

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

MARIA DE FÁTIMA FERNANDES LAMY RASERA

Determinação dos fluxos de CO₂ e parâmetros físicos envolvidos
neste processo em diferentes ambientes fluviais da Amazônia

Piracicaba

2010

MARIA DE FÁTIMA FERNANDES LAMY RASERA

Determinação dos fluxos de CO₂ e parâmetros físicos envolvidos neste processo em diferentes ambientes fluviais da Amazônia

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Profa. Dra. Maria Victória Ramos Ballester

Piracicaba

2010

Autorizo a divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Rasera, Maria de Fátima Fernandes Lamy

Determinação dos fluxos de CO₂ e parâmetros físicos envolvidos neste processo em diferentes ambientes fluviais da Amazônia / Maria de Fátima Fernandes Lamy Rasera; orientador Maria Victória Ramos Ballester. - - Piracicaba, 2010.

125 p.: fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Ciclo hidrológico 2. Ciclos biogeoquímicos 3. Dióxido de carbono 4. Ecossistemas continentais 5. Micrometeorologia I. Título

CDU 546.264-31:556.114.2(811.3)

*A meu esposo José Ernesto e meus filhos,
Bruno e Mariana, pela compreensão com os
momentos de ausência.*

Ofereço

*Aos meus pais, Luís e Leonilda,
pela dedicação e amor.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Alex Vladimir Krusche pelas orientações, ajuda com a logística das campanhas de campo, revisões dos artigos e principalmente pela confiança em mim depositada;

A Profa. Dra. Maria Victoria Ballester pelas sugestões e orientações ao longo deste trabalho;

Aos queridos gaúchos Hans, Cláudio e Pablo pela enorme ajuda, companheirismo e alegria nas campanhas de campo.

Aos Profs. Drs. Osvaldo Moraes, Otávio Acevedo e Humberto Rocha pela colaboração com as medidas com o eddy, dando o suporte necessário para que pudéssemos realizar estas campanhas conjuntas.

Aos amigos de campanhas, Alexandra, Maridalva, Zé Mauro, Eliete, Nei, Giovana e Jonis, pelo companheirismo e animo que sempre demonstraram, mesmo nas coletas noturnas.

Ao Prof. Dr. Jair Maia pela oportunidade de participar da campanha realizada no Lago do Piranha.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zacarias Moreira, pelas discussões e revisões que em muito enriqueceram este trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA pela formação científica e educacional;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudo;

Ao Projeto LBA, pela oportunidade de aprendizagem e apoio financeiro;

Ao Nei K. Leite, companheiro de sala, pelas discussões e comentários sempre muito construtivos;

Aos técnicos do laboratório de Análise Ambiental e Geoprocessamento e Ecologia Isotópica Gustavo, Xanda, Tonica e estagiários pela ajuda na análise das amostras;

E finalmente, a meus pais, que sempre me apoiaram e me ajudaram dando o suporte necessário a minha família para que eu pudesse realizar as viagens de campo com tranquilidade.

RESUMO

RASERA, M. F. F. L. **Determinação dos fluxos de CO₂ e parâmetros físicos envolvidos neste processo em diferentes ambientes fluviais da Amazônia.** 2010. 125 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

Estudos recentes têm demonstrado resultados surpreendentes acerca do ciclo do carbono nos ambientes aquáticos da Amazônia, com fluxos evasivos de CO₂ a partir dos mesmos superando àqueles que ocorrem na descarga para o oceano. Porém, os processos que controlam estes fluxos permanecem como uma grande fonte de incerteza nas medidas dos mesmos e, conseqüentemente, nos balanços regionais de carbono. Desta forma, os objetivos deste estudo foram avaliar a variabilidade espacial e temporal (sazonal e circadiana) do fluxo de CO₂ em diferentes sistemas aquáticos da Amazônia e os principais parâmetros físicos envolvidos no controle do coeficiente de troca gasosa (k_{600}). Para isto utilizamos os dados, disponibilizados pela Rede Beija-Rio, de fluxo de CO₂ (medido com câmara flutuante) e demais parâmetros, medidos em sete rios da bacia Amazônica, ao longo dos anos de 2007 a 2009. Fizemos também campanhas intensivas de medidas de fluxo e, em duas destas campanhas, realizamos medidas de fluxo utilizando simultaneamente as técnicas de câmara e de covariância dos vórtices turbulentos (eddy correlation). Os resultados mostraram que o ciclo sazonal de fluxo de CO₂, com os maiores valores sendo observados no período de cheia, está diretamente relacionado ao ciclo sazonal da $p\text{CO}_2$ que, por sua vez, é paralela à hidrógrafa. A variabilidade circadiana está relacionada às mudanças na velocidade do vento em ambientes lóticos e, em ambientes lênticos estratificados, além da velocidade de vento a mistura convectiva desempenha também um papel importante neste controle. Rios de águas pretas apresentaram os maiores fluxos, enquanto que, rios de águas claras como o Araguaia e Teles Pires, apresentaram fluxos negativos no período de seca. A produção primária em lagos e rios de águas claras desempenha um papel importante na variabilidade circadiana e sazonal da $p\text{CO}_2$ e, conseqüentemente, no fluxo de CO₂. As análises do k_{600} mostraram diferentes condições de turbulência na calha principal do rio Javaés e nas áreas mais extensas e rasas ao longo do Rio Negro, gerando modelos para a estimativa de k_{600} com a velocidade do vento no rio Javaés, e com a velocidade do vento e a relação entre velocidade da corrente e profundidade do canal $[(w/z)^{0,5}]$ no Rio Negro.

Palavras-chave: Fluxo de CO₂. Sistemas aquáticos. Ciclo do carbono. Bacia Amazônica.

ABSTRACT

RASERA, M. F. F. L. **Determination of CO₂ fluxes and physical parameters involved in this process in different aquatic environments of the Amazon basin.** 2010. 125 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

Recent studies have shown surprising results on the carbon cycle in aquatic environments of the Amazon, with evasive fluxes of CO₂ larger than the carbon exported by discharge into the ocean. However, the processes that control these fluxes remain a major source of uncertainty in upscaling and, consequently, on regional carbon balances. Thus, the objective of this study was to evaluate the spatial and temporal variability (seasonal and circadian) of CO₂ flux in different aquatic systems in the Amazon basin and the main physical parameters involved in controlling the gas exchange coefficient (K_{600}). For this we used the CO₂ flux data from Rede Beija-Rio (measured with floating chamber) and other parameters measured in seven rivers of the Amazon basin, over the years 2007 to 2009. Additionally, we also conducted intensive flux measurements campaigns, in two of which we compared chamber and eddy covariance (eddy correlation) approaches. The results showed that the seasonal cycle of CO₂ flux, which is higher during the high water period, is directly related to the seasonal cycle of $p\text{CO}_2$ which, in turn, parallels the hydrograph. Circadian variations are related to changes in wind speed in lotic environments. At stratified lentic environments both wind speed the convective mixing play important roles in this control. Black-water rivers showed the highest fluxes, while clear water rivers Araguaia and Teles Pires showed negative fluxes during the dry period. Primary production in lakes and clear water rivers plays a more important role than previously observed in circadian and seasonal variability of $p\text{CO}_2$ and hence in CO₂ fluxes. Analyses of K_{600} showed different turbulent conditions in the main channel of the Javaés river and in longer and shallower areas along the Rio Negro, with significant models for estimation of K_{600} based on wind velocity in the Javaés river and on wind speed and the relationship between water current and depth $[(w / z)^{0.5}]$ in the Negro river.

Keywords: CO₂ outgassing. Aquatic system. Carbon cycle. Amazon basin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Desenho esquemático da câmara modificada a partir de Sebacher e Harriss (1982) e foto ilustrativa dos componentes do sistema.....	25
Figura 1.2 -	Foto do canal experimental do Laboratório de Hidráulica da ESALQ-USP onde foi realizado o teste com os diferentes modelos de câmara descritas no texto.....	26
Figura 1.3 -	Câmara flutuante e torre do sistema <i>eddy</i> montada dentro do rio Negro.....	28
Figura 1.4 -	Local onde foi montada da torre de <i>eddy</i> no rio Negro. As linhas vermelhas correspondem às rotas de GPS realizadas durante as medidas de fluxo com a câmara.....	28
Figura 1.5 -	Local onde foi montada a torre de eddy (foto em destaque) na margem do rio Javaés. A linha clara sobre o rio corresponde ao trecho de amostragem com a câmara. Foto gentilmente cedida por Humberto Rocha.....	29
Figura 1.6 -	Foto do equilibrador, modificado a partir de Frankignoulle et al. (2001), para determinação da pressão parcial de CO ₂ na água.....	31
Figura 1.7 -	Fluxos de CO ₂ medidos com os três modelos de câmara (mod1= câmara modificada a partir de Sebacher e Harriss (1982); mod 2= câmara com ventoinha pequena; mod 3= sem ventoinha): a) no rio Piracicaba e b) no rio Tijuco Preto.....	33
Figura 1.8 -	Pressão parcial de CO ₂ medidas no trecho inicial e final do canal experimental.....	33
Figura 1.9 -	Fluxos calculados e medidos pelos três modelos de câmara (descritos acima) durante os testes realizados no canal experimental do Laboratório de Hidráulica da ESALQ/USP.....	34
Figura 1.10 -	Box Plot com valores médios (± 1 desvio padrão e valores mínimo e máximo) dos dados de fluxos de CO ₂ , dos períodos diurno e noturno, medidos com a câmara e pelo eddy durante a campanha no Rio Negro (novembro/2008).....	35
Figura 1.11 -	Correlação dos fluxos de CO ₂ medidos na interface água-ar no Rio Negro utilizando as metodologias de câmara flutuante e de eddy correlation nos períodos diurno (quadrados claros) e noturno (losangos escuros).....	35

Figura 1.12 - Médias (\pm desvio padrão e valores mínimos e máximos) de fluxos de CO ₂ medidos com a câmara flutuante e por eddy correlation durante o período de 23 a 30 de Abril de 2009 no rio Javaés.....	36
Figura 1.13 - Direção e velocidade do vento medidos pelo anemômetro WindSonic instalado ao lado da torre do eddy no rio Javaés, no período de 23 a 30 de Abril de 2009 (o intervalo entre as barras verdes corresponde a faixa de direção de vento para comparação das medidas de fluxo entre o eddy e a câmara). Os retângulos azuis correspondem aos períodos amostrados com a câmara.....	37
Figura 1.14 - Velocidade do vento e fluxo de CO ₂ medido com a câmara durante a campanha realizada no Rio Negro (novembro de 2008).....	39
Figura 1.15 - Velocidade de vento e fluxo de CO ₂ , medidos com a câmara, para os períodos diurno e noturno durante campanha no Rio Negro.....	41
Figura 1.16- Relação entre o fluxo de CO ₂ medido com a câmara e a diferença de temperatura entre a superfície da água e o ar para os períodos diurno e noturno durante a campanha no Rio Negro.....	42
Figura 1.17 - Média dos fluxos medidos com a câmara e com o eddy, nos momentos possíveis de comparação entre as técnicas, nos dias 23, 24 e 25 de abril de 2009, no rio Javaés.....	43
Figura 2.1 - Mapa da bacia Amazônica com os pontos de coleta da Rede Beija-Rio. Em destaque os pontos analisados por este estudo.....	54
Figura 2.2 - Fluxos de CO ₂ medidos com a câmara e cota dos rios Curuá, Caxiuanã, Araguaia, Javaés, Teles Pires, Cristalino e Negro, durante os anos de 2007 a 2009.....	58
Figura 2.3 - <i>p</i> CO ₂ e cota dos rios Curuá, Caxiuanã, Araguaia, Javaés, Teles Pires, Cristalino e Negro, durante os anos de 2007 a 2009.....	59
Figura 2.4 - Médias e intervalo de confiança (95%) para: a) pH, e b) carbono orgânico dissolvido (COD) e oxigênio dissolvido (O ₂) nos rios Curuá, Caxiuanã, Negro, Araguaia, Javaés, Teles Pires e Cristalino.....	60
Figura 2.5 - Média (\bullet), média \pm 1 desvio padrão (\square) e valores mínimo e máximo do fluxo de CO ₂ para os períodos de seca e cheia nos rios Caxiuanã e Araguaia.....	61
Figura 2.6 - Relação entre a <i>p</i> CO ₂ e o fluxo de CO ₂ para os períodos de seca e cheia nos rios: a) Araguaia, e b) Caxiuanã.....	62
Figura 2.7 - Correlações entre a <i>p</i> CO ₂ e: a) concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), b) porcentagem de saturação de oxigênio, e c) pH para os rios Caxiuanã e Araguaia.....	63

Figura 2.8 - Dados de cota (estação fluviométrica 27320000) do rio Araguaia no período de abril/2004 a dezembro/2009 e: a) concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), b) pH, e c) concentração de oxigênio dissolvido.....	65
Figura 2.9 - Médias (◻) e média ± erro padrão (◻) da concentração de carbono inorgânico dissolvido (CID) dos rios Curuá, Caxiuanã, Negro, Araguaia, Javaés, Cristalino e Teles Pire.....	67
Figura 2.10 - Médias (◻) e média ± erro padrão (◻) das concentrações de cálcio (μM) e sílica (mg L^{-1}) nos rios Curuá, Caxiuanã, Negro, Araguaia, Javaés, Cristalino e Teles Pires.....	68
Figura 2.11 - Médias (◻) e média ± erro padrão (◻) dos dados de: a) concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID), b) porcentagem das frações de CO_2 livre, HCO_3^- e CO_3^{2-} , e c) $p\text{CO}_2$ para os períodos de seca e cheia dos rios Caxiuanã e Araguaia.....	70
Figura 2.12 - Precipitação acumulada (estação pluviométrica 151001) e cota (estação fluviométrica 19980000) do rio Caxiuanã para o período de janeiro de 2007 a dezembro de 2009.....	70
Figura 2.13- Precipitação acumulada (estação pluviométrica 950002) e cota (estação fluviométrica 27320000) do rio Araguaia para o período de janeiro de 2007 a dezembro de 2009.....	71
Figura 3.1 - Mapa da bacia Amazônica destacando as áreas de estudo.....	81
Figura 3.2 - Média da descarga diária de Novembro de 2008 da estação fluviométrica (14420000) no Rio Negro. O período em destaque corresponde ao período da campanha. Dados fornecidos pela Agência Nacional de Águas (ANA).....	81
Figura 3.3 - Relações entre as médias de pressão parcial de CO_2 na água ($p\text{CO}_2$) e fluxo de CO_2 (F_{CO_2}) observados nos rios Negro, Curuá e lago do Piranha. As barras correspondem a 1 desvio padrão.....	85
Figura 3.4 - Média do fluxo de CO_2 (quadrados sólidos) e $p\text{CO}_2$ at na água (círculos sólidos) e no ar (círculos abertos) no: a) Rio Negro, b) rio Curuá e, c) lago do Piranha. As áreas sombreadas correspondem ao período noturno.....	86
Figura 3.5 - Perfil de temperatura, oxigênio dissolvido e $p\text{CO}_2$ no rio Curuá: a) no dia 10 de novembro 10, b) dia 11 de novembro, e c) dia 12 de novembro de 2006.....	90

Figura 3.6 - Mudanças nos parâmetros físico-químicos observados no lago do Piranha nos dias 15 e 16 de novembro de 2006: a) pH e temperatura na água superficial, b) oxigênio dissolvido e $p\text{CO}_2$ na água superficial, c) perfil de oxigênio dissolvido na coluna d'água, d) perfil de temperatura na coluna d'água.....	91
Figura 3.7 - Razão entre taxa respiratória (R) e produção primária bruta (GPP) medidas a 30 e 100 cm de profundidade durante campanhas realizados nos rios Negro, Curuá e lago do Piranha.....	96
Figura 4.1 - Distribuição dos dados dos Rios Negro (barras escuras) e Javaés (barras rachuradas) para os parâmetros: a) fluxo de CO_2 , b) coeficiente de troca gasosa (k_{600}), c) diferença da $p\text{CO}_2$ entre a água e o ar ($\Delta p\text{CO}_2$), d) temperatura da água, e) velocidade do vento corrigida para 10 m de altura (U_{10}), e f) velocidade da corrente.....	109
Figura 4.2 - Coeficiente de troca gasosa do CO_2 (k_{600} , cm h^{-1}) como função da velocidade do vento a 10 metros de altura para três modelos publicados e medidos nos rios: a) Negro, e b) Javaés. A equação proposta por Marino e Howarth (1993) ($k_{600} = 0,94 \exp [1,09 + 0,249 U_{10}]$) é baseada em medidas com câmara no Rio Hudson. A equação de Carini et al. (1996) ($k_{600} = 0,045 + 2,03 U_{10}$) baseia-se no uso do traçador SF_6 no rio Parker e a equação de Raymond e Cole (2001) ($k_{600} = 1,91 \exp [0,35U_{10}]$) é baseada na compilação de valores de k_{600} publicados em vários rios e estuários utilizando diferentes metodologias.....	110
Figura 4.3 - Coeficiente de troca gasosa do CO_2 (k_{600} , cm h^{-1}) como função da velocidade do vento a 10 metros de altura medidos nos rios Negro (quadrados brancos) e Javaés (círculos preto) e para três equações propostas na literatura: MH93 (Marino e Howarth, 1993), C96 (Carini et al., 1996) e RC01 (Raymond e Cole, 2001). Os dados correspondem as médias de k_{600} para os intervalos de velocidade de vento a cada 1 m s^{-1} , as barras de erro correspondem a 1 desvio padrão.....	111
Figura 4.4 - Coeficiente de troca gasosa do CO_2 (k_{600}) como função da velocidade da corrente para os dados do Rio Negro (quadrados cinza) e rio Javaés (losangolo preto). Os dados correspondem as médias de k_{600} para os intervalos de velocidade de vento a cada 1 m s^{-1} , as barras de erro correspondem a 1 desvio padrão.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Dados e classificação (segundo SIOLI, 1964) dos rios selecionados da Rede Beija-Rio.....	55
Tabela 2.2 -	Média ± desvio padrão (número de coletas mensais realizadas no período) dos fluxos de CO ₂ e da pCO ₂ , nos períodos de seca e cheia para os anos de 2007 a 2009.....	57
Tabela 3.1 -	Fluxos de CO ₂ medidos com a câmara e pCO ₂ da água.....	87
Tabela 3.2 -	Mediana e variação dos parâmetros físico-químicos nas três áreas estudadas.....	88
Tabela 3.3 -	Taxas respiratórias e GPP medidas nos rios Negro, Curuá e no lago do Piranha.....	91
Tabela 4.1 -	Mediana (valores mínimos e máximos) dos parâmetros medidos nos rios Javaés e Negro e teste de Mann-Whitney. Os resultados significativos estão destacados.....	108
Tabela 4.2 -	Média ± desvio padrão (mínimo e máximo) de k ₆₀₀ da literatura para rios.....	112
Tabela 4.3 -	Funções de regressão entre o coeficiente de troca gasosa (k ₆₀₀ , cm h ⁻¹) e a velocidade do vento a 10 m (U ₁₀) no rio Javaés, e velocidade do vento a 10 m (U ₁₀) e a relação entre velocidade da corrente e profundidade do canal [(w/z) ^{0,5}] no Rio Negro.....	114

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	15
REFERÊNCIAS	18
1 AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE CÂMARA FLUTUANTE PARA MEDIDAS DE TROCA GASOSA NA INTERFACE ÁGUA-AR	19
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1.1 INTRODUÇÃO	21
1.2 OBJETIVOS	23
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
1.3.1 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS	23
1.3.1.1 Câmara flutuante	23
1.3.1.2 Correlação dos vórtices turbulentos	24
1.3.2 DESCRIÇÃO DOS TESTES REALIZADOS	24
1.3.2.1 Testes com o modelo de câmara utilizado na Rede Beija-Rio	24
1.3.2.2 Comparação entre câmara flutuante e correlação dos vórtices turbulentos	27
1.3.3 MEDIDAS AUXILIARES	29
1.3.3.1 Testes com os diferentes modelos de câmara	29
1.3.3.2 Campanhas de medidas conjuntas com câmara e eddy correlation	30
1.3.4 ANÁLISE DOS DADOS	31
1.4 RESULTADOS	32
1.4.1 TESTES COM O MODELO DE CÂMARA UTILIZADO NA REDE BEIJA-RIO	32
1.4.1.1 Testes realizados em campo	32
1.4.1.2 Teste realizado em laboratório	33
1.4.2 COMPARAÇÕES ENTRE CÂMARA E CORRELAÇÃO DE VÓRTICES TURBULENTOS (EDDY CORRELATION)	34
1.4.2.1 Campanha Rio Negro	34
1.4.2.2 Campanha Rio Javaés	36
1.5 DISCUSSÃO	38
1.5.1 AVALIAÇÃO DO MODELO DE CÂMARA UTILIZADA NA REDE BEIJA-RIO	38
1.5.2 COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS	40
1.6 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	45

2 VARIABILIDADE ESPACIAL E SAZONAL DO FLUXO DE CO₂	49
RESUMO	49
ABSTRACT	50
2.1 INTRODUÇÃO	51
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	53
2.3 HIPÓTESE	53
2.4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
2.4.1 ÁREA DE ESTUDO	53
2.4.2 FLUXOS DE CO₂	55
2.4.3 PRESSÃO PARCIAL DE CO₂	55
2.4.4 MEDIDAS AUXILIARES	56
2.4.5 ANÁLISE DOS DADOS	56
2.5 RESULTADOS	57
2.5.1 MAGNITUDE DOS FLUXOS DE CO₂	57
2.3.2 VARIABILIDADE SAZONAL DOS FLUXOS DE CO₂ NOS RIOS ARAGUAIA E CAXIUANÃ	61
2.3.3 VARIABILIDADE ESPACIAL DOS FLUXOS DE CO₂ (RIOS ARAGUAIA E CAXIUANÃ)	62
2.6 DISCUSSÃO	64
2.6.1 ESTUDO DE CASO (RIOS ARAGUAIA E CAXIUANÃ)	69
2.7 CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS	73
3 VARIABILIDADE CIRCADIANA DO FLUXO DE CO₂	77
RESUMO	77
ABSTRACT	78
3.1 INTRODUÇÃO	79
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	80
3.3 HIPÓTESE	80
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	80
3.4.1 ÁREAS DE ESTUDO	80
3.4.2 FLUXO DE CO₂	82
3.4.3 PRESSÃO PARCIAL DE CO₂	83
3.4.4 MEDIDAS AUXILIARES	83
3.4.5 ANÁLISE DOS DADOS	84
3.5 RESULTADOS	84
3.5.1 MAGNITUDE E VARIAÇÃO CIRCADIANA DA P_{CO₂} E DO FLUXO DE CO₂	84
3.6 DISCUSSÃO	92

3.6.1 VARIABILIDADE DA PCO_2 E DO FLUXO DE CO_2	92
3.6.2 METABOLISMO	94
3.7 CONCLUSÃO	96
REFERÊNCIAS	97
4 PARAMETRIZAÇÃO DO COEFICIENTE DE TROCA GASOSA (K_{600}) NOS RIOS NEGRO E JAVAÉS.....	101
RESUMO	101
ABSTRACT	102
4.1 INTRODUÇÃO	103
4.2 OBJETIVOS	105
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS	105
4.3.1 ÁREAS DE ESTUDO	105
4.3.2 CÁLCULO DO COEFICIENTE DE TROCA GASOSA (K_{600})	105
4.3.3 MEDIDAS DE PCO_2	106
4.3.4 MEDIDAS AUXILIARES.....	106
4.3.4 ANÁLISE DOS DADOS	107
4.5 RESULTADOS.....	107
4.6 DISCUSSÃO	111
4.7 CONCLUSÃO	115
REFERÊNCIAS	116
CONCLUSÕES FINAIS.....	121
APÊNDICE.....	123

INTRODUÇÃO GERAL

No contexto atual de aquecimento global, a quantificação da emissão de gases do efeito estufa com valores mais confiáveis tem se tornado uma prioridade. Estudos recentes indicam que a perda de CO₂ das águas superficiais por evasão é uma importante via de transporte no ciclo do C a ser considerada nos balanços regionais e global de C (COLE; CARACO, 2001; RAYMOND; COLE, 2003; JONES et al., 2003; BORGES, 2005; BATTIN et al., 2008). De fato, segundo Richey et al. (2002), a evasão de CO₂ a partir das águas superficiais de rios e áreas alagadas da bacia amazônica é de aproximadamente 470 Tg C ano⁻¹. Este valor é cerca de 10 vezes superior à quantidade de carbono exportado pela descarga fluvial do rio Amazonas para o oceano Atlântico. Porém, como os próprios autores salientam, a precisão destes estudos é geralmente limitada pela habilidade de resolver adequadamente as taxas de transferência gasosa e a variabilidade de CO₂ dissolvido nas águas. Desta forma, apesar da ordem de grandeza destes fluxos estar provavelmente correta, os valores exatos são ainda desconhecidos, sendo necessário, portanto, estudos que avaliem a variabilidade espacial e temporal dos fluxos evasivos de CO₂ assim como dos fatores que controlam a transferência gasosa entre a água e a atmosfera.

