presos no leito do rio, o CH<sub>4</sub> pode ser temporariamente produzido e armazenado nos poros. Então esses sedimentos

ricos em CH<sub>4</sub> podem ser erodidos pela próxima enchente. Variações muito pequenas do nível da água podem induzir mudanças rápidas nas emissões de CH<sub>4</sub>.

Os valores de exportação de AT (alcalinidade total) ao longo da bacia (**figura 53J**) são aparentemente impulsionados pelo intemperismo das rochas com valores muito próximos nas cabeceiras e em toda a bacia em cerca de 4 kg C.d.<sup>-1</sup>km<sup>-2</sup>. No meio, observa-se um pico muito alto de AT, comum em rios urbanos. Esse aumento da AT é devido a processos de consumo de prótons em redes de esgoto, águas fluviais e sedimentos como desnitrificação, redução de metais e redução de sulfato pela degradação de matéria orgânica. No ambiente urbano (esgotos, canais, rios) esses processos consumidores de prótons predominam sobre os processos produtores de prótons, como a nitrificação, a oxidação de ferro, manganês ou sulfeto (ABRIL; FRANKIGNOULLE, 2001). No caso da bacia hidrográfica do Piabanha, com declividades elevadas a jusante das áreas urbanas, a oxigenação das águas favorece processos produtores de prótons que titulam a AT do rio para um valor próximo ao observado a montante.

Por fim, para avaliar o impacto potencial da carga de efluentes nesses rios, podemos usar cargas per capita e dados populacionais. O *proxy* quantitativo provavelmente mais apropriado da concentração de COT em águas residuais é a demanda química de oxigênio (DQO), pois incluiria COT biodegradável e refratário. No entanto, a oxidação da amônia também contribui para uma parte do DQO. Zaroni e Rutkowski (1972) relatam uma DQO *per capita* de 80 g (O<sub>2</sub>) d<sup>-1</sup>. Este número foi recentemente confirmado em uma cidade como Teerã (MESDAGHINIA *et al.*, 2021). Assumindo uma estequiometria de 1:1 durante a oxidação do carbono orgânico, DCO 80 g(O<sub>2</sub>) por dia é equivalente a 30 g C por dia e per capita. Com uma população de 535 mil habitantes na bacia, a quantidade de C potencialmente carregada nos rios como COT é de 16,1 TC. d<sup>-1</sup>, ou seja, 3% do total de carbono emitido verticalmente e exportado horizontalmente. Por um lado, trata-se de um valor máximo porque parte do COT é tratado antes de ser descarregado nos rios, com melhor eficiência em Petrópolis em relação a Teresópolis (**tabela 10**). Por outro lado, a carga *per capita* não inclui CID e AT, o que pode ser importante como sugerido por nossos dados e também conforme relatado, por exemplo, no rio Scheldt (ABRIL; FRANKIGNOULLE, 2001). Consequentemente, o carbono carregado pelas duas cidades para os rios representa apenas alguns percentuais (certamente menos de 10%) do total. De acordo com nossos dados (**Figura 53**), as áreas urbanas aumentam significativamente a exportação de AT, CID, COP e COD apenas localmente, mas não na saída da bacia. O carbono urbano adicional é provavelmente transferido como CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Nossos dados também indicam que as áreas urbanas contribuem para grande parte do fluxo de CH<sub>4</sub> ao longo

do corredor. Sabendo-se que o CH<sub>4</sub> tem um potencial de aquecimento global e que 1Kg de CH<sub>4</sub> na atmosfera é equivalente a 34kg de CO<sub>2</sub> (ROSENTER *et al.*, 2015), foi feito o cálculo para contabilizar as emissões de metano como emissões de CO<sub>2</sub> em um horizonte de tempo de 100 anos (GWP 100) que atribui mais peso a gases de efeito estufa de vida curta, como o metano (IPCC, 2018). A **tabela 14** indica que a urbanização contribui expressivamente para o aumento das emissões desse potente gás de efeito estufa.

**Tabela 14** - CO<sub>2</sub> equivalente de acordo com as características das classes

CLASSE	<i>F</i> CO <sub>2</sub>	<i>F</i> CH <sub>4</sub>
	mgCO <sub>2</sub> eq.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup>	mgCO <sub>2</sub> eq.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup>
Altitude	85 345	688
<1000m	5 844	163
Urbano	153 048	46 186
Corredores	33 276	2 122
<b>TOTAL</b>	<b>277 513</b>	<b>49 159</b>

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

## 6 CONCLUSÕES

Em relação ao parâmetro  $p\text{CO}_2$ , apenas o método de equilíbrio da seringa deu valores consistentes com aqueles obtidos *in situ* com o equilibrador e detecção de IRGA - que desempenha um papel de referência (FRANKIGNOULLE *et al.*, 2001). Os cálculos de pH e AT não foram bem correlatos, o que foi identificado por Abril *et al.* (2015). Já o uso de  $\text{HgCl}_2$  para evitar a atividade microbiana em frascos de vidro gerou valores de  $p\text{CO}_2$  erroneamente altos. Isso levanta a questão da qualidade dos dados de  $p\text{CO}_2$  que foram usados anteriormente para calcular os fluxos de  $\text{CO}_2$  de rios e lagos. Na maioria das vezes, tanto o pH / alcalinidade quanto a frasco de vidro com cloreto de mercúrio tem sido usada. Se ambos os métodos superestimarem a  $p\text{CO}_2$ , então é altamente provável que o fluxo de  $\text{CO}_2$  tenha sido superestimado em grandes rios como o Amazonas (RICHEY *et al.*, 2001) e até globalmente (RAYMOND *et al.*, 2013). As vantagens e desvantagens destes diferentes métodos estão listadas na **tabela 15**.

**Tabela 15** - Vantagens e desvantagens dos métodos utilizados

MÉTODO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
<b>pH/alcalinidade <math>p\text{CO}_2</math>/alcalinidade</b>	a) bom para quando se tem dados secundários; b) mais barato.	a) pode levar a erros de concentração; b) sem medições de $\text{CH}_4$ .
<b>Equilibrador</b>	a) alta precisão e robustez nos resultados; b) resultados em tempo real.	a) equipamento com alto custo; b) requer logística mais complexa para transportar todo o sistema; c) sem medições de $\text{CH}_4$ .
<b>Frasco de vidro</b>	a) frascos reutilizáveis de fácil amostragem; b) rapidez na amostragem em campo.	a) possibilidade de perda do gás pelo septo da garrafa; b) utilização de $\text{HgCl}_2$ como fixador.
<b>Seringa</b>	a) manuseio simples; b) método barato que possibilita a popularização do método; c) fácil de ser transportado e armazenado.	a) requer mais testes em água doce; b) necessita de um laboratório com cromatógrafo gasoso.

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Portanto, a amostragem com seringa pode ser usada para mensurar o  $p\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$  de maneira viável. Para garantir uma boa precisão nos dados, sugere-se utilizar, em cada ponto de amostragem de água, seringas em triplicata. O método do equilibrador, acoplado a um li-cor,

gera dados de  $p\text{CO}_2$  muito robustos, mas não é um sistema de alta praticidade em amostragens a partir das margens do rio, pois o alto volume de detalhes para montar o sistema prejudica a logística de campo. Além disso, não é possível medir concentrações de  $\text{CH}_4$  com o IRGA. Para isso, seria necessário levar um analisador de  $\text{CH}_4$  de tipo espectroscopia a cavidade ótica (*cavity ring-down spectroscopy*, CRDS) que são muito mais caros, pesados e com alto consumo de energia, o que dificultaria ainda mais o trabalho de campo e impede a coleta de um grande número de dados.

O frasco de vidro possibilita a obtenção das concentrações de CID e metano, mas obriga o uso de mercúrio. No entanto, além do uso de um metal pesado altamente tóxico (cloreto de mercúrio), ocorre a forte superestimação do dióxido de carbono nas amostras devido à precipitação do carbonato de mercúrio e a liberação de  $\text{CO}_2$  desta reação.

Ao contrário da  $p\text{CO}_2$ , métodos indiretos (calculados) são uma opção para obter valores de CID. A determinação da alcalinidade é fácil e é uma metodologia bem estabelecida. Se a alcalinidade orgânica pode alterar o cálculo da  $p\text{CO}_2$ , ela tem um impacto moderado sobre o cálculo da concentração de CID, que ficou bem comparável com os valores medidos nos frascos de penicilina.

O método de equilíbrio de seringas se apresenta como a melhor alternativa de determinação da  $p\text{CO}_2$  e do  $\text{CH}_4$  para contribuir com aumento da malha amostral em locais de difícil acesso. O CID pode ser obtido através do cálculo usando a  $p\text{CO}_2$  e a alcalinidade total que possui uma boa precisão. Para alcalinidade, amostras podem ser filtradas no dia de amostragem e conservada até vários meses em frascos de plástico sem ser alteradas (MOS *et al.*, 2021). Com isso, sugere-se a montagem de kits de amostragem local com seringas e frascos exetainers a vácuo, bem como a inclusão de um sistema de filtração e filtros GF/F, a fim de condicionar a alcalinidade. Por fim, a realização de mais estudos em rios e lagos é de suma importância para aumentar o n amostral utilizando a técnica de equilíbrio com seringas. Mesmo que as amostras utilizadas neste estudo cubram uma faixa que não incluem todas as concentrações que podem ser encontradas em águas doces foi possível contribuir para uma melhor compreensão do comportamento dos fluxos de carbono em sistemas aquáticos.