Com o objetivo de aprimorar estas estimativas, medidas pontuais de fluxo de CO₂ utilizando câmara flutuante começaram a ser realizadas nos principais rios da bacia amazônica (Rede Beija-Rio) dentro dos projetos “*O papel dos sistemas fluviais Amazônicos no balanço regional e global de carbono: evasão de CO₂ e interações entre ambientes terrestre e aquático*” (FAPESP No 03/13172-2) e do projeto temático “*Interação biosfera-atmosfera fase 2: cerrados e mudanças de uso da terra*” (FAPESP No 02/09289-9). Porém, estimativas de fluxo de CO₂ em áreas alagáveis e lagos associados na Amazônia são ainda muito escassos e precisam ser melhor quantificados uma vez que estas áreas representam até 15% da área da bacia Amazônica (MELACK et al., 2001).

Não somente a escassa disponibilidade de dados provoca incertezas nas estimativas de fluxos evasivos de CO₂ em sistemas fluviais. Aspectos metodológicos também contribuem para tal. Medidas pontuais de fluxo utilizando câmara flutuante fornecem dados em escala de tempo de 1 a 3 horas e são criticadas por bloquear a turbulência superficial provocada pelo vento (BROECKER; PENG, 1974). Medidas diretas do coeficiente de troca gasosa utilizando traçadores são dispendiosas e difíceis de serem realizadas em campo, com resultados em uma escala de tempo maior (mínimo de 12 horas), o que não permite avaliar as mudanças biológicas ao longo do dia. Outro aspecto que também precisa ser melhor entendido e

quantificado é a variabilidade circadiana e sazonal dos fluxos de CO₂ nos diferentes sistemas aquáticos da Amazônia.

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho foi estudar os principais parâmetros envolvidos no processo de transferência gasosa entre a água e a atmosfera e avaliar a variabilidade dos fluxos de CO₂ em diferentes sistemas aquáticos da Amazônia, possibilitando assim medidas mais precisas e uma melhor compreensão dos processos envolvidos no mesmo. Os objetivos específicos foram:

1. Avaliar o desempenho da câmara flutuante (modelo utilizado nas medidas realizadas na Rede Beija-Rio) nas medidas de fluxo de CO₂;
2. Avaliar a variabilidade espacial e temporal (circadiana e sazonal) dos fluxos de CO₂ em diferentes sistemas aquáticos (rios de diferentes ordens e lagos) da Amazônia;
3. Avaliar a influência dos principais fatores envolvidos na troca gasosa entre a água e a atmosfera, visando auxiliar na geração de modelos para determinação do coeficiente de troca gasosa, nos diferentes ambientes aquáticos da Amazônia;

Para isto utilizamos os dados gerados pelas coletas na Rede Beija-Rio (projetos supracitados) e realizamos campanhas intensivas de medidas diretas de fluxo de CO₂, utilizando a metodologia de câmara flutuante, em rios de diferentes ordens e lagos. Nestas campanhas, simultaneamente, foram quantificadas as forçantes físicas: velocidade do vento, velocidade da corrente e gradiente de temperatura, principais responsáveis pela geração de turbulência na superfície. Em duas campanhas foram realizadas em conjunto medidas de fluxo pela metodologia de correlação dos vórtices turbulentos (medidas estas realizadas por especialistas nesta metodologia) com o objetivo de comparar os resultados obtidos pelas duas metodologias. Os resultados são aqui apresentados em quatro capítulos:

No *Capítulo 1* apresentamos e discutimos os resultados obtidos com os testes realizados em campo e em laboratório para avaliar o desempenho da câmara flutuante utilizada para as medidas de fluxo de CO₂ pela Rede Beija-Rio. Comparamos também os resultados de duas campanhas onde realizamos simultaneamente medidas de fluxo CO₂ pelas técnicas de câmara e covariância dos vórtices turbulentos.

No *Capítulo 2* apresentamos os dados de fluxos de CO₂ medidos, durante 3 anos, em 7 diferentes rios da bacia Amazônica pela Rede Beija-Rio e avaliamos a magnitude, direção e a variabilidade das trocas de CO₂ entre estes rios e a atmosfera. Em um estudo de caso (rios Araguaia e Caxiuanã) fazemos uma análise mais detalhada desta variabilidade e correlacionamos com diversos parâmetros físico-químicos para tentar identificar potenciais mecanismos reguladores.

No *Capítulo 3* discutimos a variabilidade circadiana da $p\text{CO}_2$ e dos fluxos de CO_2 , e os principais parâmetros envolvidos nesta variabilidade, durante campanhas intensivas realizadas em três diferentes sistemas aquáticos da Amazônia: Rio Negro, rio Curuá (rio de pequena ordem) e lago do Piranha (lago de várzea).

No *Capítulo 4* discutimos os valores de coeficiente de troca gasosa (k_{600}) calculados através das medidas de fluxo com a câmara, em dois rios com características distintas, e avaliamos os principais fatores que influenciam este coeficiente nestes ambientes amostrados.

Finalmente como conclusão geral, apresentamos as relações entre os principais resultados discutidos nestes capítulos, discutindo as repercussões dos mesmos para o balanço de C nos sistemas aquáticos da Amazônia.

REFERÊNCIAS

BATTIN, T.J.; KAPLAN, L.A.; FINDLAY, S.; HOPKINSON, C.S.; MARTI, E.; PACKMAN, A.I.; NEWBOLD, J.D.; SABATER, F. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. **Nature Geoscience**, London, v. 1, p. 95-100, 2008.

BORGES, A.V. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the Coastal Ocean? **Estuaries**, Solomons Island, v. 28, p. 3-27, 2005.

BROECKER, W.S.; PENG, T.H. Gas exchange rates between air and sea. **Tellus**, Copenhagen, v. 26, p. 21-35, 1974.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. **Marine and Freshwater Research**, Melbourne, v. 52, p. 101-110, 2001.

JONES, J.B.; STANLEY, E.H.; MULHOLLAND, P.J. Long-term decline in carbon dioxide supersaturation in rivers across the contiguous United States. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 30, p. 1-4, 2003.

MELACK, J.M.; FORSBERG, B. Biogeochemistry of Amazon floodplain lakes and associated wetlands. In: McCLAIN, M.E.; VICTORIA, R.L.; RICHEY, J.E. (Ed.). **The biogeochemistry of the Amazon Basin and its role in a changing world**. Oxford: Oxford University Press, 2001. p. 235-276.

RAYMOND, P.A.; COLE, J.J. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. **Science**, Washington, v. 301, p. 88-91, 2003.

RICHEY, J.E.; MELACK, J.M.; AUFDENKAMPE, A.K.; BALLESTER, V.M.; HESS, L.L. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmosphere CO₂. **Nature**, London, v. 416, p. 617-620, 2002.

1 AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE CÂMARA FLUTUANTE PARA MEDIDAS DE TROCA GASOSA NA INTERFACE ÁGUA-AR

RESUMO

Dentre os métodos diretos de medidas de fluxo, a câmara flutuante tem sido o mais extensivamente utilizado apesar desta técnica receber críticas, uma vez que alguns autores postulam que a câmara bloquearia a ação do vento sobre a área amostrada. Neste capítulo fazemos uma análise do desempenho do modelo de câmara flutuante (modificada a partir de SEBACHER; HARRISS, 1983) inicialmente utilizado na Rede Beija-Rio para as medidas de fluxo de CO₂ em diferentes rios da bacia Amazônica. Para isto fizemos vários testes para avaliar o desempenho da câmara: 1) comparando os resultados obtidos em campo com 3 modelos diferentes de câmara, 2) comparando os resultados obtidos com a câmara com os obtidos por balanço de massa, num experimento realizado em laboratório, e 3) comparando os resultados obtidos com a câmara e pela metodologia de covariância dos vórtices turbulentos. Os resultados dos testes 1 e 2 mostraram que este modelo de câmara aumenta, dependendo das condições de turbulência do ambiente, a turbulência dentro da câmara, aumentando assim os valores das medidas de fluxo. O novo modelo de câmara adotado a partir destes testes (câmara sem ventoinha) apresentou resultados similares aos obtidos por balanço de massa e na comparação com as medidas de fluxos obtidos por covariância dos vórtices turbulentos. Estes resultados mostram que a câmara flutuante não apresenta erros inerentes e mostra resultados precisos dentro das condições aqui amostradas, sendo, portanto uma técnica válida para medidas de fluxo na interface água-ar.

ABSTRACT

Of all direct methods of flux measurements, the floating chamber has been the most used in spite of receiving critics, with some authors postulating that the chamber isolate the water surface from the influence of wind. In this chapter we make an analysis of the floating chamber performance (changed from Sebacher; Harriss, 1983) initially used at Rede Beija-Rio for measurements of CO₂ flux in several rivers at the Amazon basin. Several tests were made to evaluate the chamber performance comparing: 1) the results obtained with 3 different models of chamber, 2) the results obtained from the chamber with the ones from mass balance, done in laboratory, and 3) the results obtained from the chamber with the ones from eddy correlation. The results of tests 1 and 2 show that this chamber model increases, depending on the environment turbulence, the inside turbulence and as a consequence the flux too. The new chamber model adopted from these tests (chamber without fan) presented similar results to the ones obtained by mass balance and with the comparison of flux measured by eddy correlation. These results show that the floating chamber does not present inherent errors and presents precise results within the conditions showed here, making it a valid technique for flux measurements on water-air interface.

1.1 INTRODUÇÃO

A troca gasosa na interface água-ar tem recebido muita atenção nas duas últimas décadas, principalmente em função do grande interesse nos fluxos de gases do efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O) e seus impactos no aquecimento global. A importância da absorção de CO_2 pelos oceanos está bem estabelecida na literatura, apesar de existirem ainda incertezas significativas quanto a sua magnitude (HO et al., 2006). Segundo Banerjee e MacIntyre (2004) a estimativa de absorção de CO_2 pelos oceanos pode variar por um fator de três (de 1.1 PgC ano^{-1} a 3.3 PgC ano^{-1}) dependendo da correlação utilizada para calcular o coeficiente de troca gasosa. Estudos recentes têm demonstrado a importância da evasão de CO_2 dos rios para o balanço regional e global de carbono (COLE; CARACO, 2001; RICHEY et al., 2002; BORGES et al., 2005). Entretanto, as incertezas nestes estudos ainda são grandes devido à dificuldade de resolver adequadamente as taxas de transferência gasosa e a variabilidade na concentração de CO_2 dissolvido.

O fluxo difusivo de CO_2 depende do gradiente de concentração do gás entre a superfície da água e a atmosfera, que é controlada principalmente pela concentração do gás na água, e pela velocidade de transferência gasosa (k). Várias técnicas vem sendo desenvolvidas para determinar a troca gasosa na interface água-ar; com medidas diretas de fluxo ou cálculos baseados nas diferenças de concentração do gás no ar e na água se k for conhecido. Três diferentes técnicas podem ser utilizadas para medidas diretas de fluxo de CO_2 : câmara flutuante (FRANKIGNOULLE et al., 1998), correlação dos vórtices turbulentos (McGILLIS et al., 2001) e gradiente de fluxo (ZAPPA et al., 2003). O método indireto (boundary layer equation, BLE) consiste em medir o gradiente de concentração do gás e utilizar equações empíricas para calcular o valor do coeficiente de troca gasosa (k) através da velocidade do vento (BROECKER; PENG 1974; LISS; MERLIVAT, 1986; WANNINKHOF, 1992; COLE; CARACO, 1998).

Dentre os métodos diretos de medidas de fluxo, a câmara flutuante tem sido o mais extensivamente utilizado devido ao seu baixo custo, a simplicidade e a capacidade de fazer determinações pontuais diretas de fluxo em curtos períodos de tempo, permitindo a realização de amostragens para observações de mudanças biológicas no sistema e também uma maior mobilidade, favorecendo assim uma maior cobertura espacial. Esta metodologia consiste em colocar uma câmara flutuante sobre a superfície da água e medir a mudança de concentração do gás de interesse dentro da câmara ao longo do tempo.

A câmara flutuante remove as incertezas devido à estimativa de k . Porém, esta técnica tem sido criticada por razões teóricas. As duas principais críticas formuladas são contraditórias; alguns autores postulam que a câmara perturbaria a turbulência superficial ao proteger a área amostral do atrito do vento (BROECKER; PENG, 1984; LISS; MERLIVAT, 1986). Para minimizar este efeito de “proteção da área amostral” Sebacher e Harriss (1982) desenvolveram um modelo de câmara com uma ventoinha interna que permitiria controlar o fluxo de ar sobre a superfície da água dentro da câmara com o objetivo de simular o efeito do atrito do vento sobre a superfície da água.

De outro lado, outros autores postulam que a câmara aumentaria a turbulência na superfície da água (MARINO; HOWARD 1993; RAYMOND; COLE 2001). Segundo Frankignoulle et al. (1996) a perturbação que a câmara provoca pode ser limitada ao deixar a câmara livre na água. Kremer et al. (2003b) encontraram resultados consistentes de medidas com câmara flutuante quando comparados com os métodos de balanço de massa e injeção de gás traçador quando a câmara se move na mesma velocidade da superfície da água, ou seja, não fica presa a um objeto estacionário. Ainda segundo estes autores, as medidas de fluxo com câmara são consistentes quando feitas em condições de vento moderado (menor do que $8-10 \text{ m s}^{-1}$), principalmente porque nesta faixa a altura das ondas é limitada e não se observam “carneirinhos” (pequenas ondulações com cristas esbranquiçadas).

O modelo da câmara varia de acordo com o objetivo do estudo, mas alguns cuidados devem ser tomados para evitar possíveis erros: (a) a área de contato da câmara deve ser maior do que o volume da mesma (KREMER et al., 2003a); (b) a câmara deve ter um “respiro” para comunicar mudanças na pressão atmosférica e flutuações no volume de ar dentro da câmara (LIVINGSTON; HUTCHINSON, 1995) e; (c) o controle da temperatura interna é importante dependendo do tipo de detecção da concentração do gás (BELANGER; KORZUN, 1991) e do tempo de amostragem.

Nas últimas décadas a técnica micrometeorológica de correlação dos vórtices turbulentos tem se tornado a preferida para medidas diretas de fluxo de CO_2 em superfícies terrestres. Estudos pioneiros utilizando esta metodologia foram realizados em oceanos (JONES; SMITH, 1977; WESELY et al., 1982; MCGILLIS et al., 2001) e lagos (EDWARDS et al., 1994; ANDERSON et al., 1999). Este método mede os fluxos de massa e energia na superfície e tem como objetivo principal estimar o transporte turbulento entre a superfície e a atmosfera (MONCRIEFF et al., 1997). A vantagem deste método é que ele não interfere na camada limite aquosa. Porém, suas principais desvantagens são: situações de ausência de ventos e turbulência; seu alto custo; dificuldade em utilizar em pequenas áreas heterogêneas,

como por exemplo, rios e lagos pequenos, devido à dificuldade de isolar as trocas gasosas entre água-ar dos fluxos terrestres.

Estas dificuldades metodológicas e as incertezas resultantes tanto nas medidas de fluxo de CO₂ como nos mecanismos responsáveis por este fluxo demandam mais estudos de comparação de métodos e análises dos processos físicos que controlam o fluxo de gás através da interface água-ar em diferentes ambientes aquáticos.

1.2 OBJETIVOS

- Avaliar o desempenho da câmara flutuante utilizada para as medidas de fluxo de CO₂ na Rede Beija-Rio [modelo adaptado a partir de Sebacher e Harriss (1982)];
- Comparar os resultados de fluxo de CO₂ obtidos pelas técnicas de câmara flutuante e correlação dos vórtices turbulentos.

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Descrição das técnicas

1.3.1.1 Câmara flutuante

Neste método o fluxo é determinado pela variação da $p\text{CO}_2$ no ar atmosférico dentro da câmara ao longo do tempo amostral. A determinação da $p\text{CO}_2$ foi realizada por um analisador de gás por infravermelho (Licor 820). As leituras foram armazenadas em intervalos de 1 segundo durante 5 a 10 minutos e o fluxo obtido através da equação (FRANKGNOULLE et al., 1998):

$$F=(\delta p\text{CO}_2/\delta t)(V/RTA) \quad (1)$$

onde F é o fluxo ($\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), $(\delta p\text{CO}_2/\delta t)$ representa a mudança de concentração de CO₂ durante a medida e é dado pela inclinação da reta ($\mu\text{atm s}^{-1}$) calculada através da regressão linear entre o tempo e a $p\text{CO}_2$ no ar dentro da câmara, V é o volume (m^3) do sistema (câmara,

tubos e célula do analisador), R a constante do gás ($\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura do ar (K) e A é a área superficial de água na câmara (m^2). O analisador de gás foi calibrado com padrões certificados (CO_2 : 381 ± 2 e $4057 \pm 8 \mu\text{atm}$; White Martins) antes de cada experimento.

1.3.1.2 Correlação dos vórtices turbulentos

Este método baseia-se em medidas diretas de alta frequência de dois componentes do fluxo turbulento vertical de uma determinada escalar, a velocidade vertical do vento “ W ” e, neste caso, a concentração de CO_2 “ c ”. Para tal utilizou-se um anemômetro sônico de três eixos (CSAT-3, Campbell), que realiza medidas de alta frequência (10 Hz) da velocidade do vento nas componentes nos três eixos, e um analisador de gás por infravermelho (modelo 7500 – LiCor). Os dados foram armazenados no datalogger (CR3000 - Campbell).

O fluxo turbulento de CO_2 é calculado pela covariância da velocidade de vento vertical w e da concentração do CO_2 c :

$$F_{\text{CO}_2} = \overline{w'c'} \quad (2)$$

a barra superior indica a média de tempo analisada (30 minutos) e o apóstrofo indica a flutuação turbulenta instantânea relativa ao tempo amostral médio, por exemplo, $w' = w - \overline{w}$. No experimento realizado no rio Javaés o Dr. Humberto Rocha nos forneceu os dados de fluxo calculados em intervalos de 30 minutos. No experimento realizado no rio Negro os pesquisadores da Universidade Federal de Santa Maria fizeram também a média móvel, isto é, médias de períodos de 30 minutos que se movem em intervalos de 3 minutos.

1.3.2 Descrição dos testes realizados

1.3.2.1 Testes com o modelo de câmara utilizado na Rede Beija-Rio

A. Testes em campo

Para verificar a influência da ventoinha no modelo de câmara utilizado na Rede Beija-Rio realizamos dois testes nos quais medimos o fluxo utilizando simultaneamente diferentes modelos de câmaras, em dois rios de diferentes características hidráulicas (rios Piracicaba e Tijucu Preto). O primeiro teste foi no rio Piracicaba, em uma região de pouca turbulência

superficial (22° 43'21.8" S, 47° 39'24.2" O). Para verificar se obteríamos o mesmo resultado em condições de muita turbulência superficial, realizamos o mesmo teste, porém, com apenas duas câmaras (modelos 1 e 3), no rio Tijuco Preto. O ponto amostrado localiza-se no Horto Florestal de Tupi; neste ponto o rio tem aproximadamente 2 m de largura, 50 cm de profundidade e apresenta forte turbulência superficial.

Os três modelos de câmara utilizados nos testes só diferem quanto à presença e tipo de ventoinha utilizada, sendo as demais características iguais. São construídas com plexiglass® (área superficial de 0,1 m² e volume de 18,3 L), conectadas a um circuito fechado de ar e acopladas a um equipamento de detecção de CO₂ por infra-vermelho, da marca LiCor, modelo 820. O ar circula através da câmara e do analisador de gás utilizando uma minibomba que mantém um fluxo de aproximadamente 150 mL min⁻¹. As paredes da câmara se estendem 2 cm dentro da coluna d'água. As diferenças entre os modelos de câmaras testadas são descritas a seguir:

- *modelo 1*: câmara modificada a partir de Sebacher e Harriss (1982). Este modelo tem acoplado uma ventoinha, com um regulador de velocidade, a fim de criar dentro da câmara uma turbulência similar a externa em função do vento, uma vez que esta é a principal crítica em relação a este método (Figura 1.1). Todos os testes foram realizados utilizando a ventoinha com a menor velocidade permitida.