O ciclo do carbono na bacia do Piabonha é impulsionado por uma combinação de fatores naturais e antrópicos que determinam as quantidades das formas orgânicas, inorgânicas e gasosas de carbono presentes nas águas. Tal região pode ser comparadas a locais na Ásia (com clima de monções e Sudeste da China) e no Sul do continente Africano. A característica montanhosa da bacia induz taxas de desgaseificação excepcionalmente altas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , mesmo que as concentrações desses dois gases não sejam muito altas. Uma análise detalhada

que diferencie regiões com diferentes altitudes e ocupação do solo foi necessária para integrar esses fluxos na escala da bacia. A região de altitude emite grandes quantidades de CO<sub>2</sub> que vem naturalmente de solos e águas subterrâneas. A região urbana e o corredor fluvial a jusante das cidades emitem grandes quantidades de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e uma parte significativa da emissão de CH<sub>4</sub> aparentemente se deve à decomposição do COT biodegradável lançado pelas redes de esgoto urbano. A presença de cidades aumentou a concentração e fluxos horizontais de DOC, POC, TA e CID localmente, mas teve um impacto limitado sobre esses fluxos mais a jusante, na saída da bacia. Isso sugere que a forte capacidade autodepurativa desses rios graças à alta turbulência e aeração favorecem simultaneamente a degradação da matéria orgânica e a emissão de gases. No geral, os fluxos verticais (emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para a atmosfera) foram 23 vezes maiores que os fluxos horizontais (exportação de DOC, POC e CID). Essa alta relação emissão/exportação foi consistente com relatórios recentes em riachos alpinos (HORGBY *et al.*, 2019; CLOW *et al.*, 2021), e foi marginalmente afetada pela presença de cidades, exceto pelas emissões de CH<sub>4</sub>. Nosso estudo contribui para uma melhor compreensão dos fluxos de carbono em riachos e rios tropicais montanhosos, revelando que a urbanização tem um impacto nas quantidades totais de carbono que fluem por essas redes hidrográficas.

## 7 SÍNTESE E PERSPECTIVAS

Este trabalho é uma contribuição original para a compreensão do ciclo fluvial do carbono de duas maneiras: uma análise crítica de métodos para fornecer informações práticas úteis para definir estratégias de amostragem e análise; uma investigação sobre transferências e fluxos de carbono na bacia do Piabanha, um rio com particular condição ambiental encontrado em muitas outras regiões do mundo. Concluímos que o método baseado no equilíbrio de campo com seringas, a transferência de gás equilibradas para exetainers e a análise de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por GC é um método conveniente e preciso que pode ser promovido em trabalhos futuros. A ciência cidadã poderia ser utilizada para realizar a amostragem e aumentar consideravelmente a resolução espacial e temporal dos dados. Se os observadores locais também estejam aptos a filtrar e conservar a água para a titulação da alcalinidade, o sistema de carbonato completo poderá ser determinado sem a necessidade do uso de instrumentos técnicos em campo: como medidores de pH e equilibrador com IRGA. Essa poderia ser uma maneira eficiente de restringir melhor as emissões de carbono das redes fluviais em escalas regional e global.

A bacia hidrográfica do Piabanha apresentou propriedades específicas encontradas em muitas outras regiões do mundo com a presença de grandes cidades em paisagem montanhosa. Nossos resultados indicam que a emissão vertical de carbono para a atmosfera é muito maior que o transporte horizontal devido à alta inclinação e alta velocidade de degaseificação. O impacto urbano tende a aumentar significativamente as emissões de CH<sub>4</sub>, mas tem um impacto quantitativo marginal nas emissões de CO<sub>2</sub> e na exportação de TOC e CID. A carga per capita de uso de carbono neste estudo sugere que a população humana mundial (7,8 bilhões de habitantes) pode potencialmente descarregar 230 TgC por ano de carbono doméstico nos rios mundiais e, assim, suportar uma parte significativa das emissões globais de CO<sub>2</sub> pelos rios mundiais (800 a 2300 TgC por ano). Nos rios montanhosos, a alta turbulência aumentará a degradação da matéria orgânica doméstica que contribuirá para uma emissão adicional de CO<sub>2</sub>, mas marginal em relação às fontes naturais. Em contrapartida, a questão da emissão ribeirinha de CH<sub>4</sub> a jusante das cidades parece ser um assunto importante a ser investigado em trabalhos futuros. De fato, o potencial de aquecimento global do CH<sub>4</sub> sendo maior que o do CO<sub>2</sub>, o *hotspot* de emissão de CH<sub>4</sub> a jusante das cidades poderia contribuir de forma mais significativa para o aquecimento global.

## REFERÊNCIAS

ABRIL, G. *et al.* Amazon River Carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. **Nature**, v. 505, p. 395-398, 2014.

ABRIL, G. *et al.* Behaviour of organic carbon in nine contrasting european estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 54, n. 2, p. 241–262. Doi 10.1006/ecss.2001.0844, 2002.

ABRIL G. *et al.* Technical note: large overestimation of pCO<sub>2</sub> calculated from pH and alkalinity in aciCID, organic-rich freshwaters. **Biogeosciences**, v. 12, p. 67-78, 2015.

ABRIL, G. *et al.* Turbidity limits gas exchange in a large macrotidal estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 83, p. 342–348, jul. 2009.

ABRIL, G.; ETCHEBER, H.; BORGES, A. V.; FRANKIGNOULLE, M. Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt Estuary. **CR Acad. Sci. II A**, v. 330, p. 761–768, 2000.

ABRIL, Gwenaël; BORGES, Alberto. Carbon leaks from flooded land: do we need to re-plumb the inland water active pipe? **Biogeosciences**, v. 16, p. 769-784, 2019. Doi 10.5194/bg-16-769-2019.

ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DAS ÁGUAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL-AGEVAP; COMITÊ INTEGRADO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL-CEIVAP. **Caderno de Ações Área de Atuação do Piabanha**. [S. l.]: Fundação COPPETEC; Laboratório de Hidrologia e Estudos Ambientais, 2006. 125 p.

ALIN, S. R. *et al.* Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets. **Journal of Geophysical Research**, v. 116, G1, 2011. Doi 10.1029/2010jg001398.

ALLEN, G. H.; PAVELSKY, T. M. Global extent of rivers and streams. **Science**, v. 361, n. 6402, p. 585–588, 2018. Doi 10.1126/science.aat0636.

ALMEIDA, G. A. **Revisão petroquímica dos Granitóides Pós-Colisionais ocorrentes na Folha Baía de Guanabara (1:100.000), RJ, Brasil**. 2010. Monografia (Graduação) – Departamento de Geociências, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2014.

ALVIM, Renata Barbosa. **Dinâmica do nitrogênio e fósforo em águas fluviais de uma bacia hidrográfica com diferentes usos do solo no Sudeste do Brasil**. 2016. 143 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Geociências (Geoquímica), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.  
AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Portal Hidroweb**. 2020. Disponível em: <http://hidroweb.ana.gov.br/>. Acesso em: 15 mar. 2020.

AUFDENKAMPE, A. K. *et al.* Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 1, p. 53-60, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1890/100014>. Acesso em: 01 nov. 2021.

BADE, D. L. Gas exchange at the air-water interface. *In*: LIKENS, G. E. (ed.). **Encyclopedia of Inland Water**. Oxford: Elsevier, 2009. p. 70–78.

BATTIN, T. *et al.* The boundless carbon cycle. **Nature Geosci.**, v. 2, p. 598–600, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ngeo618>. Acesso em: 31 out. 2021.

BILLET e MOORE, 2008 BILLET, M. F.; MOORE, T. R. Supersaturation and evasion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in surface waters at Mer Bleue peatland, Canada. **Hydrological Processes**, v. 22, n. 12, p. 2044–2054, 2008. Disponível em: <https://doi:10.1002/hyp.6805>. Acesso em: 1 ago. 2021.

BORGES, A. *et al.* Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters. **Nature Geosci.**, v. 8, p. 637–642, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ngeo2486>. Acesso em: 26 set. 2021.

BORGES, A. V.; ABRIL, G. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. **Treatise on Estuarine and Coastal Science**, p. 119–161, 2011. Doi 10.1016/b978-0-12374711-2.00504-0.

BORGES, A.V. *et al.* Variations in dissolved greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) in the Congo River network overwhelmingly driven by fluvial-wetland connectivity. **Biogeosciences**, v. 16, p. 3801–3834, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/bg-16-3801-2019>. Acesso em: 10 maio 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2005.