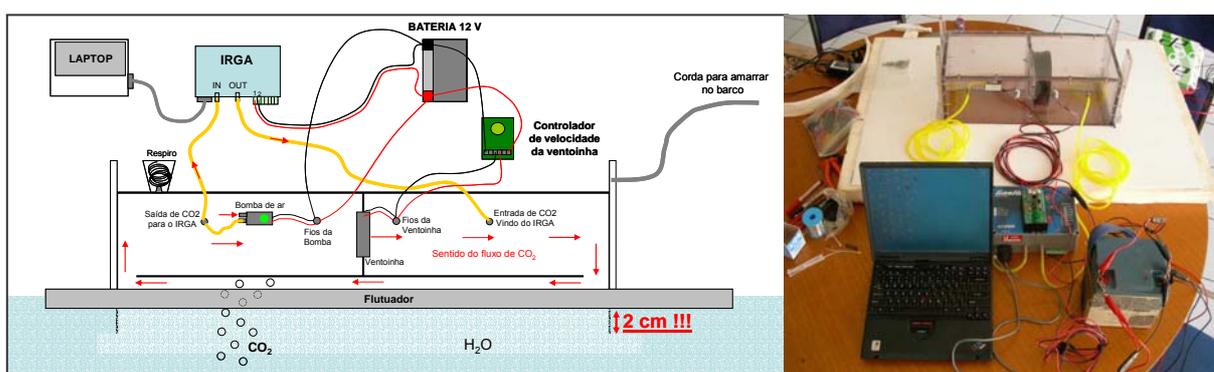


Figura 1.1 - Desenho esquemático da câmara modificada a partir de Sebacher e Harriss (1982) e foto ilustrativa dos componentes do sistema

- *modelo 2*: somente trocamos a ventoinha original por outra ventoinha pequena, como objetivo de circular o ar dentro da câmara,

- *modelo 3*: câmara sem ventoinha.

B. Teste no laboratório (condições controladas)

Este teste foi realizado no canal experimental do Laboratório de Hidráulica da ESALQ/USP (Figura 1.2), ou seja, em um ambiente controlado, onde poderíamos manter as condições de turbulência constantes ao longo do experimento e calcular o valor do fluxo de CO_2 através da diferença de concentração da $p\text{CO}_2$ ao longo do tempo, uma vez que a diminuição da mesma corresponderia somente à perda por evasão (balanço de massa). O canal tem 11,8 m de comprimento, 1 m de largura e 0,3 m de profundidade. A água foi bombeada num circuito fechado passando pelo canal (vazão de $26 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e velocidade da corrente de $1,2 \text{ m min}^{-1}$).



Figura 1.2 - Foto do canal experimental do Laboratório de Hidráulica da ESALQ-USP onde foi realizado o teste com os diferentes modelos de câmara descritas no texto

Para realizar este teste injetamos CO_2 gasoso na água e esperamos que esta circulasse por um tempo para uniformizar a concentração do gás. Começamos então a medir a concentração de CO_2 dissolvido na água no início e no final do canal e o fluxo de CO_2 , utilizando os três modelos de câmara descritos acima. Como o canal não comportava fazer as medidas com as três câmaras simultaneamente, realizamos as medidas primeiro com o modelo 2 e sem seguida mudamos para os modelos 3 e 1. O fluxo de CO_2 foi calculado com base na diferença (diminuição) da $p\text{CO}_2$ calculada pelas regressões para o início do canal e o valor correspondente para o final do canal para a mesma massa de água, ou seja, levando em consideração o tempo de residência da água no canal (aproximadamente 14 minutos) durante

o período de cada amostragem com a câmara. O valor da diferença de concentração de CO₂ foi então extrapolado para o volume de água e dividido pela área superficial do canal e pelo tempo de residência.

1.3.2.2 Comparação entre câmara flutuante e correlação dos vórtices turbulentos

Foram realizadas duas campanhas intensivas com o objetivo de comparar os resultados de fluxo de CO₂ obtidos pelas metodologias de câmara flutuante e de vórtices turbulentos (*eddy*). Nestas campanhas ficamos em torno de 10 dias consecutivos realizando medidas de fluxo de CO₂ e demais parâmetros físico-químicos.

Descrição dos locais e atividades realizadas nestas campanhas intensivas:

- *Rio Negro (24 a 30 de novembro de 2008)*: nesta campanha as medidas utilizando a metodologia de correlação dos vórtices turbulentos (do inglês, *eddy covariance*, daqui em diante referido apenas como *eddy*) foram realizadas pelos pesquisadores da Universidade Federal de Santa Maria (RS), Dr. Osvaldo de Moraes, Dr. Otávio Acevedo, Hans Zimmermann e Cláudio Teichrieb, especialistas nesta metodologia. Os equipamentos do sistema de medidas de *eddy* utilizados pertencem ao grupo supra citado e a montagem, acompanhamento e análise dos dados foi realizada pelo mesmo. Para a realização do experimento foi montada uma torre dentro do rio (Figura 1.3.b) onde foram instalados os equipamentos para as medidas de fluxo do *eddy* e a micro-estação meteorológica HOBO, para o monitoramento dos parâmetros: velocidade e direção do vento, temperatura do ar e da água, pressão atmosférica, e radiação global incidente e refletida. O ponto escolhido para o desenvolvimento do experimento foi um banco de areia distante 2 km da margem direita do rio Negro (3°06'S, 60°07'O), com profundidade aproximada de 2 metros (Figura 1.4). O sistema de *eddy* foi montado a 2 metros da superfície da água. As medidas de fluxo com a câmara flutuante foram realizadas utilizando uma câmara semelhante ao modelo 3 (sem ventoinha) descrita no item 2.3.2.1, sendo as únicas diferenças o tamanho da câmara (área: 0,125 m² e volume: 10.6 L) e o fato de estar recoberta com um material isolante térmico para evitar alterações de temperatura dentro da câmara ao longo do experimento (Figura 1.3.a). As medidas com a câmara foram realizadas no entorno da torre do *eddy*, antes de iniciarmos as medidas com a câmara observávamos a direção do vento para realizar a medidas em locais anteriores a chegada do vento na torre, para assim, tentarmos medir a “mesma massa de ar” (Figura 1.4). Nesta área a profundidade variou de 3 a 5 metros.

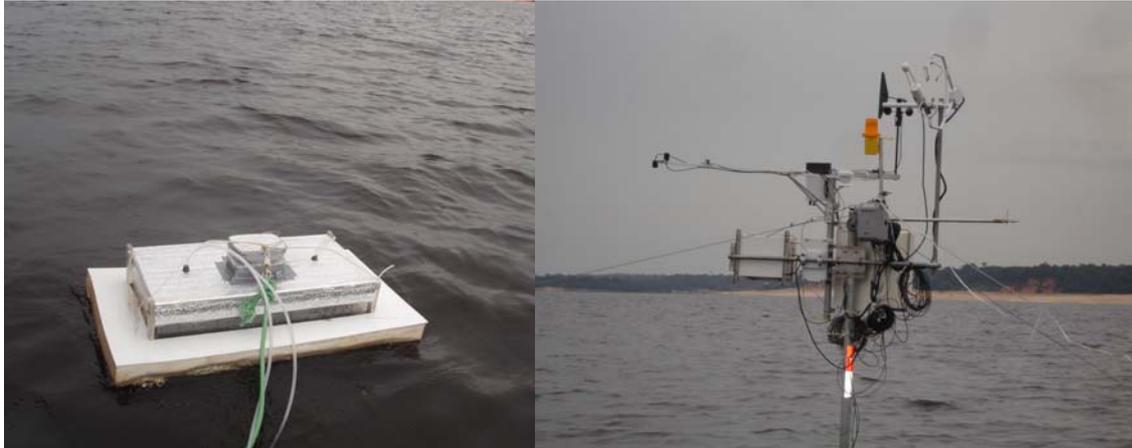


Figura 1.3 - Câmara flutuante e torre do sistema *eddy* montada dentro do rio Negro



Figura 1.4 - Local onde foi montada da torre de *eddy* no rio Negro. As linhas vermelhas correspondem às rotas de GPS realizadas durante as medidas de fluxo com a câmara

- *Rio Javáes (abril de 2009)*: nesta campanha as medidas utilizando a metodologia de *eddy* foram realizadas pela equipe do Dr. Humberto Rocha (Universidade de São Paulo). Para a realização do experimento foi montada uma torre na margem esquerda do rio Javáes ($9^{\circ}56'42.5''S$, $50^{\circ}06'28.6''O$) onde foram instalados os equipamentos para as medidas de fluxo do *eddy* (Figura 1.5). Neste local a distância entre as margens era de aproximadamente 250 metros e o eddy foi montado a 2 metros de altura. Neste experimento foi montado, ao

lado da torre do *eddy*, um anemômetro (WindSonic) que nos permitia avaliar a direção do vento para escolher os momentos em que iríamos fazer as medidas com a câmara, uma vez que, só poderíamos comparar os resultados quando o *eddy* estivesse medindo o vento que passava sobre o rio (faixa de comparação entre 25° e 150°). A câmara utilizada para as medidas de fluxo foi a mesma da campanha no rio Negro.

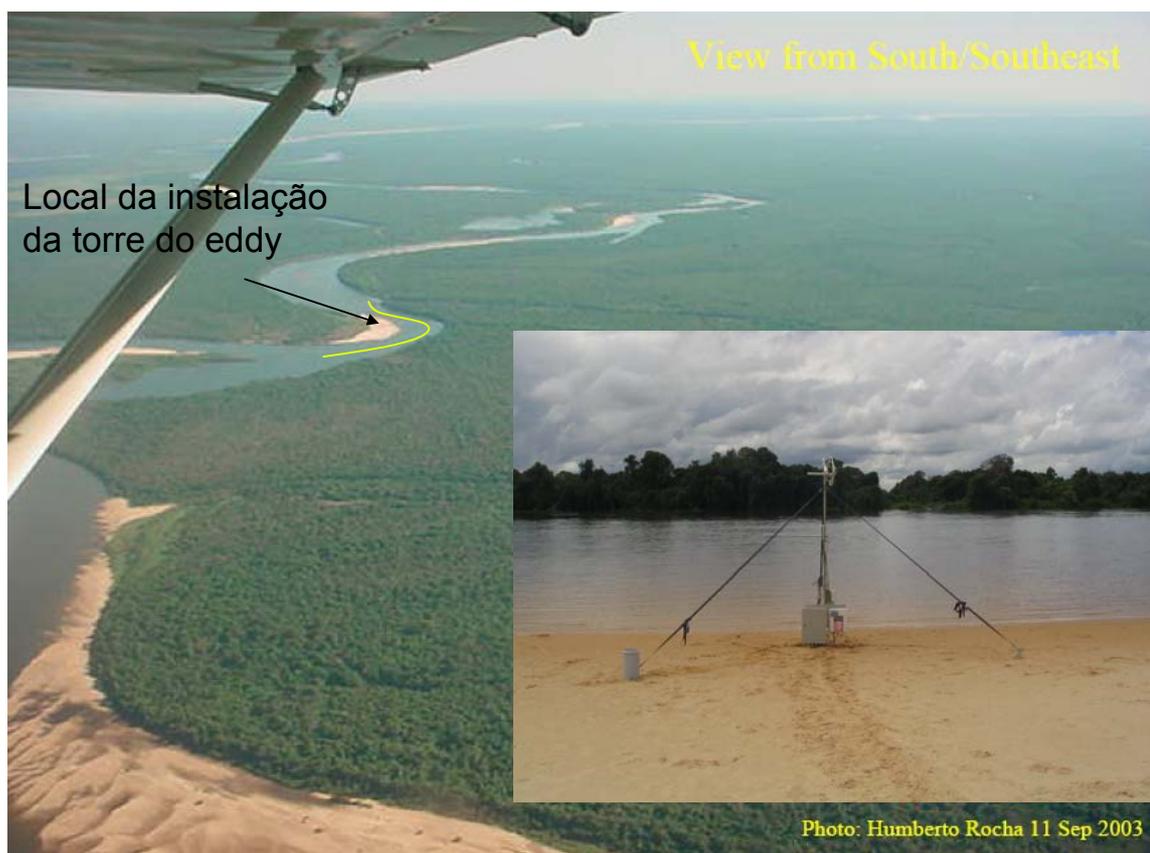


Figura 1.5 - Local onde foi montada a torre de eddy (foto em destaque) na margem do rio Javaés. A linha clara sobre o rio corresponde ao trecho de amostragem com a câmara. Foto gentilmente cedida por Humberto Rocha

1.3.3 Medidas auxiliares

1.3.3.1 Testes com os diferentes modelos de câmara

A temperatura da água e o pH foram monitorados utilizando um peagômetro portátil (Orion modelo 290Aplus) e a velocidade do vento e a temperatura do ar através do anemômetro portátil (Kestrel 3000).

A pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), durante o experimento realizado no laboratório, foi medida pela técnica de equilíbrio de fases (HOPE et al., 1995) em garrafa de policarbonato de

1L. As garrafas foram preenchidas com água logo abaixo da superfície e, ainda dentro da água, seladas com rolha que possui duas torneirinhas para permitir a introdução (através de seringas) de 60 mL do gás de extração (N_2) e a retirada simultânea do mesmo volume de água. As garrafas eram então agitadas vigorosamente por 3 minutos e depois deixadas por 15 minutos dentro da água para permitir o equilíbrio das fases. O gás era então retirado enquanto re-injetávamos a água retirada. Amostras de ar atmosférico também foram coletadas em seringas para medir a pCO_2 do ar. As amostras de pCO_2 foram analisadas diretamente da seringa, no mesmo dia da coleta, por cromatografia gasosa (Shimadzu GC-14A). O equipamento foi adaptado com um metanizador para a conversão do CO_2 em CH_4 e posterior detecção por ionização de chama; para a curva de calibração utilizou-se padrões certificados de 302 ± 4 , 2547 ± 20 e 6016 ± 29 μatm em nitrogênio (White Martins).

1.3.3.2 Campanhas de medidas conjuntas com câmara e eddy correlation

Como nestas campanhas precisaríamos fazer medidas intensivas de pCO_2 construímos um equilibrador similar ao desenvolvido por Frankignoulle et al. (2001). Ele consiste num tubo vertical de Plexiglas[®] (altura: 80 cm, diâmetro: 8 cm) preenchido com esferas de vidro para aumentar a superfície de troca e reduzir o volume de ar. A água coletada a aproximadamente a 30 cm de profundidade por uma bomba submersa (Rule 360 Bilge pump) passa pelo tubo, de cima para baixo, em um fluxo de aproximadamente $1.5 L min^{-1}$. Uma minibomba de ar promove um circuito fechado de ar ($0,8 L min^{-1}$) que circula pelo equilibrador (de baixo para cima) passando por um “trap” de umidade (perclorato de magnésio), um filtro de ar e por um analisador de gás por infravermelho (Licor 820) (Figura 1.6). O Licor 820 foi calibrado com padrão certificado de 420 (White Martins). Antes das campanhas o sistema foi testado comparando-se os resultados obtidos com o equilibrador com os resultados obtidos pela técnica de extração de fases (headspace) e analisadas por cromatografia gasosa como descrito acima. Os resultados não mostraram diferenças significativas entre os métodos ($t=-1,6$, $p=0,14$).

A velocidade e direção do vento, temperatura do ar e da água, humidade relativa do ar e pressão barométrica foram monitoradas 2 metros acima da superfície da água, através da microestação meteorológica HOBO. Estes parâmetros foram medidos em intervalos de 5 segundos e as médias armazenadas a cada 3 minutos.



Figura 1.6 - Foto do equilibrador, modificado a partir de Frankignoulle et al. (2001), para determinação da pressão parcial de CO_2 na água

1.3.4 Análise dos dados

Inicialmente foi feita a análise descritiva dos dados e avaliada a normalidade dos mesmos através do teste de Shapiro-Wilks. Em função da distribuição optou-se por usar testes paramétricos ou não paramétricos, portanto, sem transformação dos dados. Todas as análises foram conduzidas no programa Statistica 8.0 sendo adotado um coeficiente de confiança de 95%.

As diferenças entre os fluxos de CO_2 obtidos pelos três modelos de câmara utilizados no teste realizados no rio Piracicaba foram avaliadas utilizando-se a análise de variância (ANOVA) e posterior comparação aos pares pelo teste de Tukey HSD. A diferença entre as médias dos fluxos medidos, utilizando os três modelos de câmara, e calculados pelo balanço de massa (teste realizado no laboratório) foram avaliadas utilizando o teste t.

Para a comparação dos dados de fluxo de CO_2 obtidos pelas técnicas de câmara flutuante e eddy correlation foram excluídos os dados obtidos em períodos de chuva, uma vez que nestas condições o eddy não mostra valores confiáveis devido à interferência da água nas medidas. Também foram excluídas as medidas com câmara flutuante que não foram realizadas em locais anteriores a passagem do vento na torre do eddy. Desta forma, para esta comparação, foram utilizados somente os dados das coletas identificadas como C1, C5, C8, C9, C10, C11, C12, C13 e C14 no apêndice A. Para esta análise optou-se pela utilização do

teste não paramétrico de Mann-Whitney uma vez que os dados de fluxo obtidos pelo eddy não apresentaram distribuição normal e os testes de comparação das variâncias (teste de Fisher) se mostraram significativamente diferentes na maioria dos casos. Para as análises de correlação foi utilizada a correlação de Spearman.

1.4 RESULTADOS

1.4.1 Testes com o modelo de câmara utilizado na Rede Beija-Rio

1.4.1.1 Testes realizados em campo

Os testes no rio Piracicaba foram realizados em uma região com pouca turbulência na superfície; a velocidade do vento durante o experimento variou de 1 a 4 m s⁻¹. Os resultados mostraram valores de fluxo significativamente diferentes para os três modelos de câmara utilizados, com valores médios de $2,7 \pm 0,5$, $1,7 \pm 0,5$ e $1,6 \pm 0,5$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para os modelos de câmara 1, 2 e 3, respectivamente (ANOVA, $F=13,02$, $gl=15$, $p<0,01$) (Figura 1.7.a). A câmara modificada a partir de Sebacher e Harriss (1982) (modelo 1) apresentou valores de fluxo significativamente maiores (65% maior) em relação aos modelos 2 e 3 (Tukey HSD p_{m1_m2} e $p_{m1_m3} < 0,01$).

Devido à largura do rio Tijuco Preto não foi possível realizar as medidas simultâneas utilizando os três modelos de câmara. Desta forma optamos por comparar somente os modelos 1 e 3. Os resultados mostraram valores de fluxo muito maiores aos observados no rio Piracicaba, com valores médios de $28,1 \pm 3,1$ e $24,5 \pm 3,2$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para os modelos de câmara 1 e 3 respectivamente (Figura 1.7.b). Neste teste não fizemos a análise estatística de diferença das médias devido ao baixo número amostral da câmara de modelo 3 ($n=3$). Isto ocorreu porque algumas medidas foram descartadas por apresentarem um r^2 muito baixo. Porém, mesmo em condições de muita turbulência superficial como as encontradas neste rio, o modelo de câmara 1 apresentou valores 15% maiores em relação ao modelo 3 (sem ventoinha).

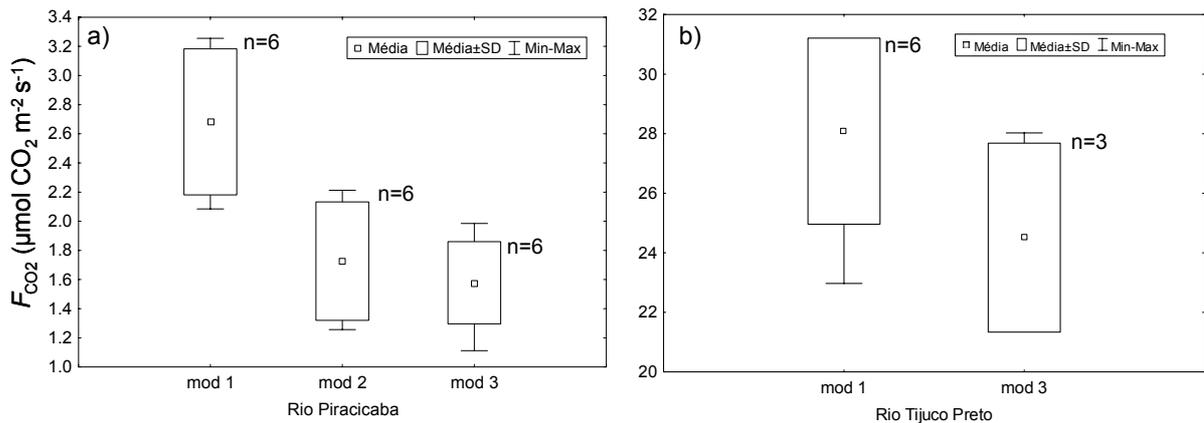


Figura 1.7 - Fluxos de CO₂ medidos com os três modelos de câmara (mod1= câmara modificada a partir de Sebacher e Harriss (1982); mod 2= câmara com ventoinha pequena; mod 3= sem ventoinha): a) no rio Piracicaba e b) no rio Tijuco Preto

1.4.1.2 Teste realizado em laboratório

A Figura 1.8 mostra os gráficos das $p\text{CO}_2$ no começo e no final do canal ao longo do experimento e a Figura 1.9 apresenta os gráficos dos fluxos calculados como descrito acima (item 1.3.2.1 B) e os fluxos medidos com os três modelos de câmaras. Como a temperatura da água e do ar ($22,4 \pm 0,2$ e $26,4 \pm 0,6$ °C, respectivamente), a velocidade do vento ($1,5 \pm 0,1$ m s⁻¹) e da corrente e, conseqüentemente, a turbulência superficial, permaneceram praticamente constantes ao longo do experimento, somente a diminuição da $p\text{CO}_2$ da água foi responsável pela diminuição do fluxo ao longo do experimento. Os modelos de câmaras 2 e 3 não apresentaram diferença significativa entre o fluxo medido com a câmara e o fluxo calculado pelo balanço de massa ($t=0,46$, $gl=6$, $p=0,66$ e $t=-0,56$, $gl=8$, $p=0,59$, respectivamente). O modelo de câmara 1 apresentou valores médios significativamente maiores (2,7 vezes maior) aos valores médios de fluxo calculado ($t=-16,03$, $gl=8$, $p<0,01$).

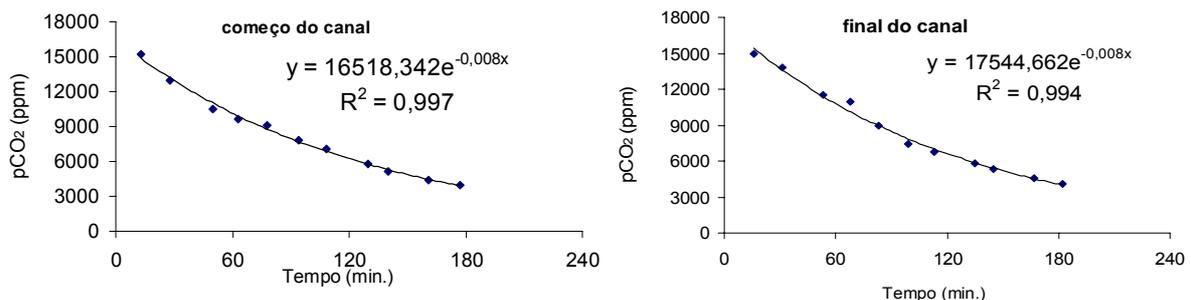


Figura 1.8 - Pressão parcial de CO₂ medidas no trecho inicial e final do canal experimental

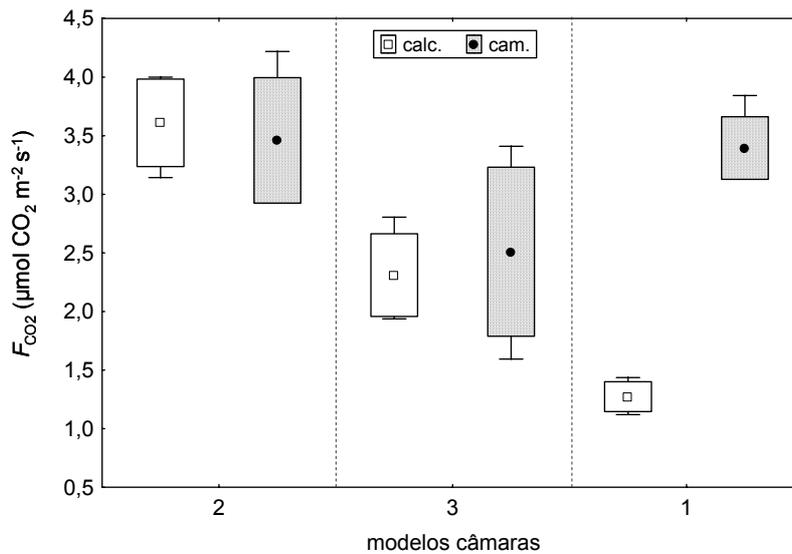


Figura 1.9 - Fluxos calculados e medidos pelos três modelos de câmara (descritos acima) durante os testes realizados no canal experimental do Laboratório de Hidráulica da ESALQ/USP

1.4.2 Comparações entre câmara e correlação de vórtices turbulentos (eddy correlation)

1.4.2.1 Campanha Rio Negro

O fluxo de CO_2 apresentou diferença significativa entre as duas metodologias ($U=1860$; $p<0,01$), com valores médios de $1,8 \pm 0,9$ ($n=54$) e $1,4 \pm 1,7$ ($n=97$) $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para a câmara e o eddy, respectivamente. Porém, quando separamos os dados nos períodos diurno e noturno observamos que, durante o período diurno os dados não apresentaram diferença significativa ($U=411$; $p=0,40$) com valores médios para a câmara e o eddy de $1,4 \pm 0,9$ e $1,2 \pm 1,2$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, no período noturno, a diferença entre as médias obtidas pelas duas metodologias ($2,0 \pm 0,8$ e $1,6 \pm 2,0$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para a câmara e o eddy respectivamente) foi cerca de 65% maior para os dados da câmara (Figura 1.10). Quando comparamos os valores pontuais de fluxo, ou seja, somente dos dados de eddy e da câmara obtidos no mesmo horário, os dados também mostraram diferença significativa entre as duas metodologias ($U=1114$; $n=54$; $p=0,03$).

A correlação entre os fluxos medidos com a câmara e o eddy foi significativa para os dados de todo do período amostral e para o período diurno ($r_s= 0,3$ e $r_s= 0,7$, respectivamente). Os dados do período noturno não apresentaram correlação significativa ($r_s= 0,02$) (Figura 1.11).

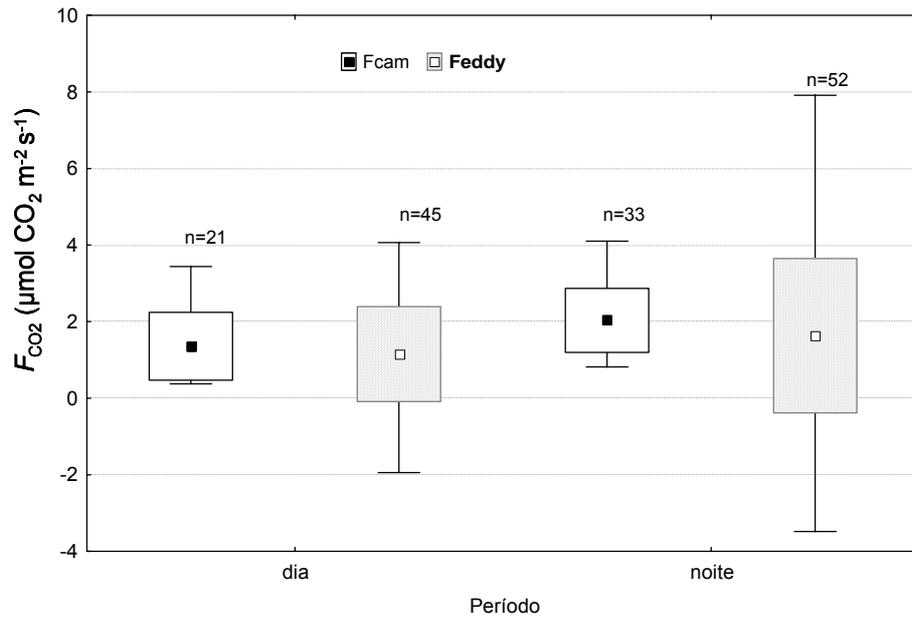


Figura 1.10 – Box Plot com valores médios (± 1 desvio padrão e valores mínimo e máximo) dos dados de fluxos de CO_2 , dos períodos diurno e noturno, medidos com a câmara e pelo eddy durante a campanha no Rio Negro (novembro/2008)

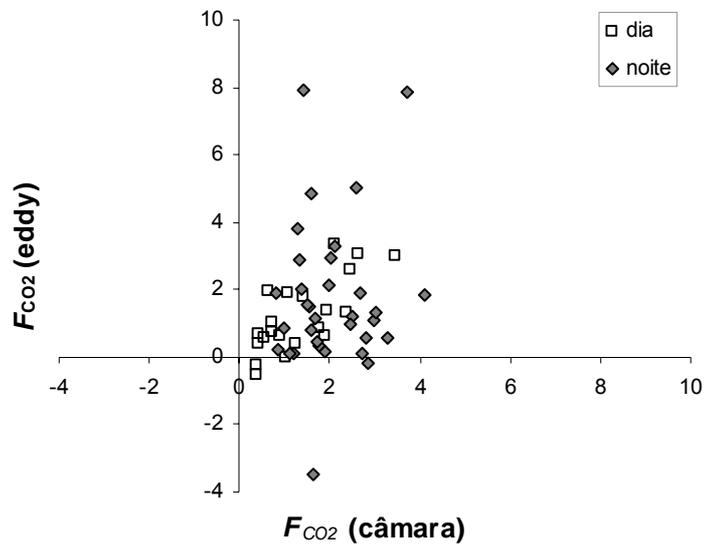


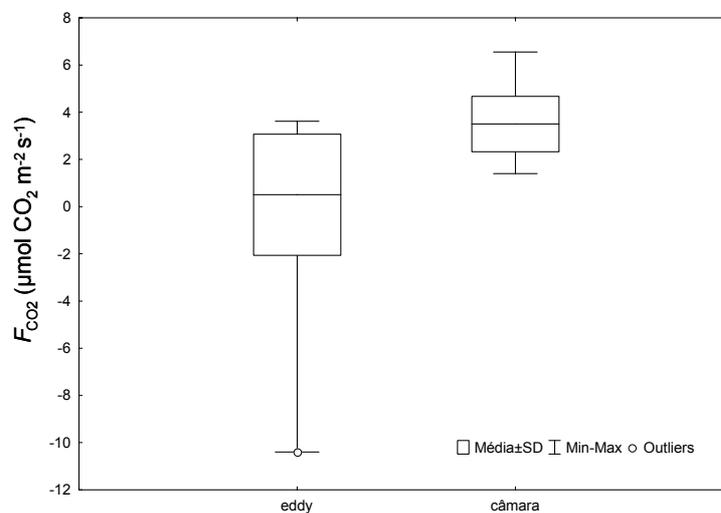
Figura 1.11 - Correlação dos fluxos de CO_2 medidos na interface água-ar no Rio Negro utilizando as metodologias de câmara flutuante e de eddy correlation nos períodos diurno (quadrados claros) e noturno (losangos escuros)

Durante o período analisado (24 a 27 de novembro) a $p\text{CO}_2$ da água e do ar variou de 1400 a 2700 μatm e de 370 a 460 μatm , respectivamente. Não houve diferença significativa para os dados de velocidade do vento entre os períodos diurno e noturno ($U=741473$; $p=0,6$), com valores médios de $2,9 \pm 1,8$ e $2,6 \pm 0,9$ m s^{-1} . A diferença de temperatura entre a superfície da água e o ar apresentou diferença significativa entre os dois períodos ($U=674370$; $p<0,01$), com valores médios de $4,0 \pm 1,1$ e $4,2 \pm 0,6$ $^{\circ}\text{C}$ para os períodos diurno e noturno, respectivamente.

1.4.2.2 Campanha Rio Javaés

Os resultados de fluxo de CO_2 obtidos pela câmara flutuante e pelo eddy durante a campanha realizada no rio Javaés foram significativamente diferentes ($U=68$; $n=32$; $p<0,01$) com valores médios de $3,5 \pm 1,1$ e $0,5 \pm 2,6$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Figura 1.12).

A pressão parcial de CO_2 na água se manteve praticamente constante ao longo do período amostrado, com média de 5.300 ± 300 μatm ; enquanto que a velocidade e direção do vento apresentaram uma grande variabilidade (Figura 1.13).



Figuras 1.12 - Médias (\pm desvio padrão e valores mínimos e máximos) de fluxos de CO_2 medidos com a câmara flutuante e por eddy correlation durante o período de 23 a 30 de Abril de 2009 no rio Javaés

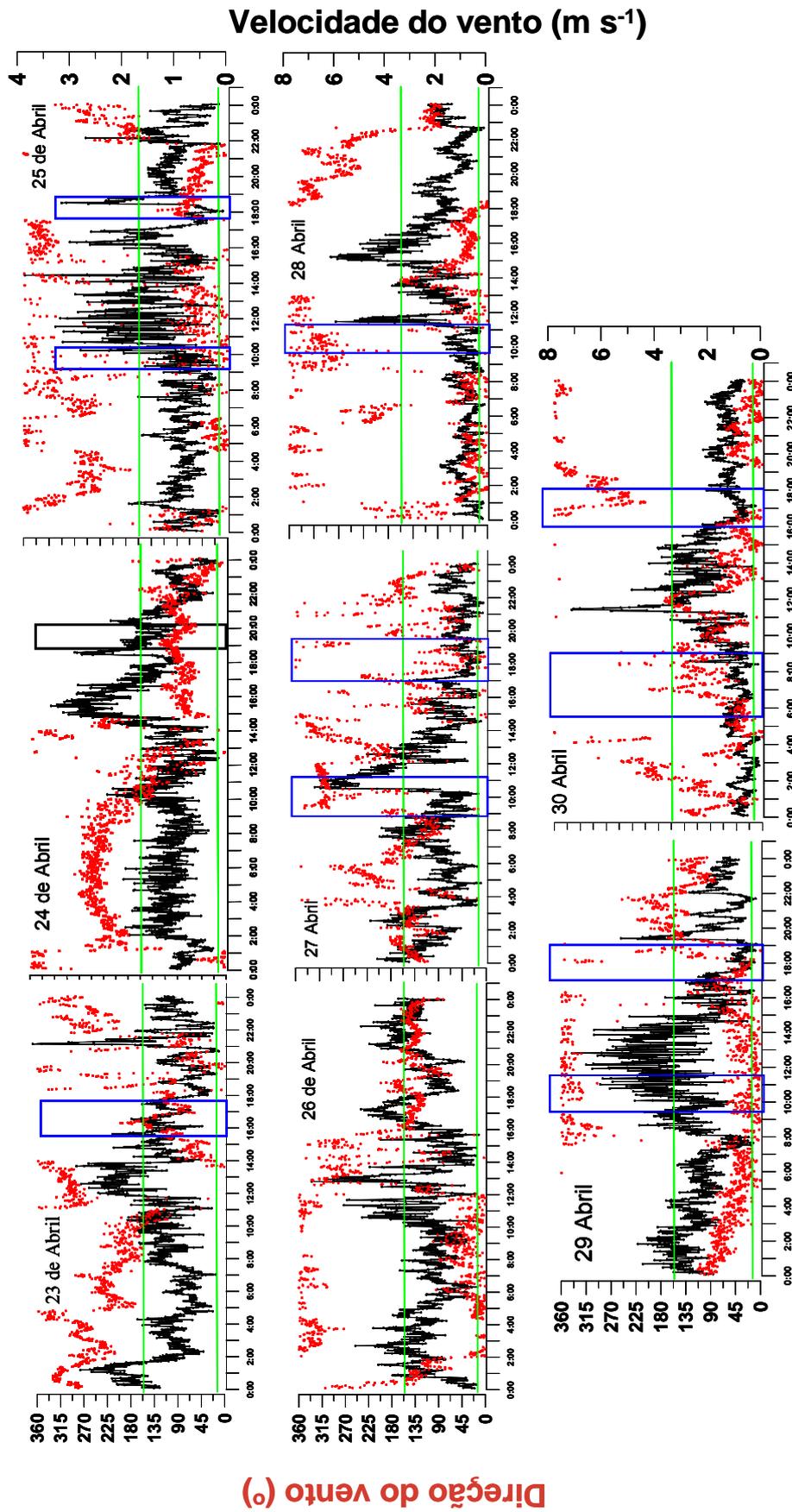


Figura 1.13 – Direção e velocidade do vento medidos pelo anemômetro WindSonic instalado ao lado da torre do eddy montada no rio Javaés, no período de 23 a 30 de abril de 2009 (o intervalo entre as barras verdes corresponde a faixa de direção de vento ideal para a comparação da medidas de fluxo entre o eddy e a câmara). Os retângulos azuis correspondem aos períodos amostrados com a câmara

1.5 DISCUSSÃO

1.5.1 Avaliação do modelo de câmara utilizada na rede Beija-Rio

A principal objeção em relação às medidas de fluxo utilizando câmara flutuante é que esta modificaria a turbulência superficial ao bloquear a área amostrada do atrito do vento (BROECKER e PENG, 1984; LISS e MERLIVAT, 1986). Desta forma, ao iniciarem as medidas de fluxo de CO₂ na Rede Beija-Rio, optou-se por adotar o modelo de câmara modificada a partir de Sebacher e Harriss (1982) (modelo 1) que, através do controle da velocidade de vento promovida por uma ventoinha interna, permitiria simular o efeito do atrito do vento sobre a superfície da água dentro da câmara.

O primeiro teste realizado (rios Piracicaba e Tijuco Preto) mostrou que, em condições de turbulência superficial diferentes, a resposta dos modelos de câmara era muito diferente também. O modelo 1 de câmara apresentou valores de fluxo maiores do que os outros modelos testados, variando de 15% a 65%, nos testes realizados em ambientes com muita e pouca turbulência superficial, respectivamente. Por outro lado, os modelos 2 e 3 não mostraram diferenças significativas nos testes realizados no rio Piracicaba.

No experimento realizado no laboratório, em condições com pouca turbulência superficial, este modelo de câmara (modelo 1) apresentou valores cerca de 170% maiores do que os calculados pelo balanço de massa enquanto que os outros modelos (modelos 2 e 3) não apresentaram diferenças significativas entre os fluxos medidos com a câmara e calculados pelo balanço de massa. Hartman (1983 apud KREMER et al., 2003b)¹ encontrou boa concordância de valores medidos com câmara (20 cm diâmetro, volume 2L, sem ventoinha) e balanço de massa em experimento realizado em laboratório.

Estes resultados indicam que o vento artificial criado dentro da câmara pela ventoinha, dependendo das condições de turbulência do ambiente, pode provocar uma turbulência maior dentro da câmara do que no ambiente externo e, com isso, alterar significativamente os valores de fluxo medidos. Kremer et al. (2003b) encontrou resultados semelhantes em experimentos de medidas de fluxo de O₂ utilizando simultaneamente dois modelos de câmara: um modelo com ventoinha com ajuste de velocidade e outro sem ventoinha. Eles mediram valores de 4 a 7 vezes maiores com a câmara com ventoinha em experimentos realizados em sistemas com pouca turbulência (aquário, enseada protegida de ondas e durante condições de

¹ HARTMAN, B.A. Laboratory and field investigations of the processes controlling gas exchange across the air-water interface. 1983. Ph.D. Dissertation, University of Southern California, Los Angeles, 1983.

baixa velocidade de vento em um criadouro de peixes). Em situações de campo (Baía Noragansett e lago experimental 226), durante condições de vento moderado, a câmara com ventoinha aumentou o fluxo de 2 a 12% em relação à câmara sem ventoinha.

Diante destes resultados optou-se por modificar as câmaras que vinham sendo utilizadas na Rede Beija-Rio. A partir do final de 2006 reiniciaram-se as medidas de fluxo de CO_2 utilizando o novo modelo de câmara, ou seja, retirou-se a ventoinha com regulador de velocidade das câmaras.

Outro resultado interessante, obtido com o novo modelo de câmara (Figura 1.3.a), foi observado durante a campanha intensiva realizado no Rio Negro (novembro/2008). Os dados de fluxo de CO_2 medidos com a câmara apresentaram correlação linear direta com a velocidade do vento ($n=137$, $r_s=0,58$, $p<0,01$) (Figura 1.14) indicando que, nas condições aqui amostradas (velocidade de vento $< 8 \text{ m s}^{-1}$ e ondas baixas), o atrito do vento na superfície da água promove processos turbulentos de abrangência muito maiores do que a área influenciada pela câmara.

Estes corroboram outros estudos que concluíram que são as condições na água que controlam o fluxo (McGILLIS et al., 2001), uma vez que, para gases levemente solúveis como o CO_2 , a troca gasosa é controlada pela turbulência na fase líquida, pois o coeficiente de difusão molecular do gás na água é muito menor do que no ar (LISS, 1973). Portanto, a câmara apresenta resultados confiáveis quando utilizada em condições em que o controle do fluxo pela camada limite aquosa é determinado numa área maior do que a influenciada pela câmara (JAHNE et al. 1987).

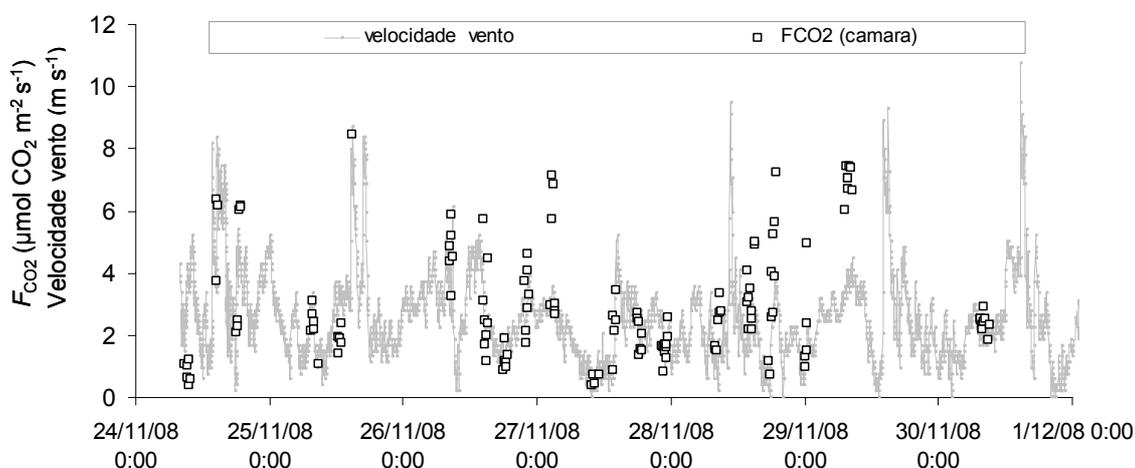


Figura 1.14 – Velocidade do vento e fluxo de CO_2 medido com a câmara durante a campanha realizada no Rio Negro (novembro de 2008)

1.5.2 Comparação das técnicas

Os dados de fluxos de CO₂ obtidos pelas metodologias de câmara e eddy, durante a campanha no Rio Negro (novembro/08), mostraram uma boa concordância, sendo que a diferença de 25% observada entre as duas metodologias encontra-se dentro dos valores publicados (10% a 30%) em estudos de comparação de medidas de fluxo com câmara e outras técnicas como balanço de massa, ²²²Rn, SF₆/³He (KREMER et al., 2003b).

Estas diferenças se devem normalmente às diferenças intrínsecas entre as metodologias. No caso da comparação entre câmara e eddy correlation, os principais fatores são: 1) diferença no período amostral, uma vez que, com a câmara, obtemos fluxos pontuais (cerca de 5 minutos) enquanto que os fluxos obtidos pelo eddy apresentam valores médios a cada meia hora dos dados observados em alta frequência, o que resulta em diferentes condições turbulentas nos períodos analisados e, 2) as medidas pelas duas técnicas não correspondem a mesma escala espacial, a torre de eddy montada no Rio Negro integra fluxos de uma área amostral com um raio de 400 a 1000 m, enquanto a câmara integra área < 1 m².

Porém, as diferenças observadas durante esta campanha não foram uniformes ao longo do experimento. Os períodos diurno e noturno mostraram diferenças significativas, o fluxo médio da câmara foi 17% maior do que o fluxo do eddy no período diurno e não houve diferença significativa entre as médias neste período enquanto que, no período noturno, esta diferença aumentou para cerca de 65% (Figura 1.10).

O principal fator que gerou estas diferenças foram algumas medidas de fluxos negativos (sentido ar-água) obtidos pelo eddy. Com a câmara não foi observado nenhum fluxo negativo e as medidas de pCO₂ da água mostram valores sempre bem acima do equilíbrio com a atmosfera. Estes dados negativos diminuíram o valor médio de fluxos do eddy gerando as diferenças observadas. Se retirarmos estes dados atípicos, os valores médios de fluxo do eddy se alteram significativamente no período noturno, quando a variabilidade dos dados de eddy foi maior (Figura 1.10). Retirando estes dados negativos, as médias obtidas pelo eddy passariam de $1,2 \pm 1,2$ para $1,4 \pm 1,1$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para o período diurno, e de $1,6 \pm 2,0$ para $1,9 \pm 1,9$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o período noturno; valores estes muito próximos aos medidos com a câmara ($1,4 \pm 0,9$ e $2,0 \pm 0,8$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para os períodos diurno e noturno, respectivamente).