BUTMAN, D.; RAYMOND, P. A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. **Nat. Geosci.**, v. 4, n. 25, p. 839–842, 2011.

CASPER, Julie Kerr. **Greenhouse gases: worldwide impacts**. New York: Facts On File, 2010.

CHUYU, X. *et al.* **Analyzing spatial patterns of urban carbon metabolism and its response to change of urban size: a case of the Yangtze River Delta**, hina. **Ecological Indicators**, v. 104, p. 615-625, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.05.031>. Acesso em: 10 abr. 2021.

CIAIS, P. *et al.* The impact of lateral carbon fluxes on the European carbon balance. **Biogeosciences**, v. 5, n. 5, p. 1259–1271, 2008. Doi 10.5194/bg-5-1259-2008.

CIDKSON, A. G. The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry

and measurements. *In*: RIEBESELL, U. *et al.* (ed.). **Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting**. [S. l.]: Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2010. p. 260.

COLE, J. J. *et al.* Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, v. 10, p. 172–185, 2007.

COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T. Dissolved CO<sub>2</sub>. *In*: LIKENS, Gene E. (ed.). **Encyclopedia of Inland Waters**. Oxford: Elsevier, 2009. v. 2, p. 30-34.

COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T. Dissolved CO<sub>2</sub> in Freshwater Systems. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, 2014. Disponível em: <https://doi:10.1016/b9780124095489.09399-4>. Acesso em: 11 ago. 2021.

COLLISCHONN, W.; DORNELLES, F. **Hidrologia para engenharia e ciências ambientais**. 2. ed. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos (ABRH), 2015. 336 p.

CONRAD, R. Control of methane production in terrestrial ecosystems. *In*: ANDREA, M. O.; SCHIMMEL, D. S. (ed.). **Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere**. Chichester: Wiley, 1989. p. 39–58.

COSTA, Amanda Cristine Santos da. **Intemperismo químico e influência antropogênica em uma bacia tropical granito-gnáissica situada na Região Serrana – RJ**. Niterói: [s. n.], 2017.

COTOVICZ Jr.; LUIZ, C. *et al.* Comparações entre medições em tempo real da pCO<sub>2</sub> aquática com estimativas indiretas em dois estuários tropicais contrastantes: o estuário eutrofizado da Baía de Guanabara (RJ) e o estuário oligotrófico do Rio São Francisco (AL). **Quím. Nova [online]**, v. 39, n. 10, 2016.

COVINO, Tim. Hydrologic connectivity as a framework for understanding biogeochemical flux through watersheds and along fluvial networks. **Geomorphology**, v. 277, p. 133-144, 2017. Doi 10.1016/j.geomorph.2016.09.030.

DANTAS, M. E. *et al.* **Diagnóstico geoambiental do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília: CPRM, 2000.

DEAN, J. F. Old methane and modern climate change. **Science**, v. 367, n. 6480, p. 846–848, 2020. Disponível em: <https://doi:10.1126/science.aba8518>. Acesso em: 10 dez. 2020.

DEIRMENDJIAN, L.; ABRIL, G. Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed. **Journal of Hydrology**, v. 558, p. 129-143, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.01.003>. Acesso em: 08 nov. 2020.

DODDS, W. K. **Freshwater ecology: concepts and environmental applications**. [S. l.]: Academic Press, 2002.

DRESSLER, A. **Introduction to modern climate change**. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 2012. 257 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S0014479712000841>. Acesso em: 04 out. 2021.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. v. 1, 602 p.

FARMER, G. T.; COOK, J. **Climate change science: a modern synthesis**. Heidelberg, Berlin; New York: Springer Verlag, 2013. 564 p. (Physical Climate, v. 1). Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9789400757561>. Acesso em: 23 jul. 2021.

FERGUSON, R. I. Hydraulics and hydraulic geometry. **Progress in Physical Geography**, v. 10, p. 131, 1986.

FIGUEIREDO, R. de O.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E. de.; MARTINELLI, L. A. Carbon and nitrogen in the Lower Basin of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil: element fluxes and biogeochemical processes. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 7-37, 2011. Doi 10.4136/ambi-agua.183.

FINLAY, J. C. Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed. **Biogeochemistry**, v. 62, p. 231–252, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1021183023963>. Acesso em: 03 abr. 2021.

FLETCHER, C. **Climate Change: what the science tells us**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. 265 p. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/Climate+Change%3A+What+the+Science+Tells+Us-p-9781118057537>. Acesso em: 08 jun. 2020.

FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A. V.; BIONDO, R. A new design of equilibrators to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. **Water Res.**, v. 35, p. 1344–1347, 2001.

FUNDAÇÃO INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DO RIO DE JANEIRO-FIDERJ. **Indicadores climatológicos do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: SIPE, 1978. 156 p. (Série SIPE - Sistema de Informações para o Planejamento Estadual).

GERRETSEN, Isabelle. IPCC report prompts calls to tackle methane emissions at Cop26. **Climate Home News**, 2021. Disponível em: <https://www.climatechangenews.com/2021/08/11/ipcc-report-prompts-calls-tacklemethane-emissions-cop26/>. Acesso em: 29 set. 2021.

GONÇALVES, Rodrigo Costa. **Modelagem hidrológica do tipo chuva-vazão via SMAP e TOPMODEL - estudo de caso: Bacia do Rio Piabanha/RJ**. 2008. 173 f. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GRAN, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. **The Analyst**, v. 77, n. 920, p. 661, 1952. Disponível em: <https://doi:10.1039/an9527700661>. Acesso em: 25 jul. 2020.

GRISON, F.; KOBAYAMA, M. Geometria hidráulica em bacias hidrográficas Paranaenses. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 16, n. 2, p. 111-131, 2011.

HALL, R. O.; ULSETH, A. J. Gas exchange in streams and rivers. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, 2019. Disponível em: <https://doi:10.1002/wat2.1391>. Acesso em: 10 ago. 2020.

HARVEY, J. W. *et al.* Hydrogeomorphology of the hyporheic zone Stream solute and fine particle interactions with a dynamic streambed, J. **Geophys. Res.**, v. 117, G00N11, 2012. Disponível em: <https://doi:10.1029/2012JG002043>. Acesso em: 14 mar. 2021.

HÉLIE, J.-F.; HILLAIRE-MARCEL, C.; RONDEAU, B. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River— isotopic and chemical constraint. **Chemical Geology**, v. 186, n. 1-2, p. 117–138, 2002. Disponível em: [https://doi:10.1016/s0009-2541\(01\)00417-x](https://doi:10.1016/s0009-2541(01)00417-x). Acesso em: 05 jul. 2020.

HORGBY, Å.; BOIX CANADELL, M.; ULSETH, A. J.; VENNEMANN, T. W.; BATTIN, T. J. High-Resolution spatial sampling identifies groundwater as driver of CO<sub>2</sub> dynamics in an alpine stream network. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, 2019. Disponível em: <https://doi:10.1029/2019jg005047>. Acesso em: 08 jun. 2020.

HOSEN, J. D.; MCDONOUGH, O. T.; FEBRIA, C. M.; PALMER, M. A. Dissolved organic matter quality and bioavailability changes across an urbanization gradient in headwater streams. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 14, p. 7817–7824, 2014. Doi 10.1021/es501422z. Acesso em: 30 out. 2021.

HOTCHKISS, E. R. *et al.* Sources of and processes controlling CO<sub>2</sub> emissions change with the size of streams and rivers. **Nature Geoscience**, v. 8, n. 9, p. 696–699, 2015. Doi 10.1038/ngeo2507.

HOUGHTON, R. A.; LAWRENCE, K. T.; HACKLER, J. L.; BROWN, S. The spatial distribution of forest biomass in the Brazilian Amazon: a comparison of estimates. **Global Change Biol.**, v. 7, p. 731–746, 2001. Disponível em: <https://doi:10.1111/j.1365-2486.2001.00426.x>. Acesso em: 08 jun. 2020.

IBGE. **Geociências**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/downloads-geociencias.html>. Acesso em: 03 out. 2021.

INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE. **Parque Nacional da Serra dos Órgãos**. 2020. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/parnaserradosorgaos/>. Acesso em: dez. 2020.

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2013: the physical science basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 1535 p.

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2014: synthesis report**. Cambridge: University Press, 2014. 132 p.

ITTEKKOT, V. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. **Nature**, v. 332, p. 436–438, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/332436a0>. Acesso em: 04 out. 2021.

JIN, H. *et al.* Longitudinal discontinuities in riverine greenhouse gas dynamics generated by dams and urban wastewater, **Biogeosciences**, v. 15, p. 6349–6369, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/bg-15-6349-2018>. Acesso em: 07 set. 2021.

JUNG, B.-J.; JEANNEAU, L.; ALEWELL, C.; KIM, B.; PARK, J.-H. Downstream alteration of the composition and biodegradability of particulate organic carbon in a mountainous, mixed land-use watershed. **Biogeochemistry**, v. 122, n. 1, p. 79–99, 2014. Disponível em: <https://doi:10.1007/s10533-014-0032-9>. Acesso em: 14 abr. 2021.

JUNK, W. J.; PIEDADE, M. T. F.; WITTMANN, F.; SCHÖNGART, J.; PAROLIN, P. **Central Amazonian floodplain forests: ecophysiology, biodiversity and sustainable management**. Berlin: Springer Verlag, 2010. 615 p.

KAMPBELL, D.; WILSON, J. T.; VANDEGRIFT, S. Dissolved oxygen and methane in water by a GC headspace equilibration technique. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 36, p. 249-257, 1989.

KEMPE, S. Sinks of anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. **J. Geophys. Res.**, v. 89, p. 4657–4676, 1984.

KIM, D. *et al.* Comparing effects of untreated and treated wastewater on riverine greenhouse gas emissions. **APN Science Bulletin**, v. 9, n. 1, 2019. Doi 10.30852/sb.2019.872.

KLING, A. S. M. **Aplicação do método Battelle na avaliação do impacto ambiental na bacia hidrográfica do rio Piabanha**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2005.

KÖEPPEN, W. **Climatologia: con um estudio de los climas de la Tierra**. México: Fondo de Cultura Economica, 1948. 478 p.

KOSCHORRECK, M.; PRAIRIE, Y. T.; KIM, J.; MARCÉ, R. Technical note: CO<sub>2</sub> is not like CH<sub>4</sub> – limits of and corrections to the headspace method to analyse pCO<sub>2</sub> in water. **Biogeosciences Discuss.** in review, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/bg-2020-307>. Acesso em: 16 out. 2021.

KRATZ, T. K. *et al.* Average annual carbon dioxide concentrations in eight neighboring lakes in northern Wisconsin, USA. **Verh. Internat. Verein. Limnol.**, v. 26, p. 335–338, 1997.

LAUERWALD, R.; LARUELLE, G. G.; HARTMANN, J.; CIAIS, P., REGNIER, P. A. G. Spatial patterns in CO<sub>2</sub> evasion from the global river network. **Glob. Biogeochem. Cycles**, v. 29, p. 534–554, 2015.

LE QUÉRÉ, C. *et al.* Global carbon budget 2016. **Earth System Science Data**, v. 8, n. 2, p. 605– 649, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/essd-8-605-2016>. Acesso em: 06 abr. 2021.

LEE, D.-H. *et al.* Integrated approach for quantitative estimation of particulate organic carbon sources in a complex river system. **Water Research**, v. 199, p. 117194, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117194>. Acesso em: 04 out. 2021.

LEHNER, B.; DÖLL, P. Development and validation of a global database of lakes, reservoirs and wetlands. **J. Hydrol.**, v. 296, p. 1–22, 2004.

LEIBOWITZ, Z. W. *et al.* Significant changes in water pCO<sub>2</sub> caused by turbulence from waterfalls. **Limnologia**, v. 62, p. 1–4, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.limno.2016.09.008>. Acesso em: 30 set. 2021.

LEOPOLD, L. B.; MADDOCK, T. The hydraulic geometry of stream channels and some physiographic implications. **USGS Professional Paper**, n. 252, p. 1-57, 1953.

LI, S.; LUO, J.; WU, D.; JUN XU, Y. Carbon and nutrients as indicators of daily fluctuations of pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> flux in a river draining a rapidly urbanizing area. **Ecological Indicators**, v. 109, n. 105821, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105821>. Acesso em: 10 dez. 2020.

LIANG, Z. Mechanistic insights into organic carbon-driven water blackening and odorization of urban rivers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 405, n. 124663, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124663>. Acesso em: 10 out. 2021.

Li-cor, Li-820 CO<sub>2</sub> gas Analyzer (manuals). Disponível em: <https://www.licor.com/env/support/LI-820/manuals.html>. Acesso em: 30 ago. 2020.

LIU, S.; RAYMOND, P. A. Hydrologic controls on pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> efflux in US streams and rivers. **Limnology and Oceanography Letters**, v. 3, n. 6, p. 428–435, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/lol2.10095>. Acesso em: 23 jul. 2021.

LOU, Rodrigo Furtado. **Modelagem hidrológica chuva-vazão e hidrodinâmica aplicada na bacia experimental do Rio Piabanha/RJ**. 2010. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - COPPE, Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

LUDWIG, W.; AMIOTTE-SUCHET, P.; PROBST, J. L. River discharges of carbon to the world's oceans: determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particulate organic carbon. **Acad. Sci. C. R.**, v. 323, p. 1007–14, 1996.

MAGEN, C. *et al.* A simple headspace equilibration method for measuring dissolved ethane. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 12, n. 9, p. 637–650, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.637>. Acesso em: 08 jun. 2020.

MARESCAUX, A.; THIEU, V.; BORGES, A. V.; GARNIER, J. Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted Seine River in France. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32332-2>. Acesso em: 13 jul. 2020.

MARESCAUX, A.; THIEU, V.; GYPENS, N.; SILVESTRE, M.; GARNIER, J. Modeling inorganic carbon dynamics in the Seine River continuum in France. **Hydrology and Earth**

**System Sciences**, v. 24, n. 5, p. 2379–2398, 2020. Disponível em: <https://doi:10.5194/hess-24-2379-2020>. Acesso em: 10 dez. 2020.

MASSON-DELMOTTE, V. P. *et al.* Summary for Policymakers. *In*: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2021: the physical science basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2021. In Press.

MAYORGA, E. *et al.* Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. **Nature**, v. 436, n. 7050, p. 538–541, 2005. Disponível em: <https://doi:10.1038/nature03880>. Acesso em: 07 dez. 2020.

MELACK, J. M.; NOVO, E. M.; FORSBERG, B. R.; PIEDADE, M. T. F.; MAURICE, L. Floodplain ecosystem processes. *In*: KELLER, M.; BUSTAMANTE, M.; GASH, J.; DIAS, P. L. S. (ed.). **Amazonia and global change**. Washington, DC: American Geophysical Union, 2009. p. 525-542. (Geo-physical Monograph Series, v. 186).

MEYBECK M. Riverine transport of atmospheric carbon: sources, global typology and budget. **Water Air Soil Pollut.**, v. 70, p. 443–63, 1993.

MILLERO, F. J. The marine inorganic carbon cycle. **Chem. Rev.**, v. 107, p. 308-341, 2007.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G. **Principles and applications of aquatic chemistry**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 1993.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; OLIVEIRA, H.; BIBIAN, J. P.; FERNANDES, A. Fluxo de carbono inorgânico dissolvido no Rio Piracicaba (São Paulo): partição e reações de equilíbrio do sistema carbonato. **Geociências**, v. 25, n. 4, p. 429–436, 2006a.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; OLIVEIRA, H.; BIBIAN, J. P.; LOPES, R. A.; BONASI, J. A. Origem do carbono inorgânico dissolvido no Rio Tietê (São Paulo): reações de equilíbrio e variabilidade temporal. **Geochim. Bras.**, v. 20, n. 3, p. 267–277, 2006b.

MOS, B. *et al.* Alkalinity of diverse water samples can be altered by mercury preservation and borosilicate vial storage. **Sci. Rep.**, v. 11, n. 9961, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89110-w>. Acesso em:

NASA EARTH OBSERVATORY. Disponível em: <https://earthobservatory.nasa.gov/>. Acesso em: set. 2021.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Global Monitoring Laboratory**. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: jul. 2021.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **NOAA**. Disponível em: <http://www.noaa.gov/>. Acesso em: mar. 2019.

Nature (2021). **Control methane to slow global warming — fast**. *Nature*, 596(7873), 461–46. Disponível em: doi: <https://doi.org/10.1038/d41586-021-02287-y> . Acesso em: dez. 2021.

NEAL C.; HOUSE W.A.; JARVIE H.P.; EATHERALL A. The significance of dissolved carbon dioxide in major lowland rivers entering the North Sea. **Sci. Tot. Environ.**, v. 210–211, p. 187–203, 1998.

PACE, Michael L.; LOVETT, Gary M. Primary production: the foundation of ecosystems. In: WEATHERS, Kathleen C.; STRAYER, David L.; GENE, E. (ed.). **Likens, Fundamentals of Ecosystem Science**. [S. l.]: Academic Press, 2013. p. 27-51. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-091680-4.00002-0>. Acesso em: 04 abr. 2021.

PARK, J.-H. *et al.* Reviews and syntheses: anthropogenic perturbations to carbon fluxes in Asian river systems – concepts, emerging trends, and research challenges. **Biogeosciences**, v. 15, n. 9, p. 3049–3069, 2018. Disponível em: <https://doi:10.5194/bg-15-3049-2018>. Acesso em: 23 jul. 2020.

PARK, Ji-Hyung *et al.* Wastewater-boosted biodegradation amplifying seasonal variations of pCO<sub>2</sub> in the Mekong–Tonle Sap River system. **Biogeochemistry**, v. 155, p. 219-235, 2021. Disponível em: 155. 10.1007/s10533-021-00823-6. Acesso em:

PILEGAARD, K. *et al.* Two years of continuous CO<sub>2</sub> eddy-flux measurements over a Danish beech forest. **Agric. For. Meteor.** 107, 29<sup>^</sup>-1. 2001.