Além disto, outros fatores poderiam estar influenciado estas diferenças, sendo os principais o gradiente de pCO₂ entre a água e a atmosfera, a velocidade de vento e a temperatura. Apesar dos dados não mostrarem diferença significativa entre as médias de

velocidade de vento para os períodos diurno e noturno, quando comparamos somente os dados dos momentos em que houve coletas com a câmara, observamos que no período diurno a maioria dos dados foi coletado em períodos de velocidade de vento entre 3 e 4,5 m s^{-1} , enquanto que a noite, a maioria dos dados foram obtidos em momentos com velocidade de vento menor (entre 1,3 e 2,8 m s^{-1}) (Figura 1.15).

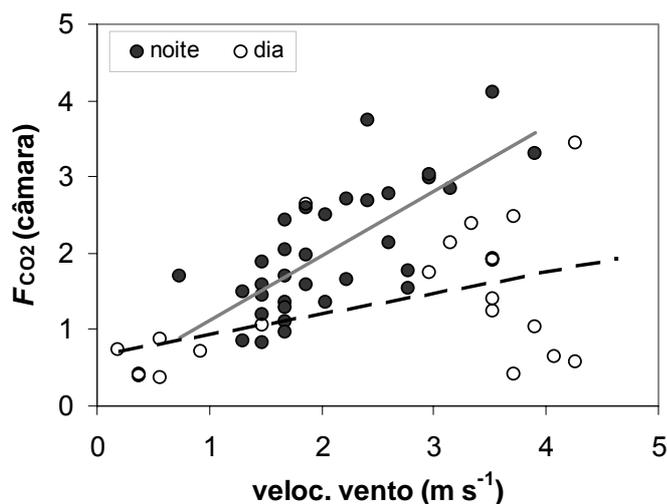


Figura 1.15 – Velocidade de vento e fluxo de CO_2 , medidos com a câmara, para os períodos diurno e noturno durante campanha no Rio Negro

Para analisar se no período noturno as diferenças na velocidade de vento durante os períodos de integração das medidas poderiam estar influenciando os resultados fizemos as médias da velocidade de vento integrando os dados de cada medida para os diferentes tempos amostrais das duas metodologias, ou seja, médias de dados de 6 minutos para os dados de fluxo da câmara e de 30 minutos para os dados do eddy. Os valores médios de velocidade de vento integrados desta forma apresentaram diferença significativa ($U=594$; $p=0,02$), com valores de $2,1 \pm 0,7$ e $2,4 \pm 0,5 \text{ m s}^{-1}$ para os dados correspondentes aos períodos analisados pela câmara e pelo eddy, respectivamente. Portanto, o fato dos períodos amostrados durante a noite estarem em geral mais calmos do que os amostrados durante o dia e o fato das metodologias integrarem processos de turbulência diferentes ao longo de seus períodos de amostragem, podem também ter contribuído para esta maior diferença no período noturno.

Guérin et al. (2007) encontraram resultados semelhantes ao comparar fluxos de CO_2 utilizando câmara e eddy correlation no lago da represa Petit-Saut (Guiana Francesa). Os autores observaram algumas discrepâncias entre os dados, com fluxos médios (período de 24

horas) medidos pela câmara cerca de 30% maiores do que os medidos pelo eddy. Segundo os mesmos, estas discrepâncias foram devidas principalmente às diferenças nas médias de velocidade de vento e precipitação nos períodos de integração dos dados destas metodologias.

Mesmo com as velocidades de vento um pouco menores em relação ao período diurno, os dados de fluxo medidos tanto pela câmara como pelo eddy foram um pouco maiores no período noturno. Esta aparente contradição poderia ser explicada por dois fatores observados: 1) apesar das médias não serem significativamente diferentes, o gradiente de concentração de CO_2 entre a água e a atmosfera foi um pouco maior à noite do que durante o dia, com médias de 1700 ± 360 e $1260 \pm 170 \mu\text{atm}$, respectivamente, 2) a perda de calor da superfície da água para a atmosfera no período noturno pode ter contribuído para a geração de turbulência na superfície. A correlação entre os dados de fluxo medidos com a câmara e a diferença de temperatura no período noturno foi significativa ($r_s=0,57$, $p<0,05$) (Figura 1.16) e os valores do coeficiente de troca gasosa (k_{600}) também foram um pouco maiores neste período ($7,6 \pm 3,0$ vs $6,1 \pm 3,3 \text{ cm h}^{-1}$).

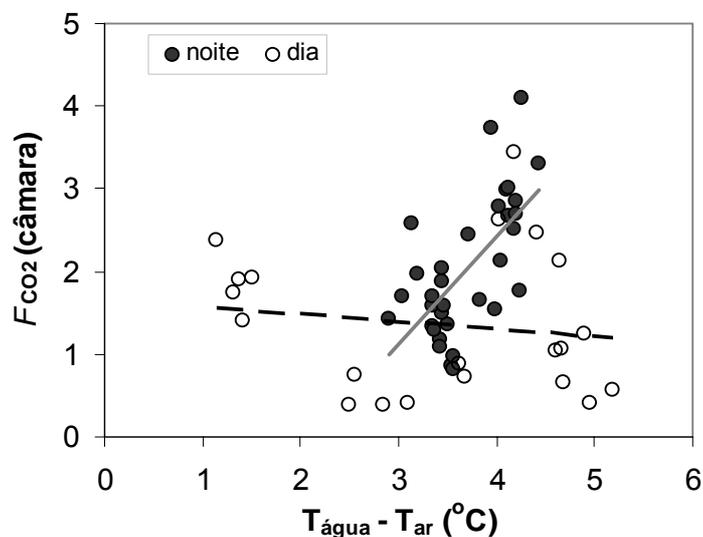


Figura 1.16 – Relação entre o fluxo de CO_2 medido com a câmara e a diferença de temperatura entre a superfície da água e o ar para os períodos diurno e noturno durante a campanha no Rio Negro

Durante a campanha no rio Javaés, a grande diferença observada nas medidas de fluxo pelas duas metodologias se deve principalmente as freqüentes variações na direção de vento (Figura 1.13), fazendo com que a maioria dos dados obtidos pelo eddy (integrações a cada meia hora) fossem compostas não somente por dados de massa de ar que passassem sobre o

rio, mas também que sofriam influência das áreas vegetadas em volta da torre, impossibilitando assim a comparação da maioria dos dados obtidos.

Somente parte dos dados obtidos pelo eddy nos dias 23, 24 e 25 não sofreram este tipo de interferência (Figura 1.13). Comparando estes dados (Figura 1.17), observamos que os fluxos medidos com a câmara foram em média 60% maiores do que os medidos com o eddy.

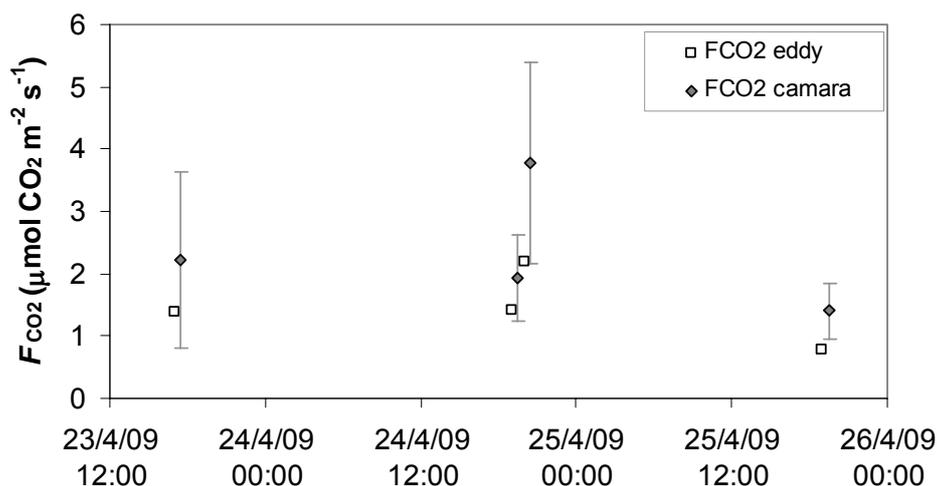


Figura 1.17 – Média dos fluxos medidos com a câmara e com o eddy, nos momentos possíveis de comparação entre as técnicas, nos dias 23, 24 e 25 de abril de 2009, no rio Javaés

Além dos fatores descritos acima que também poderiam estar contribuindo para estas diferenças, nesta campanha tivemos ainda a dificuldade de não conseguirmos medir com a câmara somente em locais anteriores a chegada do vento na torre e, com isto, garantir que estávamos medindo dentro da área de abrangência da mesma. Isto ocorreu devido não só as constantes mudanças de direção do vento, mas também em função das características do local.

A torre foi montada na margem esquerda, numa curva do rio. Neste trecho o canal do rio era formado por uma grande área bem rasa em frente a margem onde foi montado o eddy e uma mais funda, com velocidade de corrente maior, próxima à margem direita do rio (Figura 1.5). Como deixávamos o barco solto para não interferir nas medidas com a câmara, a corrente nos arrastava para a calha e em aproximadamente 20 minutos percorríamos o percurso destacado na Figura 1.5 (trecho em que fazíamos as medidas com a câmara) e precisávamos retornar para reiniciar as medidas. Desta forma, a câmara amostrava em áreas com maior velocidade de corrente e maior turbulência superficial e, portanto, com maiores

valores de fluxo que nas áreas rasas e calmas; enquanto o eddy integrava os fluxos de toda a superfície.

1.6 CONCLUSÃO

Os testes realizados demonstraram que o modelo de câmara inicialmente utilizado para as medidas de fluxo de CO₂ nos rios da Rede Beija-Rio aumenta, dependendo das condições de turbulência do ambiente, a turbulência dentro da câmara, aumentando assim os valores das medidas de fluxo.

O novo modelo de câmara adotado a partir destes testes apresentou resultados similares aos obtidos por balanço de massa (teste realizado em laboratório) e na comparação com as medidas de fluxos obtidos por eddy correlation (campanha do Rio Negro). Estes resultados mostram que a câmara flutuante não apresenta erros inerentes e mostra resultados precisos dentro das condições aqui amostradas, sendo, portanto uma técnica válida para medidas de fluxo na interface água-ar.

A utilização das técnicas de câmara flutuante e covariância de vórtices turbulentos simultaneamente se mostrou bastante interessante e complementar, uma vez que estas técnicas apresentam resultados mais precisos em situações contrárias, ou seja, nos momentos de condições atmosféricas mais estáveis (período noturno e ventos fracos) onde as escalas turbulentas se reduzem aumentando as incertezas das medidas do eddy, a câmara pode suprir estas falhas, uma vez que estas são condições ideais para a utilização desta técnica. Além deste aspecto, a mobilidade espacial que a câmara possibilita pode aumentar a confiança na representatividade da área amostrada em grandes áreas como baías e lagos.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, D.E.; STRIEGL, R.G.; STANNARD, D.I.; MICHMERHUIZEN, C.M.; MCCONNAUGHEY, T.A.; LABAUGH, J.W. Estimating lake-atmosphere CO₂ exchange. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 44, p. 988-1001, 1999.

BANERJEE, S.; MacINTYRE, S. The air-water interface: turbulence and scalar exchange. In: GRUE, J.; LIU, P.L.F.; PEDERSEN, G.K. (Ed.). **PIV and water waves**. 2004, p. 181-237. (Advances in Coastal and Ocean Engineering, 9).

BELANGER, T.V.; KORZUN, E.A. Critique of floating-dome technique for estimating reaeration rates. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 117, p. 144-150, 1991.

BORGES, A.V. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the Coastal Ocean? **Estuaries**, Solomons Island, v.28, p.3-27, 2005.

BROECKER, W.S.; PENG, T.H. Gas exchange rates between air and sea. **Tellus**, Copenhagen, v. 26, p. 21-35, 1974.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. **Marine and Freshwater Research**, Melbourne, v. 52, p. 101-110, 2001.

EDWARDS, G.C.; NEUMANN, H.H.; HARTOG, G.D.; THURTELL, G.W.; KIDD, G.E. Eddy correlation measurements of methane fluxes using a tunable diode laser at the Kinosheo Lake tower site during the Northern Wetlands Study (NOWES). **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 99, p. 1511-1517, 1994.

FAIRALL, C.W.; HARE, J.E.; EDSON, J.B.; MCGILLIS, W. Parameterization and micrometeorological measurements of air-sea gas transfer. **Boundary-Layer Meteorology**, Dordrecht, v. 74, p. 321-340, 1995.

FRANKIGNOULLE, M.; BOURGE, I.; WOLLAST, R. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (The Scheldt). **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 41, p. 365-369, 1996.

FRANKIGNOULLE, M.; ABRIL, G.; BORGES, A.; BOURGE, I.; CANON, C.; DELILLE, B.; LIBERT, E.; THÉATE, J.M. Carbon dioxide emission from European estuaries. **Science**, Washington, v. 282, p. 434-436, 1998.

FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A.; BIONDO, R. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. **Water Research**, New York, v. 35, n. 5, p. 1344-1347, 2001.

GUÉRIN, F.; ABRIL, G.; SERÇA, D.; DELON, C.; RICHARD, S.; DEMAS, R.; TREMBLAY, A.; VARFALVY, L. Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. **Journal of Marine Systems**, Amsterdam, v. 66, p. 161-172, 2007.

HO, D.T.; LAW, C.S.; SMITH, M.J.; SCHLOSSER, P.; HARVEY, M.; HILL, P. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: Implications of global parameterizations. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 33, 2006. Doi: 10.1029/2006gl026817.

HOPE, D.; DAWSON, J.J.C.; CRESSER, M.S.; BILLET, M.F. A method for measuring free CO₂ in upland streamwater using headspace analysis. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 166, p. 1-14, 1995.

JAHNE, B.; MUNNICH, K.O.; BOSINGER, R.; DUTZI, A.; HUBER, P.; LIBNER, P. On the parameters influencing air-water exchange. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 92, p. 1937-1949, 1987.

JONES, E.P.; SMITH, S.D. A first measurement of sea-air CO₂ flux by eddy correlation. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 82, p. 5990-5992, 1977.

KREMER, J.N.; REISCHAAUER, A.; D'AVANZO, C. Estuary-specific variation in the air-water gas exchange coefficient for oxygen. **Estuaries**, Solomons Island, v. 26, p. 829-836, 2003a.

KREMER, J.N.; NIXON, S.W.; BUCKLEY, B.; ROQUES, P. Technical note: Conditions for using the floating chamber method to estimate air-water gas exchange. **Estuaries**, Solomons Island, v. 26, p. 985-990, 2003b.

LISS, P.S. Process of gas exchange across an air-water interface. **Deep-Sea Research**, Oxford, v. 20, p. 221-238, 1973.

LISS, P.S.; MERLIVAT, L. Air-sea exchange rates: introduction and synthesis. In: BUAT-MENARD, P. (Ed.). **The role of air-sea exchange in geochemical cycling**. Dordrecht: D. Reidel Publishing, 1986. p. 113-127.

LIVINGSTON, G.P.; HUTCHINSON, G.L. Enclosure-based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error. In: MATSON P.A.; HARRISS, R.C. **Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water**. Oxford: Blackwell Science, 1995. chap. 2, p. 14-51.

MARINO, R.; HOWARTH, R.W. Atmospheric oxygen-exchange in the Hudson River – dome measurements and comparison with other natural waters. **Estuaries**, Solomons Island, v. 16, p. 433-445, 1993.

McGILLIS, W.R.; EDSON, J.B.; HARE, J.E.; FAIRALL, C.W. Direct covariance air-sea CO₂ fluxes. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 106, p. 16.729-16.745, 2001.

MONCRIEFF, J.B.; MASSHEDER, J.M.; BRUIN, H. DE; ELBERS, J.; FRIBORG, T.; HEUSINKVELD, B.; KABAT, P.; SCOTT, S.; SOEGAARD, H.; VERHOF, A. A system to measure surface fluxes of momentum, sensible heat, water vapor and carbon dioxide. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 189, p. 589-611, 1997.

RAYMOND, P.A.; BAUER, J.E.; COLE, J.J. Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 45, n. 8, p. 1707-1717, 2000.

RAYMOND, P.A.; COLE, J.J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity. **Estuaries**, Solomons Island, v. 24, n. 2, p. 312-317, 2001.

RICHEY, J.E.; MELACK, J.M.; AUFDENKAMPE, A.K.; BALLESTER, V.M.; HESS, L. From water to the atmosphere: carbon dioxide evasion from the Amazon River system. **Nature**, London, v. 416, p. 617-620, 2002.

SEBACHER, D.I.; HARRIS, R.C. A system for measuring methane fluxes from inland and coastal wetland environments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 11, p. 34-37, 1982.

WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 97C, n. 5, p. 7373-7382, 1992.

WESELY, M.L.; COOK, D.R.; HART, R.L.; WILLIAMS, R.M. Air-sea exchange of CO₂ and evidence for enhanced upwelling fluxes. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 87, p. 8827-8832, 1982.

ZAPPA, C.; RAYMOND, P.A.; TERRAY, E.A.; MCGILLIS, W.R. Variation in surface turbulence and gas transfer velocity over a tidal cycle in a macro-tidal estuary. **Estuaries**, Solomons Island, v. 26, p. 1401-1415, 2003.

2 VARIABILIDADE ESPACIAL E SAZONAL DO FLUXO DE CO₂

RESUMO

Estudos recentes têm demonstrado resultados surpreendentes acerca do ciclo do carbono nos ambientes aquáticos da Amazônia, com fluxos evasivos de CO₂ a partir dos mesmos superando àqueles que ocorrem na descarga para os oceanos. Porém, a grande variabilidade no tempo e no espaço dos parâmetros envolvidos neste processo é uma grande fonte de incerteza nas extrapolações destes fluxos. Apresentamos aqui uma análise da variabilidade sazonal (períodos de cheia e seca) dos dados de fluxos de CO₂ medidos durante 3 anos, em 7 diferentes rios da bacia Amazônica, pela Rede Beija-Rio. Em um estudo de caso (rios Araguaia e Caxiuanã) fazemos uma análise mais detalhada desta variabilidade sazonal e espacial e correlacionamos com diversos parâmetros físico-químicos para tentar identificar potenciais mecanismos reguladores. Os resultados obtidos indicam que ciclo sazonal de fluxo de CO₂, com os maiores valores sendo observados no período de cheia, está diretamente relacionado ao ciclo sazonal da *p*CO₂ que, por sua vez, é paralela à hidrógrafa. Outros parâmetros como COD, pH e oxigênio dissolvido também apresentam padrões de sazonalidade diretamente relacionados à hidrógrafa. Estes padrões ocorrem na maioria dos rios, independentemente das características biogeoquímicas de suas bacias de drenagem, indicando assim que a conexão dos ambientes terrestres e aquáticos pelas vias hidrológicas (carreando C nas formas, particulada, dissolvida e gasosa) desempenha provavelmente um papel mais importante do que antes imaginado na manutenção da supersaturação de CO₂ nos ambientes aquáticos.

ABSTRACT

Recent studies have shown amazing results on the carbon cycle in aquatic environments of the Amazon, with evasive fluxes of CO₂ bigger than carbon exported from discharge into the ocean. However, the processes that control these fluxes remain a major source of uncertainty in upscaling extrapolation and, consequently, on regional carbon balances. We present here a seasonal variability analysis (high and low water period) of the CO₂ flux data measured in 7 different rivers of the Amazon basin from Rede Beija-Rio, during 3 years. A more detailed analysis of this seasonal and spatial variability was made in a study case (Araguaia and Caxiuanã rivers), correlating with several physicochemical parameters in an attempt to identify potential regulatory mechanisms. The results obtained indicate that the seasonal cycle of CO₂ flux, with have increased values in the high water period, is directly related to the seasonal cycle of *p*CO₂, which tracks the hydrograph. Other parameters like DOC, pH and dissolved oxygen also present seasonality patterns directly related to hydrograph. These patterns occur on most rivers, independently of its biogeochemical drainage basin characteristics, indicating that the terrestrial and aquatic connection by hydrological pathways (carrying C in the particulate, dissolved and gas forms) probably have a more important role than previously thought in the maintenance of CO₂ supersaturation on aquatic environments.

2.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos observamos uma mudança no paradigma do papel dos rios no ciclo do carbono. Até o final da década de 90 o principal papel dos rios era o de conectar os sistemas terrestres ao oceano, transportando anualmente cerca de 0,3 a 0,6 Pg de carbono nas formas particulada e dissolvida (DEGENS et al., 1987). A partir desta data vários estudos começaram a destacar o papel da evasão de CO₂ para a atmosfera no transporte de carbono pelos rios e no ciclo regional e global de C (RAYMOND et al., 1997, 2000; FRANKIGNOULLE et al., 1998; HOPE et al., 2001; COLE; CARACO, 2001; COLE et al., 2007).

Segundo Rickey et al. (2002), os rios e áreas alagadas da bacia Amazônica evadem para a atmosfera 10 vezes mais carbono do que transportam pela descarga fluvial para o oceano. Porém, como os próprios autores salientam, as incertezas são grandes devido a imensa variabilidade no tempo e no espaço dos parâmetros envolvidos. Esta grande variabilidade decorre das diferenças geoquímicas, biológicas e climáticas encontradas nos diferentes sistemas aquáticos da bacia Amazônica (rios de distintas ordens, lagos e áreas inundáveis).

A bacia Amazônica, com aproximadamente 6 milhões de km², engloba 4 principais regiões morfoestruturais distintas: os escudos pré-cambrianos (Planalto das Guianas e o Planalto Brasileiro ao norte e sul, respectivamente), a Cordilheira dos Andes e a região subandina a leste e entre elas a região central plana da bacia amazônica. Devido a diferenças na geologia, solos, vegetação e clima local destas regiões, as mesmas exercem um controle fundamental na química da água de seus rios e dos elementos em suspensão nela presentes. Os rios da bacia Amazônica foram originalmente classificados de acordo com sua aparência em três tipos: rios de águas brancas (com grande quantidade de sedimentos em suspensão), rios de águas pretas (com grande quantidade de substâncias húmicas) e rios de águas claras (com pouca quantidade de sedimentos ou substâncias húmicas) (SIOLI, 1964). Águas brancas são características de rios que drenam a porção oeste da bacia, com solos pouco intemperizados da região Andina e Subandina, como por exemplo, o rio Madeira. Rios de águas claras, como o Tapajós, drenam regiões dos escudos cristalinos Norte e Sul, com baixo gradiente de relevo e bastante intemperizados. Rios de águas pretas, como o Rio Negro, drenam áreas mais planas da bacia central com terrenos altamente intemperizados e arenosos.