PODGRAJSEK, E. *et al.* Comparison of floating chamber and eddy covariance measurements of lake greenhouse gas fluxes. **Biogeosciences**, v. 11, 4225 4233. Disponível em: <https://doi:10.5194/bg-11-4225-2014>. (2014a). Acesso em: 23 set. 2021.

PUBCHEM. **Mercuric chloride (Compound)**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercuric-chloride>. Acesso em: 30 set. 2020.

RADAMBRASIL. **Folhas SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra**. Rio de Janeiro, 1983. (Projeto RADAMBRASIL).

RASERA, M. F. F. L. **O papel das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, em rios da Bacia do Ji- Paraná (RO), no ciclo regional do carbono**. 2005. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

RAYMOND, P. A.; CARACO, N. F.; COLE, J. J. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson River. **Estuaries**, v. 20, p. 381–390, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/1352351>. Acesso em: 20 jun. 2020.

RAYMOND, P. A.; COLE, J. J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity. **Estuaries**, v. 24, n. 2, p. 312, 2001. Doi 10.2307.

RAYMOND, P. A. *et al.* Controls on the variability of organic matter and dissolved inorganic carbon ages in northeast US rivers. **Marine Chemistry**, v. 92, n. 1-4, p. 353–366, 2004. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.marchem.2004.06.036>. Acesso em: 20 jun. 2020.

RAYMOND, P. A. *et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters. **Nature**, v. 503, n. 7476, p. 355–9, 2013. Disponível em: <https://doi:10.1038/nature12760>. 2013. Acesso em: 14 set. 2021.

RAYMOND, P. A. *et al.* Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. **Limnol. Oceanogr. Fluids Environ.**, v. 2, p. 41–53, 2012.

REGNIER, P. *et al.* Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. **Nature Geoscience**, v. 6, n. 8, p. 597–607, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ngeo1830>. Acesso em: 10 dez. 2020.

REICHLE, D. E. The global carbon cycle and the biosphere. *In*: REICHLE, David E. **The global carbon cycle and climate change**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 183-208. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820244-9.00010-X>. Acesso em: 24 jul. 2021.

RICHEY, J. E. *et al.* Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO<sub>2</sub>. **Nature**, v. 416, n. 6881, p. 617–620, 2002.

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

SAUNOIS, M. *et al.* The growing role of methane in anthropogenic climate change. **Environmental Research Letters**, v. 11, n. 12, p. 120207, 2016. Doi 10.1088/1748-9326/11/12/120207.

SAWAKUCHI, H. O. *et al.* Carbon dioxide emissions along the Lower Amazon River. **Frontiers in Marine Science**, v. 4, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00076>. Acesso em: 23 jul. 2020.

SAWAKUCHI, H. O. *et al.* Methane emissions from Amazonian Rivers and their contribution to the global methane budget. **Global Change Biology**, v. 20, n. 9, p. 2829–2840, 2014. Doi 10.1111/gcb.12646.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL-CPRM. **Mata Atlântica Fluminense - Dados do Projeto e Arquivos Vetoriais**. 2021. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Hidrologia/Pesquisa-e-Inovacao/Mata-Atlantica-Fluminense---Dados-do-Projeto-e-Arquivos-Vetoriais-6645.html>. Acesso em: 10 out. 2020.

SICKMAN, J. O.; ZANOLI, M. J.; MANN, H. L. Effects of urbanization on organic carbon loads in the Sacramento River, California. **Water Resources Research**, v. 43, n. 11, 2007. Doi 10.1029/2007wr005954.

SIYUE, Li *et al.* Carbon and nutrients as inCIDtors of daily fluctuations of pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> flux in a river draining a rapidly urbanizing area. **Ecological Indicators**, v. 109, n. 105821, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105821>. Acesso em: 30 jul. 2020.

SRI GC. **Model 310 gas chromatograph**. Disponível em: [https://srigc.com/home/product\\_detail/model-310-gas-chromatograph](https://srigc.com/home/product_detail/model-310-gas-chromatograph). Acesso em: 26 set. 2020.

- STANLEY, E. H. *et al.* The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance. **Ecological Monographs**, v. 86, n. 2, p. 146–171, 2016. Disponível em: <https://doi:10.1890/15-1027>. Acesso em: 14 jul. 2020.
- STETS, E. G. *et al.* Carbonate buffering and metabolic controls on carbon dioxide in rivers. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 31, n. 4, p. 663–677, 2017. Disponível em: <https://doi:10.1002/2016gb005578>. Acesso em: 07 set. 2021.
- STRICKLAND, J. L. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis**. Canada: Fisheries Research Board, 1972. 167 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters equilibria**. [S. l.]: John Wiley, 1981. 780 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- TANG, W. *et al.* Hot spot of CH<sub>4</sub> production and diffusive flux in rivers with high urbanization. **Water Research**, v. 204, n. 117624, 2021. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.watres.2021.117624>. Acesso em: 11 out. 2021.
- TELMER, K.; VEIZER, J. Carbon fluxes, pCO<sub>2</sub> and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. **Chemical Geology**, v. 159, n. 1-4, p. 61–86, 1999. Disponível em: [https://doi:10.1016/s0009-2541\(99\)00034-0](https://doi:10.1016/s0009-2541(99)00034-0). Acesso em: 11 nov. 2020.
- TEODORU, C. R.; DEL GIORGIO P. A.; PRAIRIE, Y. T.; CAMIRE M. Patterns in pCO<sub>2</sub> in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canadá. **Global Biogeochem. Cy.**, v. 23, GB2012, 2009. Disponível em: <https://doi:10.1029/2008GB003404>. Acesso em: 11 nov. 2020.
- THIESSEN, A. H. Precipitation averages for large areas. **Monthly Weather Review**, v. 39, n.7, p. 1082-1089, 1911.
- TIAN, H. *et al.* Climate extremes dominating seasonal and interannual variations in carbon export from the Mississippi River Basin. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 29, n. 9, p. 1333–1347, 2015. Disponível em: <https://doi:10.1002/2014gb005068>. Acesso em: 13 nov. 2020.
- TRABALKA I. R. *et al.* Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle. In: TRABALKA, I. R. US DOE/ER-0239. **Nat. Tech. Infor. Service**, p. 247-288, 1985.
- TRENBERTH, K. E.; FASULLO, J. T.; KIEHL, J. Earth's global energy budget. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 90, n. 3, p. 311–324, 2009. Disponível em: <https://doi:10.1175/2008bams2634.1>. Acesso em: 08 dez. 2020.
- TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: ciência e aplicação**. 2. ed. Porto Alegre: Editora da Universidade, 1997. 195 p.
- TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: ciência e aplicação**. 2. ed. Porto Alegre: EdUniversidade/UFRGS, ABRH, 2001. 943 p.

TUNDISI, José Galizia; TUNDISI, Takako Matsumura. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

TUPINAMBÁ, M. **Evolução tectônica e magmática da faixa Ribeira na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro**. 1999. 235 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

TUPINAMBÁ, M. *et al.* **Geologia e recursos minerais da Folha Nova Friburgo SF.23-Z-B-II, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000**. Programa Geologia do Brasil. Belo Horizonte: CPRM/UERJ, 2012.

ULSETH, A. J. *et al.* Distinct air–water gas exchange regimes in low- and high-energy streams. **Nat. Geosci.**, v. 12, p. 259–263, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0324-8>. Acesso em: 08 dez. 2020.

VALERIANO, C. M. *et al.* **Geologia e recursos minerais da Folha Baía de Guanabara SF.23-Z-B-IV, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000**. Belo Horizonte: CPRM/UERJ, 2012. (Programa Geologia do Brasil).

VALLADARES, C. *et al.* **Geologia e recursos minerais da Folha Três Rios SF.23-Z-B-I, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000**. Belo Horizonte: CPRM/UERJ, 2012. (Programa Geologia do Brasil).

VON SPERLING, M. **Estudos de modelagem da qualidade da água de rios**. Belo Horizonte: UFMG, 2007. v. 7, 452 p.

WALLIN, M. B. *et al.* Evasion of CO<sub>2</sub> from streams: the dominant component of the carbon export through the aquatic conduit in a boreal landscape. **Global Change Biol.**, v. 19, n. 3, p. 785–797, 2013.

WANG, X. *et al.* pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes of the metropolitan river network in relation to the urbanization of Chongqing, China. **J. Geophys. Res.-Biogeo.**, v. 122, p. 470-486, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/2016JG003494>. Acesso em: 10 dez. 2020.

WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. C5, p. 7373–7382, 1992.

WEISS, R. F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. **Marine Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 203–215, 1974.

WETZEL, Robert G. The inorganic carbon complex. *In*: WETZEL, Robert G. (ed.). **Limnology**. 3. ed. [S. l.]: Academic Press, 2001. p. 187-204. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057439-4.50015-0>. Acesso em: 13 nov. 2020.

WHITMORE, K. M. *et al.* Spatiotemporal variability of gas transfer velocity in a tropical high-elevation stream using two independent methods. **Ecosphere**, v. 12, n. 7, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ecs2.3647>. Acesso em: 19 set. 2021.

YAMAMOTO, S.; ALCAUSKAS, J. B.; CROZIER, T. E. Solubility of methane in

distilled water and seawater. **J. Chem. Eng. Data**, v. 21, p. 78-80, 1976.

YOON, T. K.; JIN, H.; OH, N.-H.; PARK, J.-H. Technical note: assessing gas equilibration systems for continuous pCO<sub>2</sub> measurements in inland waters. **Biogeosciences**, v. 13, p. 3915–3930, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/bg-13-3915-2016>, 2016. Acesso em: 12 dez. 2020.

ZANONI, A. E.; RUTKOWSKI, R. J. “Per Capita Loadings of Domestic Wastewater.” *Journal (Water Pollution Control Federation)*, v. 44, n. 9, p. 1756–1762, 1972. Disponível em: [www.jstor.org/stable/25037604](http://www.jstor.org/stable/25037604). Acesso em: 3 May 2021.

ZAPPA, C. J. *et al.* Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems. **Geophys. Res. Lett.**, v. 34, L10601, 2007. Disponível em: <https://doi:10.1029/2006GL028790>. Acesso em: 13 dez. 2020.

## APÊNDICE

## Apêndice A - Fotos dos pontos amostrais

Figura 54 - Pontos amostrais



Elaborado pela autora, 2022.

**PQ1 – Rio Paquequer**



**PQ2 – Rio Paquequer**



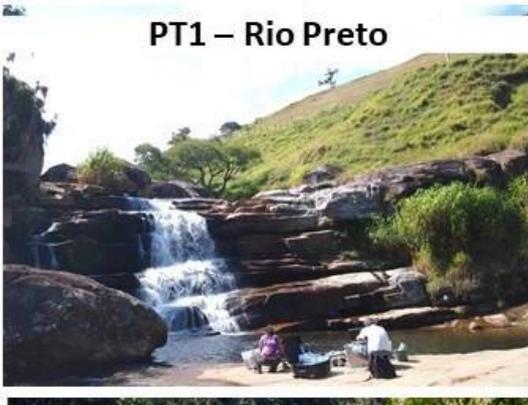
**PQ3 – Rio Paquequer**



**PQ4 – Rio Paquequer**



**PT1 – Rio Preto**



**PT2 – Rio Preto**



**PT3 – Rio Preto**



**PT4 – Rio Preto**



Elaborado pela autora, 2022.

### PT5<sup>1</sup> – Rio Preto



<sup>1</sup> Fase de construção da PCH Poço Fundo.

### PT6 – Rio Preto



### PT7 – Rio Preto



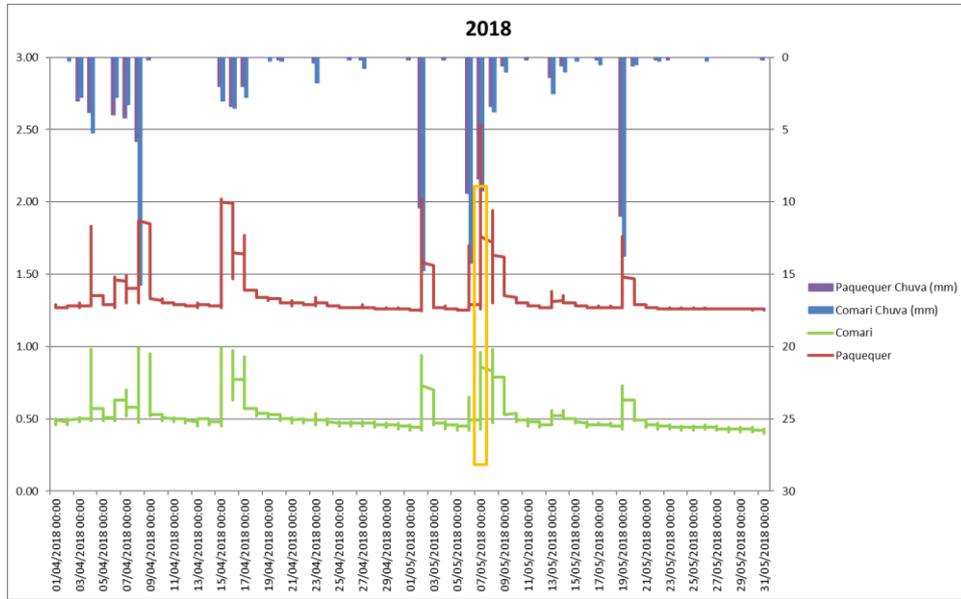
### PT8 – Rio Preto



Elaborado pela autora, 2022.

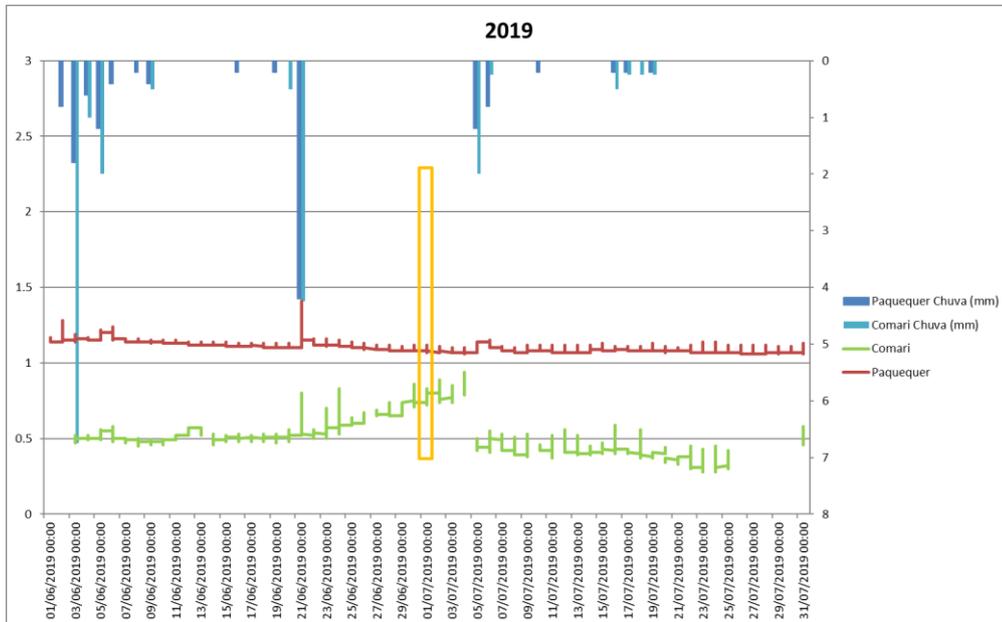
## Apêndice B - Registros de níveis d'água (cotas) e precipitações nas estações Comari e Paquequer

Figura 55 - Registro de níveis d'água (cotas) e precipitação em Comari e Paquequer na primeira campanha

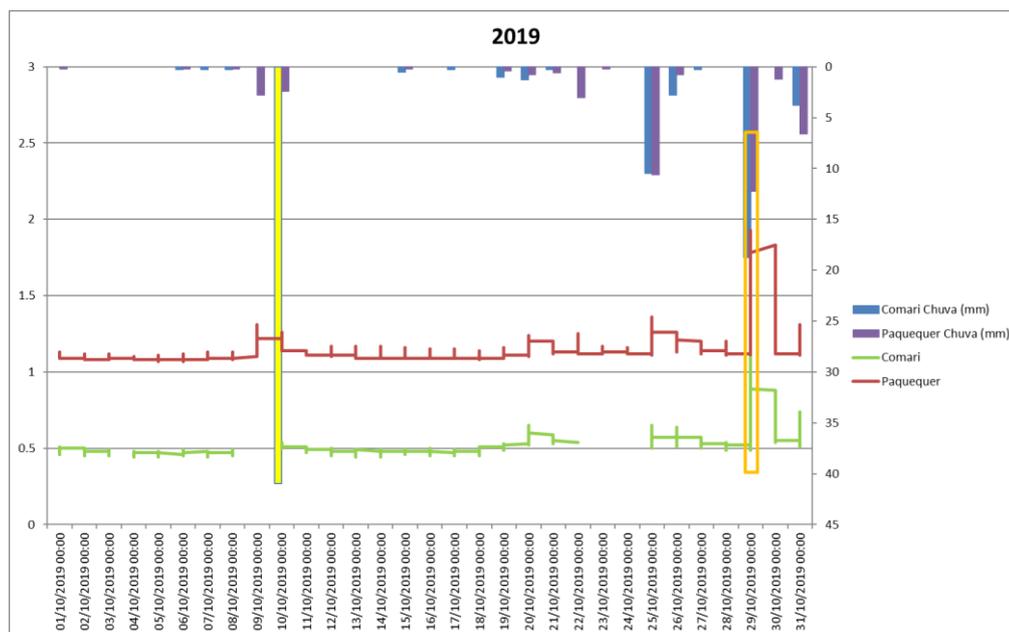


Elaborado pela autora, 2022.