Contudo, alguns rios apresentam características que dificultam classificá-los de acordo com os critérios propostos por Sioli (1964), uma vez que recebem influências de áreas de

drenagem heterogêneas. Stallard e Edmond (1983) desenvolveram um índice que permite classificar os corpos hídricos de acordo com o material de origem que os mesmos drenam. Esse índice baseia-se no somatório dos íons maiores de carga positiva (TZ^+) e na geologia, e estabelece quatro categorias: 1) rios com águas com $TZ^+ < 200 \mu\text{Eq.L}^{-1}$ drenam terrenos mais intensamente intemperizados como os da bacia do Rio Negro; 2) rios com águas com $200 < TZ^+ < 450 \mu\text{Eq.L}^{-1}$ drenam terrenos ricos em silicatos; 3) rios com águas com $450 < TZ^+ < 3000 \mu\text{Eq.L}^{-1}$ drenam terrenos dominados por carbonatos e possuem elevadas concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} ; e 4) rios com $TZ^+ > 3000 \mu\text{Eq.L}^{-1}$ drenam maciços de evaporitas.

Além destes aspectos relacionados com a área de drenagem, o ciclo sazonal de descarga dos rios também apresenta diferenças que dependem da região da bacia. De acordo com Liebman e Marengo (2001) a Amazônia apresenta um regime sazonal completamente distinto entre suas diferentes regiões, com uma variação em torno de 50% na precipitação entre as regiões sul, leste, extremo norte (2000 mm) e noroeste (3000 mm), sendo que a estação chuvosa parece progredir do sul para o norte (entre setembro e abril, respectivamente). Além disso, existe uma defasagem entre o período de maior precipitação e o período de maior vazão dos rios. Por exemplo, no rio Amazonas o período de maior precipitação ocorre geralmente entre março e abril enquanto a maior vazão ocorre nos meses de junho e julho (TELLES, 2002). Este efeito é determinado predominantemente, pelo tempo de residência da água no solo, nas áreas inundáveis (várzeas e igapós) e nos canais, cujas magnitudes estão relacionadas às grandes dimensões das bacias de drenagem que contribuem para o escoamento dos principais rios dessa região. Portanto, as variações sazonais, cheia e seca, entre os rios de diferentes regiões da bacia Amazônica ocorrem em períodos diferentes, com uma defasagem de 3 meses no período de maior vazão entre os rios que drenam o Sul (pico de descarga em Março-Abril) e o Norte (pico de descarga em Junho-Julho) da bacia.

Diante desta grande heterogeneidade encontrada nos sistemas aquáticos da bacia Amazônica, um melhor entendimento dos padrões e causas das variabilidades espaciais e temporais nos fluxos de CO_2 nestes diferentes ambientes é condição essencial para podermos extrapolar de forma confiável os resultados obtidos em alguns pontos amostrais, a fim de estimar com maior precisão o papel dos sistemas aquáticos no balanço regional de carbono.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a variabilidade sazonal (períodos de cheia e seca) dos fluxos de CO₂ em diferentes rios da bacia Amazônica.
- Avaliar a variabilidade espacial nos fluxos de CO₂, com base na comparação entre dois rios de diferentes características (rios Araguaia e Caxiuanã).

2.3 HIPÓTESE

O fluxo de CO₂ nos rios da Amazônia apresentam uma grande variabilidade espacial e sazonal, com fluxos maiores ocorrendo no período de águas altas.

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1 Área de estudo

Para esta análise foram utilizados os dados de fluxo de CO₂, medidos com câmara flutuante, e demais parâmetros coletados pela Rede Beija-Rio. A Rede Beija-Rio foi constituída dentro dos projetos temáticos “*O papel dos sistemas fluviais Amazônicos no balanço regional e global de carbono: evasão de CO₂ e interações entre ambientes terrestre e aquático*” (FAPESP No 03/13172-2) e “*Interação biosfera-atmosfera fase 2: cerrados e mudanças de uso da terra*” (FAPESP No 02/09289-9) com o objetivo de monitorar os principais parâmetros físico-químicos e o fluxo de CO₂ em rios de diferentes ordens e características químicas da bacia Amazônica (Figura 2.1).

Esta rede começou a ser implantada em 2004 envolvendo vários institutos de pesquisa locais e alunos de graduação e pós-graduação destas instituições (Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, Universidade Federal do Tocantins, Museu Paraense Emílio Goeldi, Universidade Federal de Rondônia e Universidade Federal do Acre).

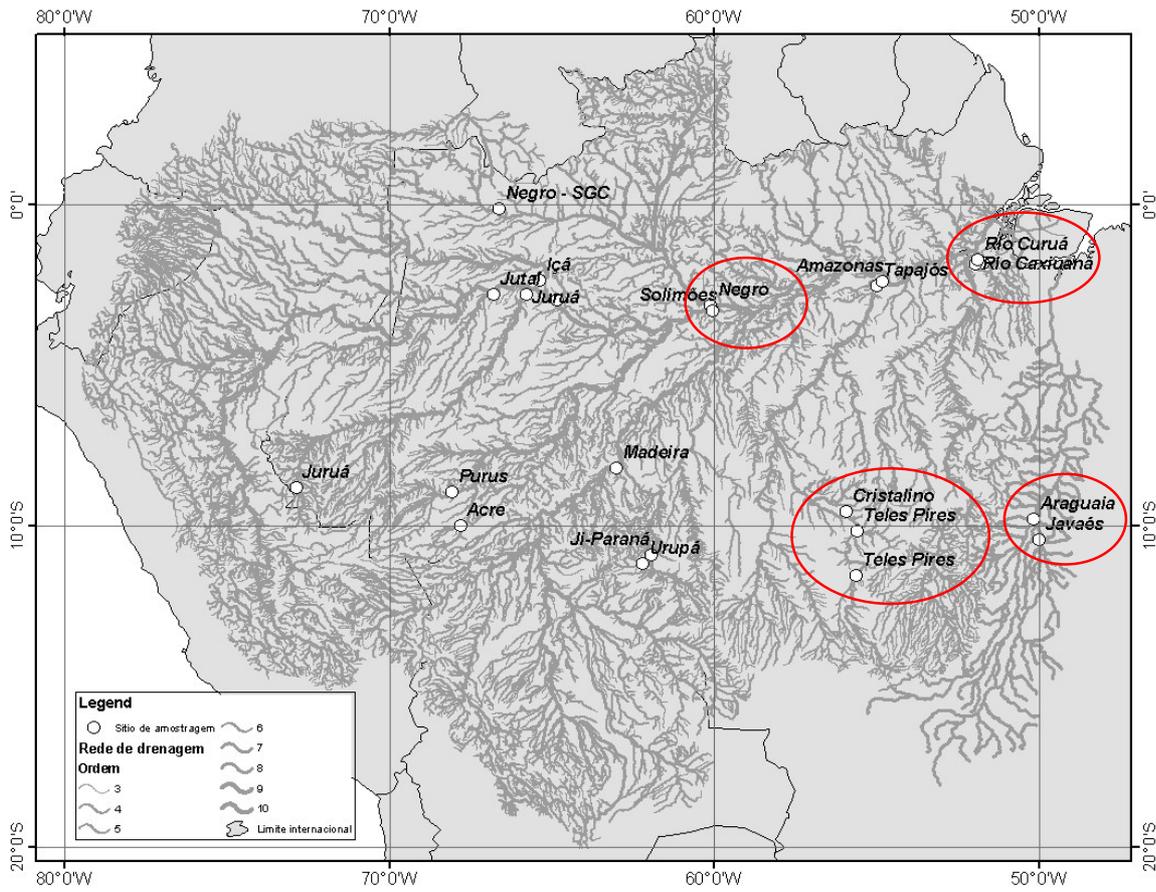


Figura 2.1 – Mapa da bacia Amazônica com os pontos de coleta da Rede Beija-Rio. Em destaque os pontos analisados por este estudo

As dificuldades logísticas encontradas devido a diferentes problemas ocorridos durante este período e o fato de selecionarmos os dados de fluxo somente a partir do final de 2006, quando as câmaras foram alteradas (conforme discutido no capítulo 1), fizeram com que não tivéssemos dados de todos os rios amostrados pela rede. Desta forma foram selecionados somente os rios que possuíam uma amostragem significativa de fluxo de CO_2 . Apesar de possuímos poucos dados do Rio Negro, e somente para o período de cheia, os mesmos foram incluídos por se tratar de um rio representativo de rios de água preta da bacia Amazônica. A tabela 2.1 apresenta os dados dos sete rios selecionados para as análises aqui desenvolvidas.

Tabela 2.1 – Dados e classificação (segundo SIOLI, 1964) dos rios selecionados da Rede Beija-Rio

Rio	Estado	Local amostrado (latitude; longitude)	Ordem do rio	Classificação
Curuá	PA	01°45'27,6''S; 51°26'03,6''O	2 ^a	Água preta
Caxiuanã	PA	01°47'00,0''S; 51°28'44,3''O	3 ^a	Água preta
Araguaia	TO	09°51'40,1''S; 50°13'38,5'' O	4 ^a	Água clara
Javaés	TO	09°58'50,8''S; 50°01'17,6'' O	3 ^a	Água clara
Teles Pires	MT	09°38'20,8'' S; 55°55'26,9'' O	4 ^a	Água clara
Cristalino	MT	09°36'15,7'' S; 55°55'53,5'' O	4 ^a	Água clara
Rio Negro	AM	02°02'29,1''S; 61°13'11,6''O	9 ^a	Água preta

2.4.2 Fluxos de CO₂

Para as medidas de fluxo de CO₂ foi utilizada câmara flutuante (descrita no item 1.3.2.1 como modelo 2, p. 25) e o fluxo calculado como descrito no item 1.3.1.1. (p. 23).

2.4.3 Pressão parcial de CO₂

A pressão parcial de CO₂ ($p\text{CO}_2$) foi medida pela técnica de equilíbrio de fases (HOPE et al., 1995) em garrafa de policarbonato de 1L. As garrafas foram preenchidas com água logo abaixo da superfície (aproximadamente 30 cm de profundidade) utilizando uma bomba e seladas com uma rolha que possui duas torneirinhas para permitir a introdução (através de seringas) de 60 mL do gás de extração (N₂) e a retirada simultânea do mesmo volume de água. As garrafas eram então agitadas vigorosamente por 3 minutos e depois deixadas por 15 minutos dentro da água para permitir o equilíbrio das fases. O gás era então retirado enquanto a água retirada era re-injetada. Amostras de ar atmosférico também foram coletas em seringas para medir a $p\text{CO}_2$ do ar. As amostras eram então armazenadas em frascos de penicilina previamente evacuados e enviadas para análise por cromatografia gasosa (Shimadzu GC-14A)

ao Laboratório de Análise Ambiental do CENA. O equipamento foi adaptado com um metanizador para a conversão do CO₂ em CH₄ e posterior detecção por ionização de chama; para a curva de calibração utilizou-se padrões certificados de 302 ± 4, 2547 ± 20 e 6016 ± 29 µatm em nitrogênio (White Martins).

2.4.4 Medidas auxiliares

A temperatura da água e o pH foram monitorados utilizando um peagômetro portátil (Orion modelo 290Aplus) e a velocidade do vento e a temperatura do ar através do anemômetro portátil (Kestrel 3000). As medidas de concentração de oxigênio dissolvido e da condutividade foram realizadas com os equipamentos YSI modelo 55 e VWR 2052, respectivamente. As concentrações de carbono inorgânico e orgânico dissolvidos (CID e COD, respectivamente) e de nitrogênio total dissolvido (NTD) foram quantificadas em um analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPH.

2.4.5 Análise dos dados

A normalidade dos dados foi testada através do teste de Shapiro-Wilks. Como os dados não apresentaram distribuição normal, optou-se por usar testes não paramétricos, portanto, sem transformação dos dados. Todas as análises foram conduzidas no programa Statistica 8.0 sendo adotado um coeficiente de confiança de 95%.

As diferenças no fluxo de CO₂ e demais parâmetros entre os rios foi avaliada utilizando o teste de Kruskal-Wallis, seguido do teste de Mann-Whitney U. Para a análise das diferenças sazonais, seca e cheia, foi utilizado o teste de Mann-Whitney U.

As correlações entre o fluxo de CO₂ e a pCO₂, e destes com os demais parâmetros, foram realizadas utilizando a matriz de correlação de Spearman.

2.5 RESULTADOS

2.5.1 Magnitude dos fluxos de CO₂

Um total de 163 coletas mensais, distribuídas nos 7 rios amostrados pela Rede Beija-Rio, foram realizadas entre os anos de 2007 a 2009. Os resultados de fluxos de CO₂ e de pCO₂, agrupados por períodos da hidrógrafa (seca e cheia), são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Média ± desvio padrão (número de coletas mensais realizadas no período) dos fluxos de CO₂ e da pCO₂, nos períodos de seca e cheia para os anos de 2007 a 2009

Rio	Ano	F_{CO_2} ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)		pCO_2 (μatm)	
		SECA	CHEIA	SECA	CHEIA
Curuá	2007	2,1 ± 0,5 (5)	4,9 ± 0,2 (1)	2680 ± 950 (4)	2010 ± 580 (2)
	2008	1,7 ± 1,4 (7)	3,8 ± 2,7 (3)	2510 ± 1220 (6)	2730 ± 1550 (3)
	2009	2,4 ± 1,7 (6)	3,5 ± 1,2 (5)	3100 ± 820 (7)	4530 ± 1250 (5)
Caxiuanã	2007	2,3 ± 0,3 (5)	4,6 ± 0,1 (1)	830 ± 390 (6)	2360 ± 520 (2)
	2008	1,9 ± 1,0 (7)	4,5 ± 2,6 (2)	1460 ± 370 (5)	2750 ± 1000 (3)
	2009	2,5 ± 0,9 (4)	3,2 ± 0,6 (6)	2100 ± 640 (6)	4280 ± 1300 (6)
Negro	2007	–	5,2 ± 5,4 (3)	–	4380 (1)
	2008	–	3,9 ± 1,3 (1)	–	2960 ± 1260 (4)
	2009	–	7,8 ± 0,2 (2)	–	3560 ± 1640 (6)
Araguaia	2007	-0,2 ± 0,4 (2)	2,9 ± 2,1 (3)	–	1330 ± 510 (3)
	2008	-0,1 ± 0,3 (6)	1,3 ± 0,5 (5)	330 ± 110 (4)	1360 ± 900 (6)
	2009	0,1 ± 0,2 (4)	2,4 ± 1,3 (5)	690 ± 510 (4)	1620 ± 1110 (7)
Javaés	2007	0,9 ± 1,3 (3)	2,2 ± 0,6 (4)	–	2950 ± 2130 (2)
	2008	0,8 ± 1,0 (5)	1,9 ± 1,9 (6)	770 ± 320 (4)	2450 ± 1600 (4)
	2009	0,8 ± 0,4 (5)	2,5 ± 1,2 (4)	1620 ± 1110 (7)	3250 ± 1650 (5)
Cristalino	2007	1,2 ± 0,7 (5)	9,1 ± 3,3 (1)	540 ± 190 (5)	2100 (1)
	2008	1,5 ± 1,4 (6)	2,2 ± 0,5 (1)	–	2200 (1)
	2009	–	4,5 ± 1,7 (5)	740 ± 250 (3)	3150 ± 760 (3)
Teles Pires	2007	0,1 ± 0,2 (5)	1,3 ± 0,1 (1)	310 ± 140 (4)	940 (1)
	2008	0,3 ± 0,2 (6)	3,0 ± 0,1 (1)	–	1090 (1)
	2009	–	2,1 ± 0,9 (5)	390 ± 250 (2)	1760 ± 570 (3)

Os fluxos de CO₂ na maioria dos rios analisados mostrou uma sincronia com os períodos da hidrógrafa, com os menores valores sendo observados no período de seca,

aumentando com a subida das águas e diminuindo novamente na descida das águas (Figura 2.2). A $p\text{CO}_2$ apresenta o mesmo padrão de variabilidade, ou seja, os menores e maiores valores sendo observados nos períodos de seca e cheia, respectivamente (Figura 2.3). A variabilidade nos fluxos de CO_2 está positiva e fortemente correlacionada as variações na $p\text{CO}_2$ da água ($r_s = 0,71$; $p < 0,05$) e mais fracamente a parâmetros como pH ($r_s = -0,56$; $p < 0,05$) e CID ($r_s = -0,35$; $p < 0,05$). Por outro lado, não apresentaram correlação significativa com a variabilidade na temperatura da água ($r_s = -0,02$; $p > 0,05$) e velocidade de vento ($r_s = 0,0001$; $p > 0,05$).

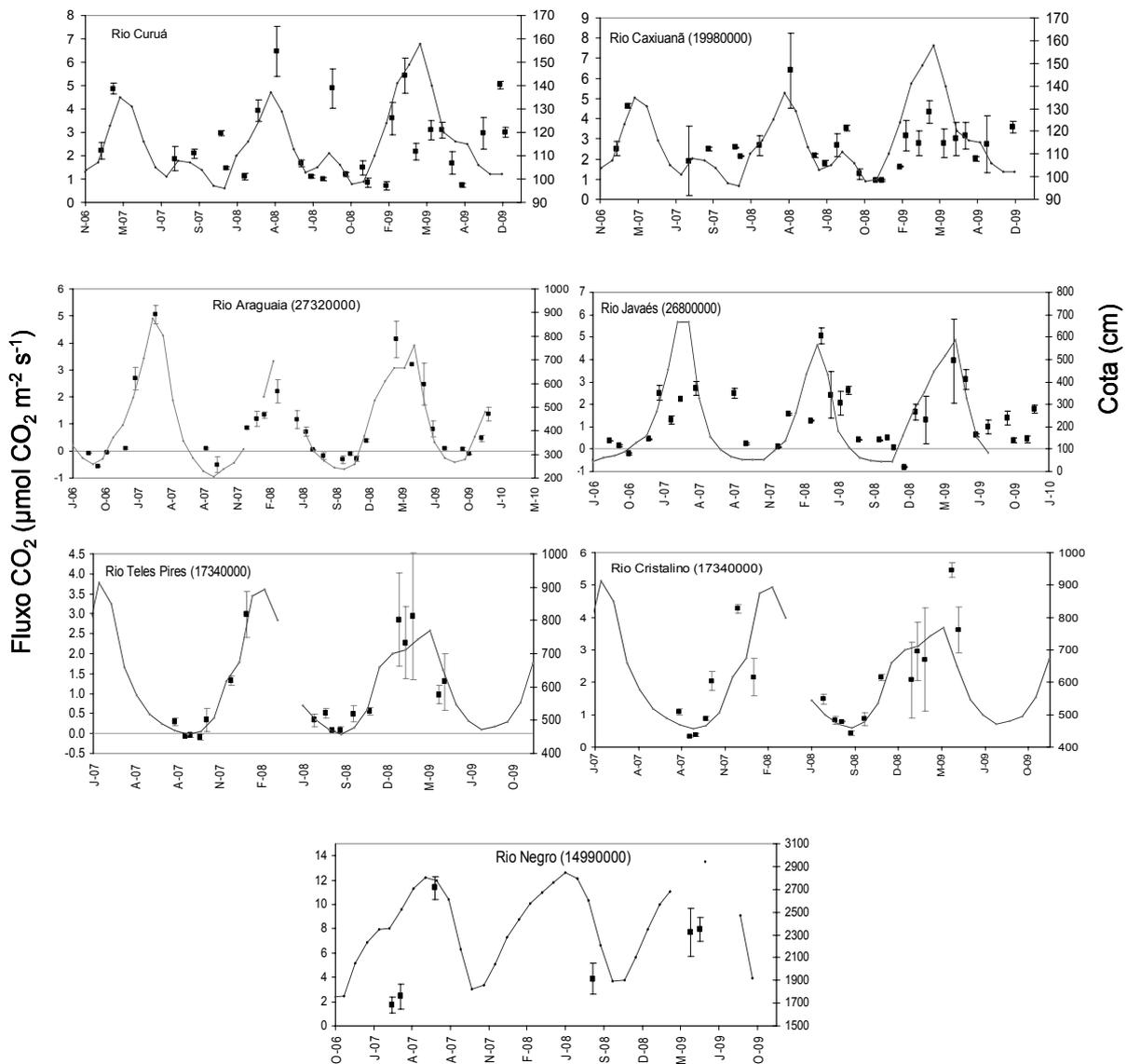


Figura 2.2 – Fluxos de CO_2 medidos com a câmara e cota dos rios Curuá, Caxiuanã, Araguaia, Javaés, Teles Pires, Cristalino e Negro, durante os anos de 2007 a 2009

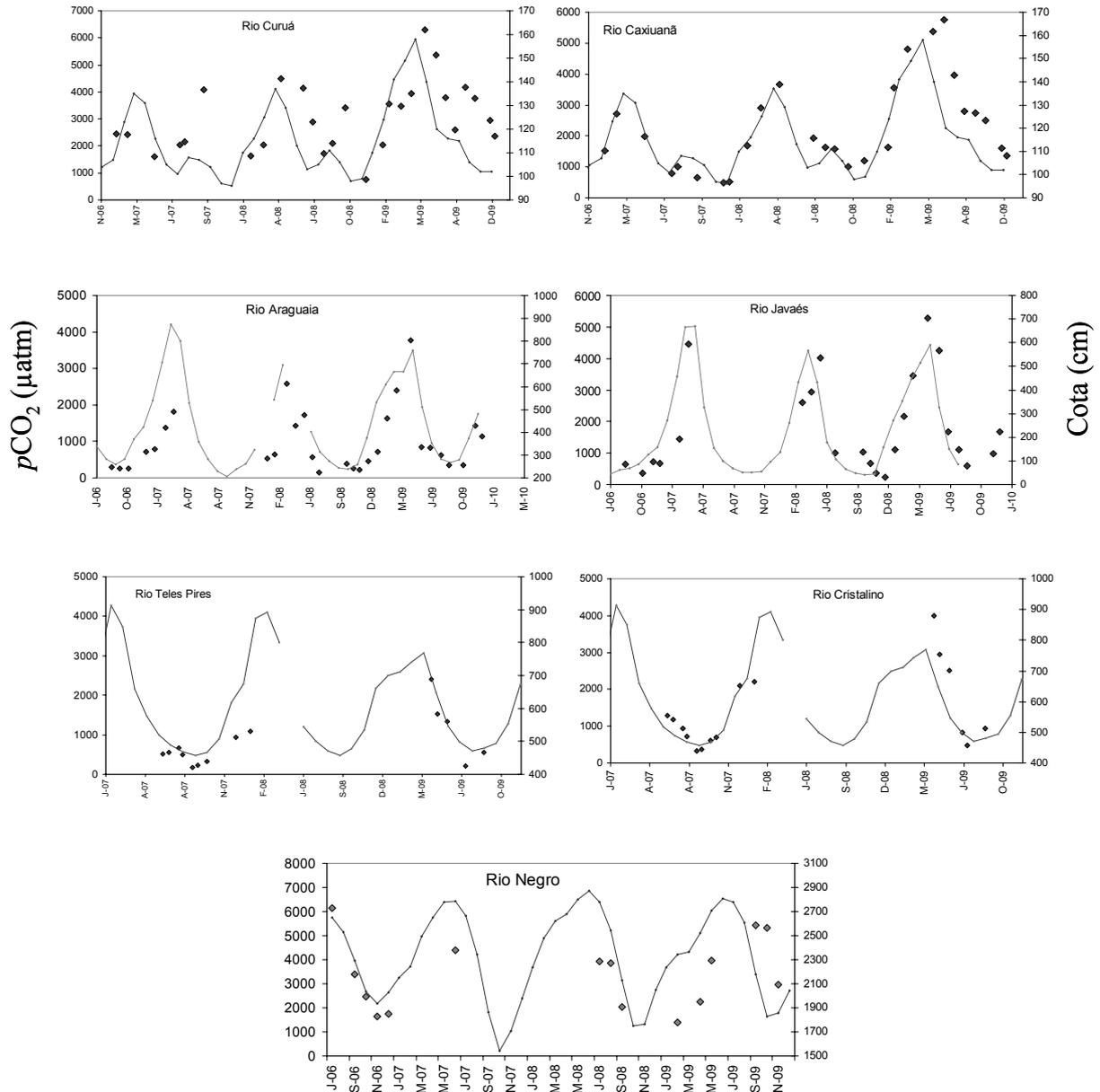


Figura 2.3 - $p\text{CO}_2$ e cota dos rios Curuá, Caxiuana, Araguaia, Javaés, Teles Pires, Cristalino e Negro, durante os anos de 2007 a 2009

Os fluxos de CO_2 e a $p\text{CO}_2$ apresentaram diferenças significativas entre os rios analisados ($H(6)=47,14$; $n=163$; $p < 0,01$ e $H(6)=50,76$; $n=140$; $p < 0,001$, respectivamente). Os rios Araguaia e Teles Pires se mostraram significativamente diferentes dos demais. No período de seca estes rios apresentaram valores de $p\text{CO}_2$ abaixo do equilíbrio com a atmosfera e fluxos negativos (Figuras 2.3 e 2.2, respectivamente). Os maiores valores de fluxo foram observados no Rio Negro durante a cheia (Tabela 2.2).

Com relação ao pH, a diferença entre os rios também foi significativa ($H(6)= 152,9$; $n=190$; $p < 0,001$). Os rios Curuá, Caxiuanã e Negro apresentam valores similares e mais ácidos do que os demais rios, que apresentam valores mais próximos da neutralidade (Figura 2.4.a). A concentração de COD e de oxigênio dissolvido foram estatisticamente diferentes entre os rios ($H(6)=74$; $n=175$; $p < 0,001$ e $H(6)=106,3$; $n=181$; $p < 0,001$, respectivamente). As menores e maiores concentrações de COD foram observadas nos rio Teles Pires e Rio Negro, respectivamente. Os rios Araguaia, Javaés, Cristalino e Teles Pires apresentaram concentrações de oxigênio dissolvido similares, com valores médios em torno de 6 mg L^{-1} , e o rio Curuá apresentou os menores valores (Figura 2.4.b).

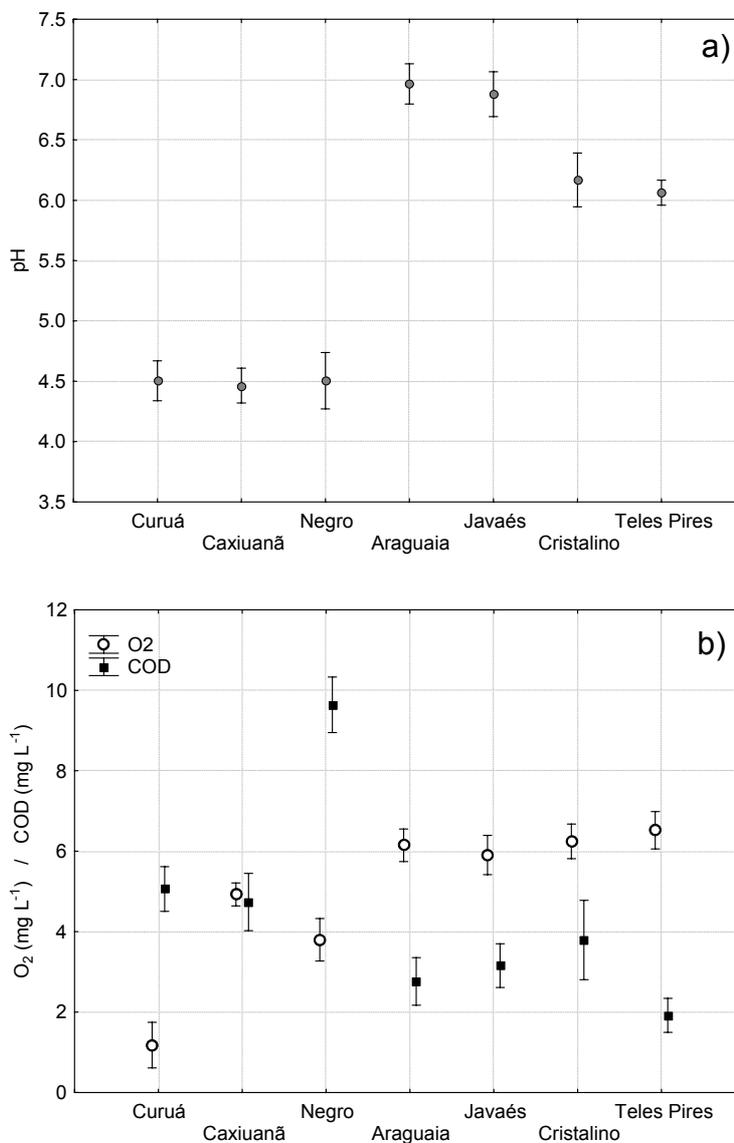


Figura 2.4 – Médias e intervalo de confiança (95%) para: a) pH, e b) carbono orgânico dissolvido (COD) e oxigênio dissolvido (O₂) nos rios Curuá, Caxiuanã, Negro, Araguaia, Javaés, Teles Pires e Cristalino

Como a maioria dos rios não apresenta um número de coletas suficientemente representativos dos períodos de cheia e seca para todos os anos, dificultando assim uma análise mais detalhada das correlações entre os fluxos medidos e os demais parâmetros, optamos por escolher dois rios que tivessem um maior número de amostragem para avaliar a variabilidade sazonal e espacial dos mesmos. Desta forma, apresentamos a seguir os resultados e correlações estabelecidas no estudo de caso dos rios Araguaia e Caxiuanã.

2.3.2 Variabilidade sazonal dos fluxos de CO₂ nos rios Araguaia e Caxiuanã

A variabilidade interanual (2007 a 2009) entre os períodos de cheia e seca não apresentou diferença estatisticamente significativa para a $p\text{CO}_2$ e o fluxo de CO₂ nos rios Araguaia e Caxiuanã. Desta forma, para a análise da variabilidade sazonal, optou-se por agrupar os dados destes respectivos períodos, possibilitando assim um maior número de amostragens para cada período.

Os fluxos nos rios Araguaia e Caxiuanã apresentaram diferenças significativas entre os períodos de seca e cheia ($U=0,00$, $p < 0,001$ e $U=14$, $p < 0,01$, respectivamente). O fluxo na cheia do rio Araguaia foi cerca de 22 vezes maior do que na seca, com valores médios de $-0,1 \pm 0,3$ ($n=16$) e $2,1 \pm 1,4$ ($n=13$) $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. No rio Caxiuanã o fluxo foi 1,7 vezes maior na cheia, com valores médios de $2,2 \pm 0,8$ ($n=16$) e $3,7 \pm 1,2$ ($n=9$), para os períodos de seca e cheia, respectivamente (Figura 2.5).

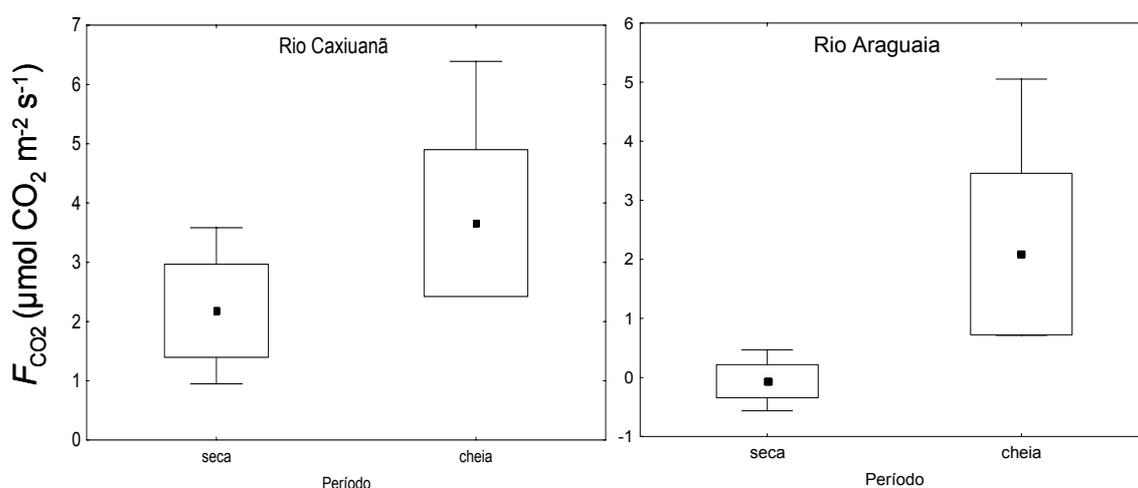


Figura 2.5 – Média (■), média \pm 1 desvio padrão (□) e valores mínimo e máximo do fluxo de CO₂ para os períodos de seca e cheia nos rios Caxiuanã e Araguaia

A variação sazonal dos fluxos de CO_2 no rio Araguaia está direta e fortemente correlacionada com as mudanças na $p\text{CO}_2$ na água ao longo do ciclo hidrológico, sendo mais forte no período de seca do que no período de cheia ($r_s = 0,75$ e $r_s = 0,62$, respectivamente) (Figura 2.6.a). No rio Caxiuanã, quando analisamos somente os dados de cada período, o fluxo de CO_2 não apresenta correlação significativa com a $p\text{CO}_2$ (Figura 2.6.b).

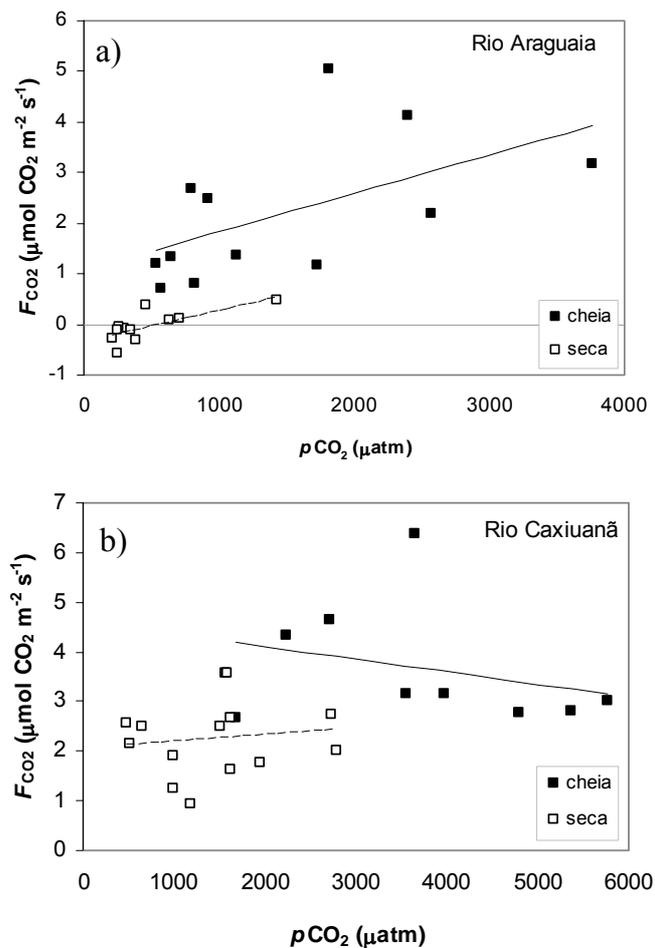


Figura 2.6 - Relação entre a $p\text{CO}_2$ e o fluxo de CO_2 para os períodos de seca e cheia nos rios: a) Araguaia, e b) Caxiuanã

2.3.3 Variabilidade espacial dos fluxos de CO_2 (rios Araguaia e Caxiuanã)

O fluxo de CO_2 foi significativamente maior ($U = 107$, $p < 0,001$) no rio Caxiuanã quando comparado ao rio Araguaia, variando de $-0,6$ a $5,0 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $0,9$ a $6,4 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nos rios Araguaia e Caxiuanã, respectivamente.

No rio Araguaia a variabilidade no fluxo está positiva e fortemente correlacionada à variabilidade da $p\text{CO}_2$ ($r_s = 0,86$, $p < 0,05$) e mais fracamente com o COD ($r_s = 0,57$, $p < 0,05$), o NTD ($r_s = 0,62$, $p < 0,05$) e inversamente correlacionada com o pH ($r_s = - 0,62$, $p < 0,05$) e a saturação de O_2 ($r_s = - 0,47$, $p < 0,05$). O rio Caxiuanã apresentou uma correlação mais fraca com a $p\text{CO}_2$ ($r_s = 0,54$, $p < 0,05$), com o COD ($r_s = 0,56$, $p < 0,05$) e com a saturação de O_2 ($r_s = - 0,49$, $p < 0,05$).

A $p\text{CO}_2$ variou de 215 a 3760 μatm e de 480 a 5760 μatm nos rios Araguaia e Caxiuanã, respectivamente, com diferença significativa entre os rios ($U=162$, $p < 0,001$). Nos dois rios a $p\text{CO}_2$ também apresentou correlações significativas com a concentração de COD e o pH. A correlação da $p\text{CO}_2$ com a saturação de oxigênio foi significativa somente no rio Araguaia (Figura 2.7).

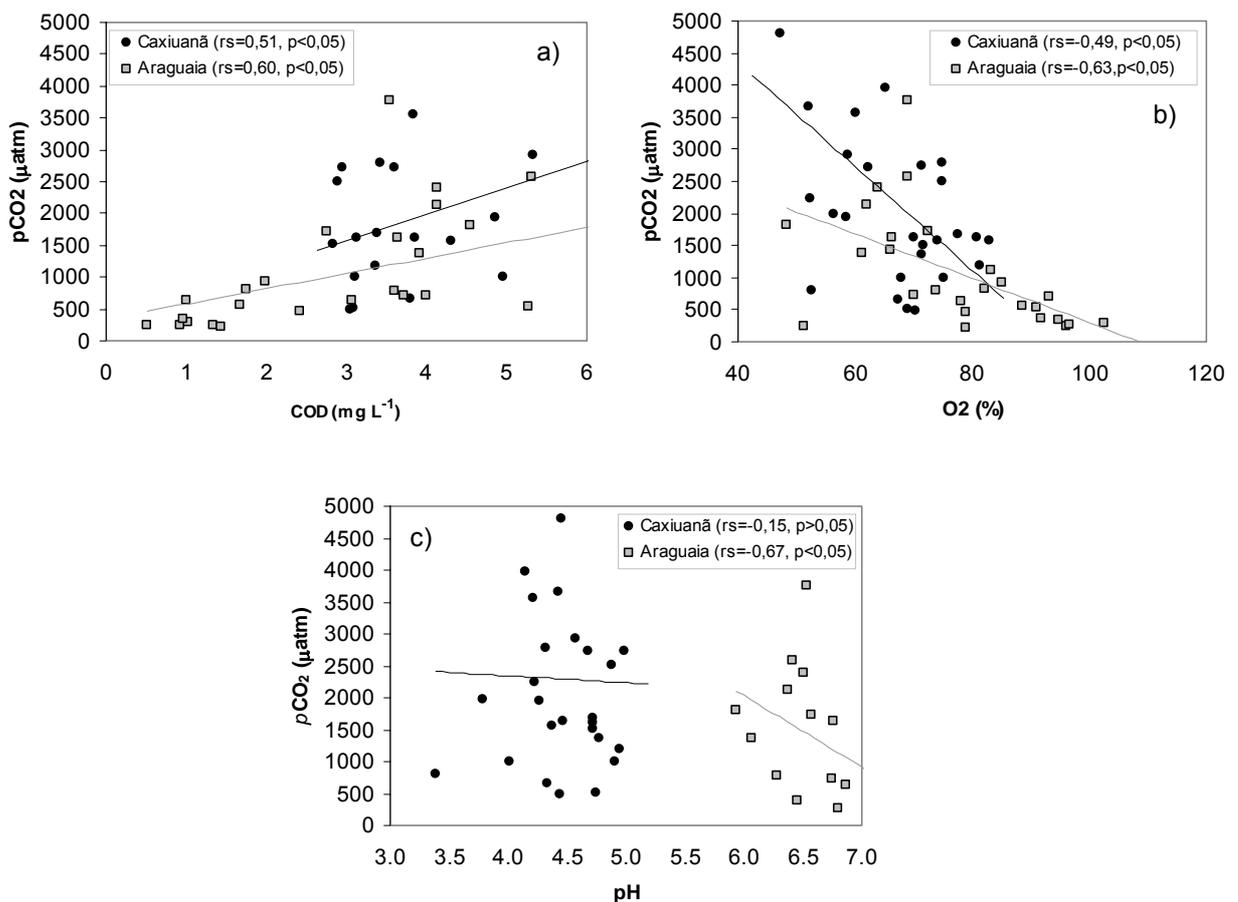


Figura 2.7 – Correlações entre a $p\text{CO}_2$ e: a) concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), b) porcentagem de saturação de oxigênio, e c) pH para os rios Caxiuanã e Araguaia

2.6 DISCUSSÃO

Com exceção dos fluxos negativos observados nos rios Araguaia e Teles Pires nos períodos de seca, os demais valores de fluxo se encontram dentro da faixa de valores de fluxos medidos por Alin et al.² em vários rios da Amazônia (0,04 a 14,2 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

A análise dos parâmetros físico-químicos de sete rios da bacia Amazônica durante um período de três anos consecutivos revelou que, para a maioria dos rios, o fluxo de CO_2 varia em sincronia com o ciclo hidrológico, em função principalmente da variabilidade da $p\text{CO}_2$ ao longo do mesmo, indicando, portanto, que o ciclo sazonal de fluxo de CO_2 é determinado pelo ciclo sazonal da $p\text{CO}_2$.

Dos rios estudados somente o rio Curuá não seguiu esta tendência. Isto pode ser explicado pelas características distintas deste rio que, devido a topografia plana e a barragem natural que sofre pelo rio Caxiuanã, apresenta características similares a ambientes lacustres, com estratificação persistente ao longo do ano (MAGIYAMA, 2008). Nestes ambientes, mudanças micrometeorológicas podem aumentar significativamente a $p\text{CO}_2$ superficial ao promoverem misturas com águas mais profundas e mais ricas em CO_2 (conforme discutido no capítulo 3, p. 86 e 87), promovendo assim variações transientes na $p\text{CO}_2$ e nos fluxos muitas vezes maiores do que a variabilidade observada entre os períodos do ano.

Esta sincronia da $p\text{CO}_2$ com o ciclo hidrológico foi também observada por Richey et al. (2002). Neste artigo os autores apresentam dados de vazão e $p\text{CO}_2$ para o canal principal do rio Amazonas e 9 dos principais tributários, medidas estas realizadas em 13 expedições, em diferentes períodos da hidrógrafa, ao longo de 10 anos. Os dados apresentados por aqueles autores e obtidos neste trabalho confirmam que, não somente a $p\text{CO}_2$ “segue” a hidrógrafa, como também este padrão ocorre na maioria dos rios independentemente das características biogeoquímicas de suas bacias de drenagem.

Nos rios analisados neste estudo, outros parâmetros além da $p\text{CO}_2$ apresentaram padrões semelhantes de variabilidade ao longo do ciclo hidrológico. A concentração de carbono orgânico dissolvido segue o mesmo padrão da $p\text{CO}_2$, ou seja, aumenta com a subida das águas e diminui novamente na descida das águas. A concentração de oxigênio dissolvido e o pH apresentaram um padrão inverso, com os maiores valores no período de seca e diminuindo com a subida das águas. Como exemplo destes padrões do COD, pH e O_2 ,

² ALIN et al. Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in river systems and implications for regional carbon budgets. **Journal of Geophysical Research**, Washington, 2010. Submetido.

apresentamos os dados coletados de julho de 2004 a dezembro de 2009 no rio Araguaia (Figura 2.8).