Figura 56 - Registro de níveis d'água (cotas) e precipitação em Comari e Paquequer na segunda campanha



Elaborado pela autora, 2022.

**Figura 57** - Registro de níveis d'água (cotas) e precipitação em Comari e Paquequer na terceira campanha

Elaborado pela autora, 2022.

### Apêndice C - Cálculos para estimativas de vazão nos pontos de amostragem

Na bacia do rio Piabanha, até Pedro do Rio, existem estações de monitoramento fluviométrico do Projeto EIBEX (SGB-CPRM, 2021). Ainda no rio Piabanha, a jusante de Pedro do Rio (inclusive), e no rio Preto, e a jusante da confluência com o Paquequer, possuem estações fluviométricas da rede de responsabilidade da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), com dados disponíveis no site Hidroweb (ANA, 2020). No rio Paquequer, há estações da rede de Alerta do Instituto Estadual do Ambiente (INEA/RJ). Os dados disponíveis para o período de interesse eram, em sua maioria, leituras de régua (cotas), médias diárias e medições de vazão, para as quais foram ajustadas curvas-chaves para obtenção das vazões. Os dados do Alerta INEA eram registros contínuos de níveis d'água (cotas) e precipitação, como mostrado na figura 56, 57 e 58, e algumas medições de vazão para as quais foram ajustadas curvas-chaves.

Analisando-se a localização das estações fluviométricas e os dados disponíveis, verificou-se a possibilidade de adotar para os pontos PB3, PB4 e PB5, respectivamente, as vazões observadas nas estações Pedro do Rio, PCH Piabanha jusante e Moura Brasil, nas datas das coletas das amostras.

Para os pontos de amostragem PB1 e PB2, as estações existentes mais próximas são Esperança e Liceu, da rede do projeto EIBEX. Para as estações PQ1 e PQ2, as estações mais

próximas são Comari e Paquequer da rede do Alerta INEA/RJ. Nesses casos, verificou-se uma forma simples de regionalização hidrológica com o estabelecimento de uma relação linear entre a vazão e a área de drenagem da bacia pela proporção:

$$Q_A = Q_B \cdot \frac{A_A}{A_B} \quad \text{Eq (20)}$$

Onde  $A_A$  é a área de drenagem do ponto A sem a vazão;  $A_B$  é a área de drenagem do ponto B de vazão conhecida.  $Q_A$  é a vazão no ponto A e  $Q_B$  é a vazão no ponto B.

Para os pontos PQ3, PQ4, PT1 e PT2 não há estações próximas. Para os pontos PT3, PT4, PT5, PT6, PT7 e PT8, apesar de haver estações relativamente próximas, Fazenda Sobradinho, PCH Poço Fundo Jusante, Parada Moreli e PCH Areal Jusante, seus dados, obtidos no site Hidroweb, mostraram-se muito inconsistentes. Para esses 10 pontos foi necessário encontrar forma alternativa de estimar as vazões nas datas das respectivas coletas.

Considerando que a bacia do Piabanha como um todo constitui uma região homogênea quanto as características de relevo, clima, solo, geologia e hidrologia, conforme CPRM (2002), ajustou-se uma relação entre as vazões observadas nas estações do rio Piabanha com as áreas de drenagem para as diversas datas das coletas. Estas datas seriam válidas para estimar as vazões para o restante da bacia, em especial, ao longo do rio Preto e do rio Paquequer onde necessário. A relação ajustada foi uma função de potência, como sugerido por TUCCI (2001):

$$Q = a A^b \quad \text{Eq (21)}$$

Onde  $a$  e  $b$  são coeficientes determinados pelo método dos mínimos quadrados aplicado aos valores de  $Q$  e  $A$  com transformação logarítmica para ajuste de regressão linear.

Para as duas primeiras campanhas, foi possível ajustar uma só relação média para todos os dias de coletas em cada campanha, pois era época de estiagem em que praticamente não houve variação nos níveis do rio ao longo dos dias. Já na terceira campanha, as chuvas fizeram os níveis variar de um dia para o outro ao longo dos quatro dias da campanha e foram então ajustadas quatro equações diferentes, uma para cada dia de coleta. Nas seis curvas construídas, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) das equações foram maiores que 0,98. Vale lembrar que este é um modelo de ajuste estatístico que indica o quanto os dados estão próximos da linha de regressão ajustada, como pode ser visto na figura do apêndice 57 e 58.

Para as estações do rio Paquequer foram verificados os valores estimados com base nas estações do INEA/RJ, juntamente com os estimados com a relação estabelecida junto às estações do Piabanha. Os valores foram comparados com as vazões de referência estimadas

com os estudos de regionalização de vazões para a bacia (CPRM, 2002):  $Q_{MLT}$  (vazão média de longo termo),  $Q_{MC}$  (vazão média de cheia),  $Q_{50}$  (vazão com 50% de permanência),  $Q_{95}$  (vazão com 95% de permanência), como mostrado na figura do apêndice 58,59 e 60.

Para se ter ideia, do tempo de propagação dos escoamentos ao longo da bacia foi calculado o tempo de concentração de cada sub-bacia. O tempo de concentração corresponde ao tempo que levaria a gota de chuva que cai no ponto mais distante para atingir o ponto de estudo, contado a partir do início da chuva. Foram considerados para o cálculo o comprimento, declividade do talvegue, rugosidade da superfície (uso do solo) e área da bacia.

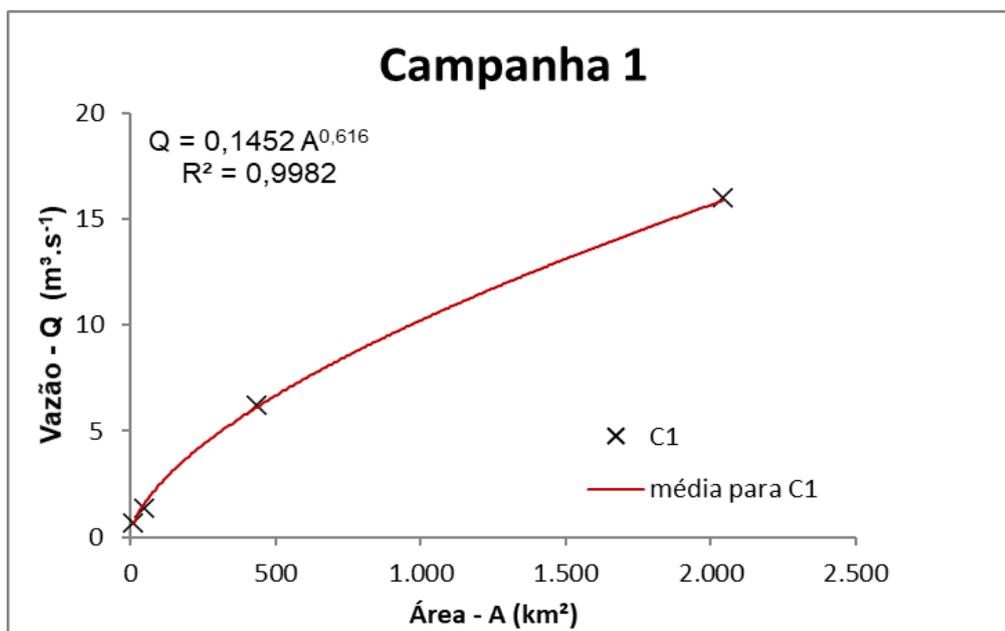
Há muitas fórmulas, de diversos autores, para estimar o tempo de concentração, sendo que, neste trabalho, foi adotada a fórmula de Bransby-Williams, indicada para áreas rurais (FRANCO, 2004):

$$T_c = \frac{14.6.L}{I^{0,2}.A^{0,1}} \quad \text{Eq (22)}$$

Onde o  $T_c$  é o tempo de concentração (min), o  $L$  é o comprimento do talvegue (m),  $A$  é a área de drenagem ( $\text{km}^2$ ) e  $I$  é a declividade do talvegue (m/m).

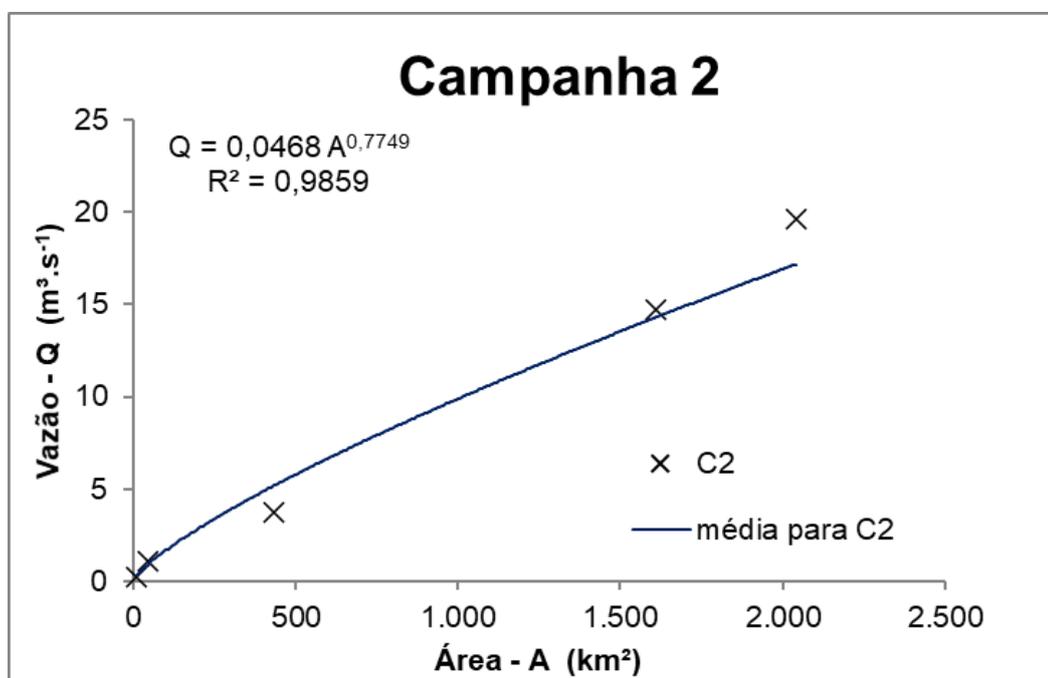
Essa estimativa foi útil para orientar a escolha da hora da leitura de régua a considerar na estimativa de vazões em PQ1, uma vez que a estação Comari está a jusante daquele ponto, e também para PQ2 a jusante da estação Paquequer.

Figura 58 - Curva média ajustada para a primeira campanha



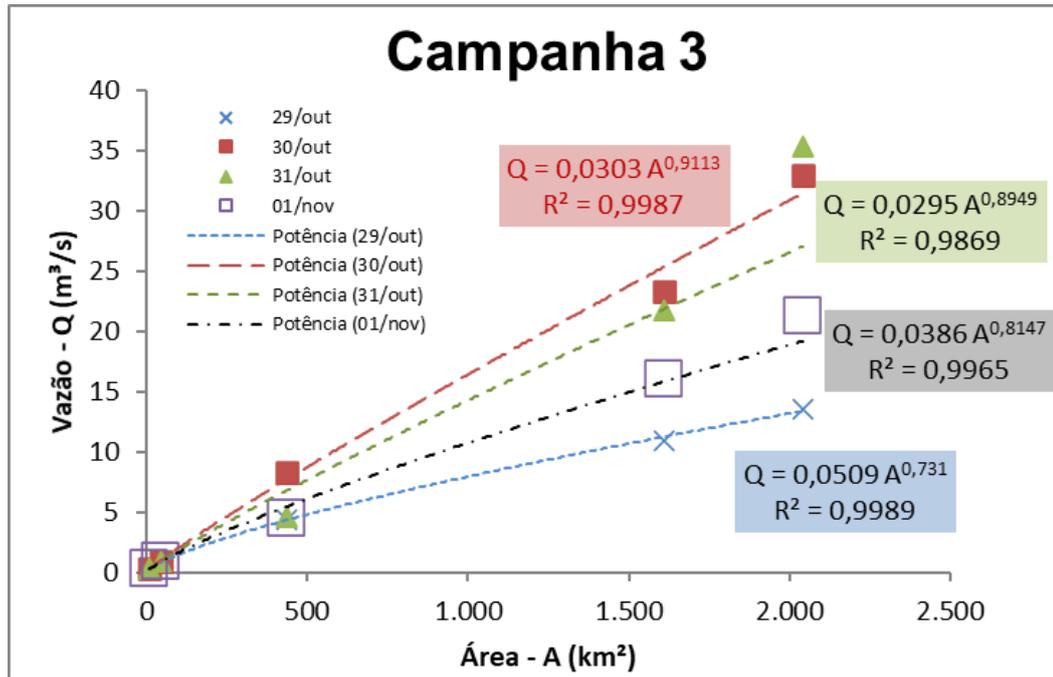
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 59 - Curva média ajustada para a segunda campanha



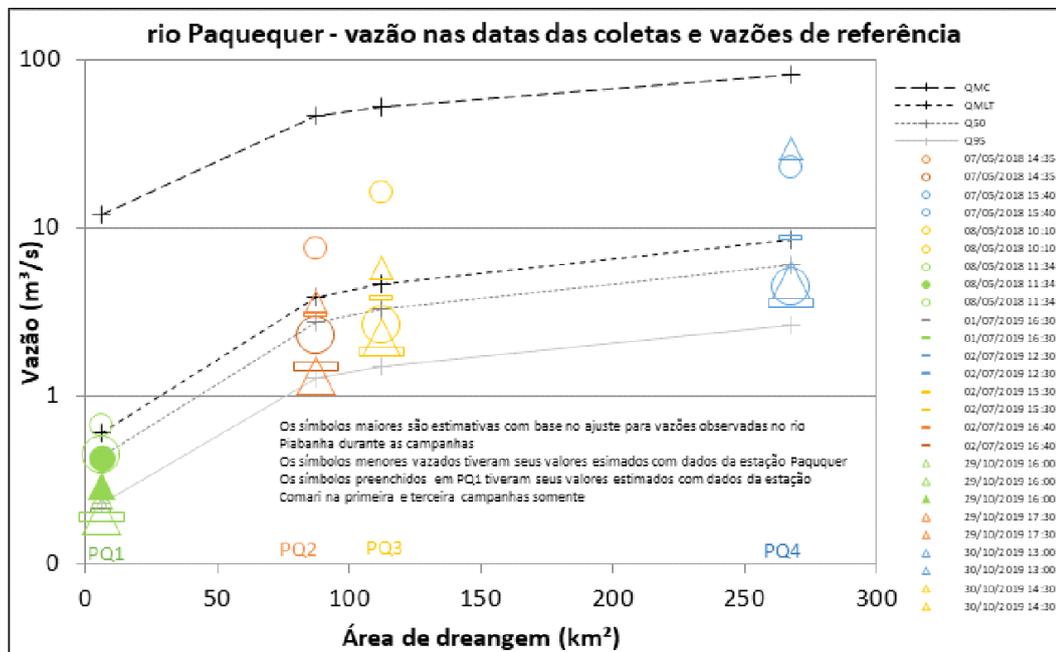
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 60 - Curvas ajustadas para a terceira campanha



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 61 - Comparação de estimativas para os pontos de amostragem no rio Paquequer



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

## Apêndice D - Valores de k600 por ponto e campanha amostral

Tabela 16 - Valores do k600 por ponto amostral.

PONTO	Campanha	Energia de dissipação (eD - m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	Classificação do eD	k600 (cm.h <sup>-1</sup> )
PB1	1	0.11	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	185.87
PQ1	1	0.29	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	593.53
PT1	1	0.12	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	219.57
PT2	1	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	19.85
PT3	1	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	21.26
PB2	1	0.03	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	40.87
PQ2	1	0.04	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	55.92
PQ3	1	0.04	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	56.80
PB3	1	0.02	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	25.81
PQ4	1	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	18.30
PT4	1	0.00	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	9.51
PT5	1	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	16.82
PT6	1	0.03	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	38.04
PT7	1	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	18.15
PT8	1	0.02	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	26.52
PB4	1	0.05	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	80.33
PB5	1	0.02	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	29.40
PB1	2	0.06	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	96.78
PQ1	2	0.24	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	468.20
PT1	2	0.11	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	194.75
PT2	2	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	19.28
PT3	2	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	21.07
PB2	2	0.07	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	120.64
PQ2	2	0.04	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	50.70
PQ3	2	0.04	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	52.06
PB3	2	0.02	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	23.54
PQ4	2	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	18.04
PT4	2	0.00	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	9.49
PT5	2	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	16.79
PT6	2	0.03	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	38.13
PT7	2	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	18.20
PT8	2	0.02	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	26.81
PB4	2	0.05	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	79.54
PB5	2	0.02	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	30.57
PB1	3	0.08	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	137.02
PQ1	3	0.26	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	529.79
PT1	3	0.11	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	199.96
PT2	3	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	19.50
PT3	3	0.02	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	21.66
PB2	3	0.08	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	123.94
PQ2	3	0.04	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	52.78
PQ3	3	0.04	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	54.71
PB3	3	0.02	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	28.45
PQ4	3	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	18.47
PT4	3	0.00	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	9.81
PT5	3	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	17.35
PT6	3	0.03	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	42.95
PT7	3	0.01	(<0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	18.88
PT8	3	0.02	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	30.39
PB4	3	0.06	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	94.95
PB5	3	0.03	(>0.02- m <sup>2</sup> .s <sup>-3</sup> )	35.43
Ulseth, 2019				

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.