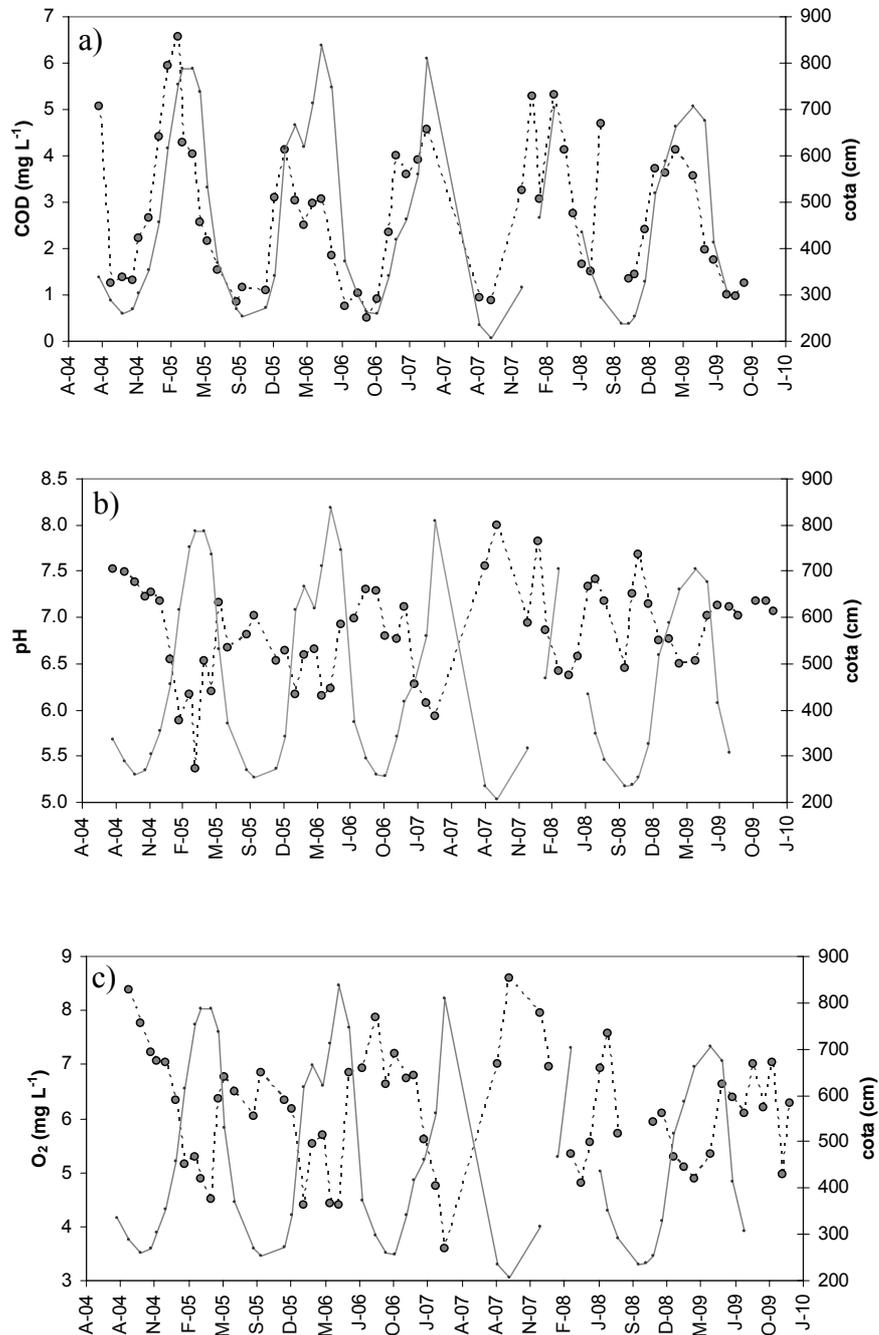


Figura 2.8 – Dados de cota (estação fluviométrica 27320000) do rio Araguaia no período de abril/2004 a dezembro/2009 e: a) concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), b) pH, e c) concentração de oxigênio dissolvido

Apesar destes parâmetros seguirem o mesmo padrão, a variabilidade dos mesmos entre os rios é muito grande (Figuras 2.4.a e 2.4.b). Com exceção dos rios Araguaia e Teles Pires,

que apresentaram valores de $p\text{CO}_2$ abaixo do equilíbrio com a atmosfera durante a seca, os demais rios estiveram sempre supersaturados em CO_2 , apresentando também uma grande variabilidade intra e inter-rios (Figura 2.2). Portanto, para entendermos esta variabilidade precisamos determinar quais são os mecanismos que afetam a $p\text{CO}_2$ promovendo esta variabilidade e a condição de supersaturação encontrada na maioria dos rios da Amazônia.

A $p\text{CO}_2$ e a composição química da água dos rios é regulada por processos que ocorrem em terra firme, na zona ripária e nas águas subterrâneas que determinam o aporte de solutos e gases nos ambientes aquáticos (BORMANN; LIKENS, 1970 e 1979; HYNES, 1975). Além disto, dentro do canal do rio, processos bióticos e abióticos podem modificar a $p\text{CO}_2$. Desta forma, a $p\text{CO}_2$ nas águas dos rios é resultado de processos que ocorrem tanto nos ecossistemas aquáticos quanto terrestres. Os principais processos que afetam a $p\text{CO}_2$ são: (1) águas que percolam o solo e chegam ao canal dos rios enriquecidas em CO_2 , (2) processos de intemperismo, (3) processos de respiração e fotossíntese dentro do canal do rio, (4) entrada direta via precipitação, e (5) trocas com o CO_2 atmosférico. Os processos (4) e (5) são fontes menores para a entrada de CO_2 no sistema uma vez que a entrada direta via precipitação é baixa e apresenta valores de $p\text{CO}_2$ próximos ao equilíbrio com a atmosfera (JOHNSON et al., 2006b).

A água da chuva, ao percolar o solo cuja atmosfera é enriquecida em CO_2 devido a respiração das raízes, oxidação da matéria orgânica e respiração bacteriana, chega ao lençol freático e posteriormente ao rio com altas concentrações de CO_2 dissolvido (HOPE et al., 2004; JOHNSON et al., 2006a), carreando junto matéria orgânica e nutrientes que atuarão como fonte para o metabolismo aquático. A $p\text{CO}_2$ na atmosfera de solos na Amazônia atinge valores de 15.000 μatm na superfície até valores superiores a 60.000 μatm em profundidade (DAVIDSON; TRUMBORE, 1995), resultando em elevadas concentrações de CO_2 dissolvido nas águas subterrâneas (RICHEY et al., 2002). Segundo Johnson et al. (2006b) diferentemente do COD que é transportado rapidamente via escoamento superficial e sub-superficial do ambiente terrestre ao ambiente aquático, o CID é transportado por vias hidrológicas mais profundas. Estudos realizados por JOHNSON et al. (2008), em rios de 1ª ordem da Amazônia meridional (Juruena, MT), identificaram grandes fluxos de CO_2 na interface terra-água devido aos altos valores de $p\text{CO}_2$ transportados pelas águas subterrâneas. Estes autores observaram também um rápido declínio nas concentrações de CO_2 dissolvido rio abaixo, uma vez que grande parte do CO_2 dissolvido é evadido nos primeiros 10 metros logo após a nascente.

Os processos de intemperismo consomem CO_2 e H^+ e produzem HCO_3^- , reduzindo a $p\text{CO}_2$ da água e aumentando o pH. Isto aumenta a diferença da pressão parcial do CO_2 entre a fase gasosa e a água, levando a um aumento da taxa de difusão do CO_2 para a água, enriquecendo-a em CID. Rasera (2005), analisando diferentes rios da bacia do rio Ji-Paraná (RO), mostrou que os rios que drenam regiões de solos eutróficos apresentam concentrações de CID maiores no período de seca, enquanto que os rios que drenam regiões de solos distróficos apresentam concentrações de CID maiores no período de cheia, uma vez que as rochas já bastante intemperizadas e lixiviadas não promoveriam maiores concentrações de CID via intemperismo.

Os rios aqui analisados podem ser separados em dois grupos: rios que drenam regiões já bastante intemperizadas (Curuá, Caxiuanã e Rio Negro) e que apresentam baixas concentrações de CID e valores de pH mais ácidos, e rios que drenam regiões com afloramentos de rochas carbonatadas (Cristalino) e silicatos (Araguaia e Javaés) com concentrações de CID mais elevadas e pH mais próximos da neutralidade (Figuras 2.9, 2.10 e 2.4.a). Os maiores valores de $p\text{CO}_2$ foram observados nos rios que drenam regiões já bastante intemperizadas. Nestes rios, apesar da baixa concentração de CID, os valores de pH mais ácidos fazem com que uma grande fração do mesmo esteja na forma de CO_2 livre, uma vez que as reações de equilíbrio do sistema de carbonatos são dependentes das concentrações de H^+ (STUMM; MORGAN, 1996).

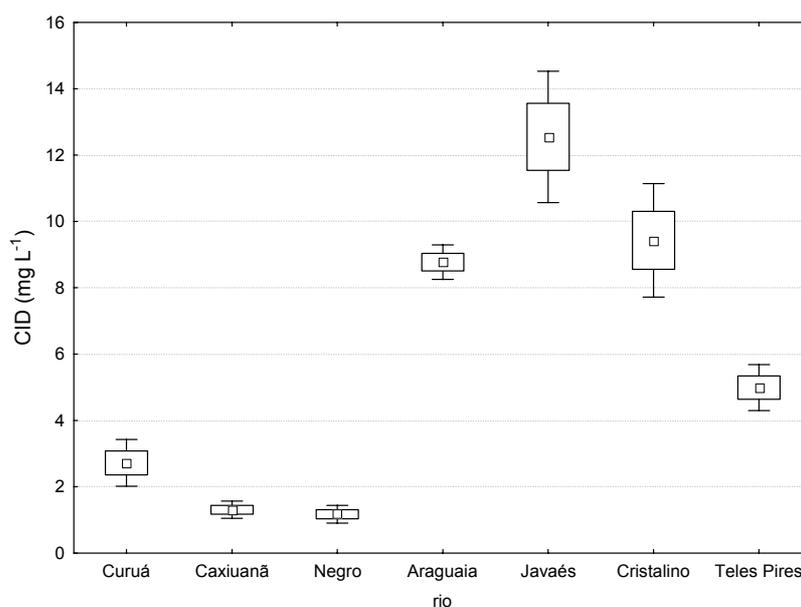


Figura 2.9 – Médias (□) e média ± erro padrão (□) da concentração de carbono inorgânico dissolvido (CID) dos rios Curuá, Caxiuanã, Negro, Araguaia, Javaés, Cristalino e Teles Pires

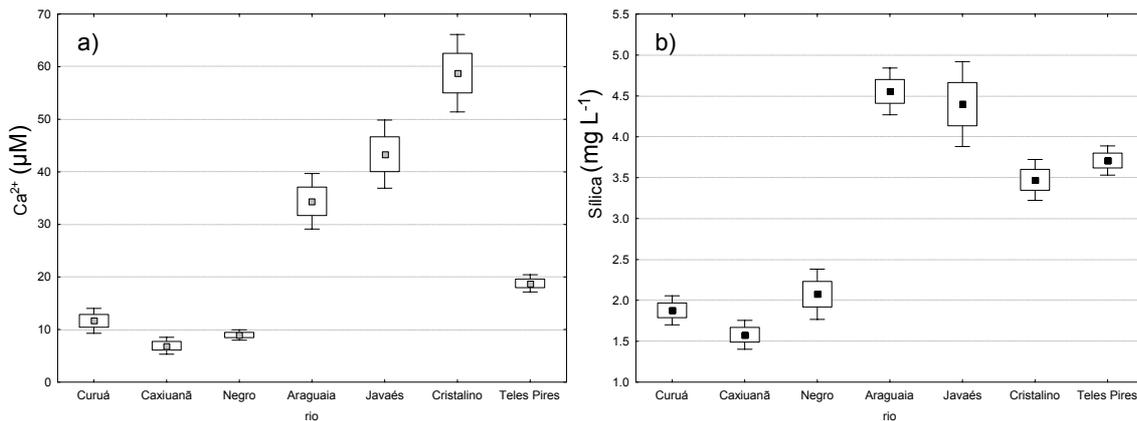


Figura 2.10 - Médias (□) e média ± erro padrão (□) das concentrações de cálcio (μM) e sílica (mg L^{-1}) nos rios Curuá, Caxiuanã, Negro, Araguaia, Javaés, Cristalino e Teles Pires

Com relação ao terceiro processo, o metabolismo dentro dos canais, vários estudos realizados em rios da bacia Amazônica indicam que estes ambientes são heterotróficos (WISSMAR et al., 1981; DEVOL et al., 1995; AMON; BENNER 1996). Richey et al. (2002), hipotetizou que a respiração da matéria orgânica derivada dos ecossistemas terrestres adjacentes e carregada para dentro do rio seria a principal fonte sustentando a saturação de CO_2 nestes rios. Segundo Mayorga et al. (2005), uma fração de matéria orgânica mais recente estaria atuando como substrato para a respiração e sustentando a supersaturação em CO_2 e o processo de evasão destes rios.

Porém, utilizando análises isotópicas de ($\delta^{13}\text{C}$) do CO_2 respirado, Ellis et al.³ encontrou valores variando de -28 a -33‰, consistentes a possibilidade de plantas C_3 e/ou algas serem os principais substratos consumidos nos períodos de descida das águas e seca. Isto demonstra que outras fontes, além da matéria orgânica proveniente dos ecossistemas terrestres, podem contribuir nos processos respiratórios dentro dos canais. Ainda segundo estes autores, a respiração contribui em média com $93 \pm 23\%$ do CO_2 evadido em rios de água branca e aproximadamente $19 \pm 10\%$ nos rios de água preta, o que também sugere que outros processos, como a foto-oxidação, e/ou o aporte de águas subterrâneas, seriam importantes fontes de CO_2 em rios que drenam solos arenosos.

³ ELLIS et al. An investigation of the factors controlling aquatic respiration and its evasion in rivers of the central and southwestern Amazon basin. **Limnology and Oceanography**, Grafton, 2010. Submetido.

2.6.1 Estudo de Caso (rios Araguaia e Caxiuanã)

As diferenças na magnitude e sazonalidade dos fluxos de CO_2 entre os rios Araguaia e Caxiuanã se devem principalmente a dois fatores: 1) diferenças nas características biogeoquímicas destes rios, e 2) diferenças no regime de chuvas nas regiões destas duas bacias de drenagem.

O rio Araguaia pode ser classificado como rio de águas claras, de acordo com a classificação de Sioli (1964) e como pertencente a categoria 2 ($200 < \text{TZ}^+ < 450 \mu\text{Eq.L}^{-1}$), da classificação de Stallard e Edmond (1983). Apresenta valores de pH mais próximos da neutralidade (Figura 2.4.a) e águas com características mistas, ou seja, não é observada a predominância significativa de nenhum cátion em relação aos demais, provavelmente devido às contribuições de diversos afluentes, que por sua vez possuem suas bacias de drenagem localizadas sobre ambientes com características físicas e bióticas distintas (SILVA, 2007). Ainda segundo este autor, a presença de concentrações significativas de Na^+ e K^+ , durante períodos secos, é um indicativo de que o intemperismo é uma fonte relevante de íons para este rio. Por outro lado, o rio Caxiuanã pode ser classificado como de água preta e com valores de $\text{TZ}^+ < 200 \mu\text{Eq.L}^{-1}$, ou seja, é um rio que drena regiões altamente intemperizadas apresentando águas mais pobres em nutrientes e sedimentos e com valores de pH mais ácidos (Figura 2.4.a).

A concentração de CID é cerca de oito vezes maior no rio Araguaia em relação ao rio Caxiuanã (Figura 2.11.a). Apesar disto, o rio Caxiuanã apresenta valores de $p\text{CO}_2$ muito mais altos (Tabela 2.2). Isto decorre dos valores de pH mais ácidos, nos quais praticamente todo o CID se encontra na forma de CO_2 livre (Figura 2.11.b). No rio Araguaia, os valores de pH próximos à neutralidade fazem com que somente uma pequena fração do CID esteja na forma de CO_2 livre. Sazonalmente, os valores de pH mais ácidos no período de cheia fazem com que a porcentagem de CID na forma de CO_2 livre aumente, contribuindo assim para os valores mais elevados de $p\text{CO}_2$ neste período (Figura 2.11.c).

No rio Caxiuanã, a precipitação média anual apresenta um padrão bimodal com menor precipitação entre os meses de julho a novembro. Portanto, o período popularmente denominado de ‘seca’ na verdade corresponde a um período com um menor volume de precipitação ($< 100 \text{ mm}$) (Figura 2.12). Por outro lado, o rio Araguaia apresenta períodos de seca bem definidos, com alguns meses em que praticamente não chove (Figura 2.13).

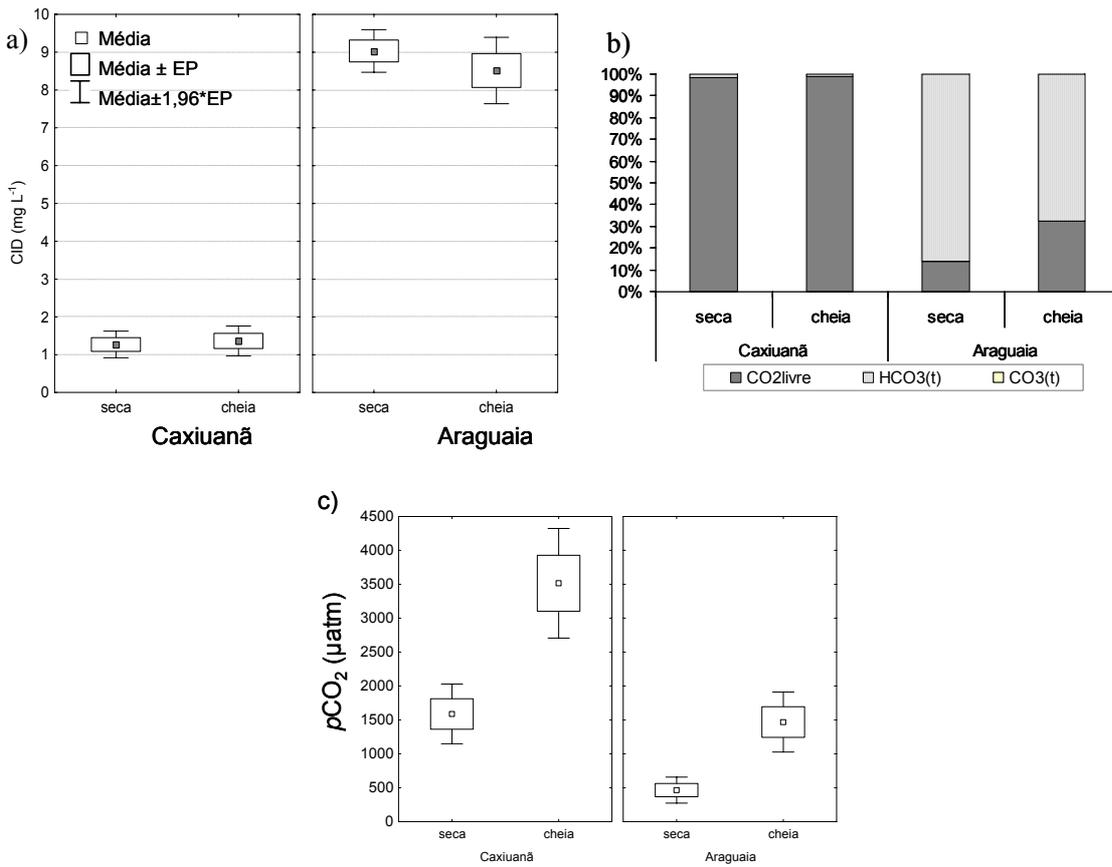


Figura 2.11 – Médias (□) e média ± erro padrão (▭) dos dados de: a) concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID), b) porcentagem das frações de CO₂ livre, HCO₃⁻ e CO₃²⁻, e c) pCO₂ para os períodos de seca e cheia dos rios Caxiuanã e Araguaia

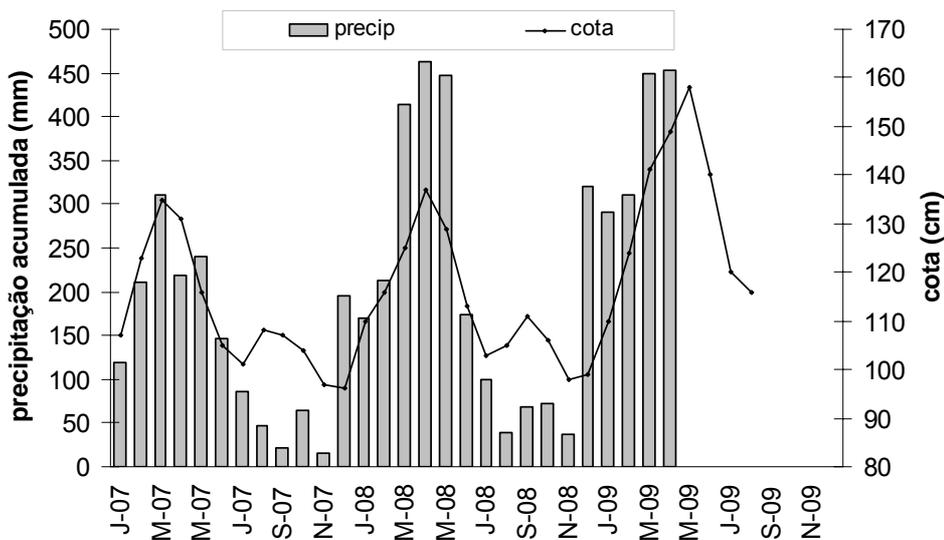


Figura 2.12 - Precipitação acumulada (estação pluviométrica 151001) e cota (estação fluviométrica 19980000) do rio Caxiuanã para o período de janeiro de 2007 a dezembro de 2009

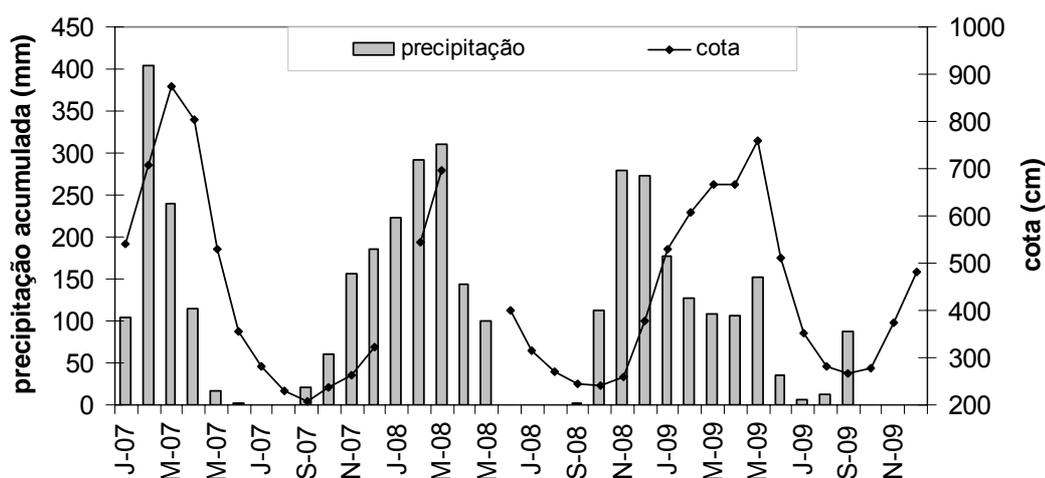


Figura 2.13 - Precipitação acumulada (estação pluviométrica 950002) e cota (estação fluviométrica 27320000) do rio Araguaia para o período de janeiro de 2007 a dezembro de 2009

A grande diferença entre os fluxos de CO_2 nos períodos de seca e cheia no rio Araguaia (Figura 2.5), com a inversão do sentido do fluxo (do ar para a água) no período seco, em consequência dos valores de $p\text{CO}_2$ abaixo do equilíbrio com a atmosfera, foi mais acentuada nos anos de 2007 e 2008, quando o período de seca foi mais pronunciado. No ano de 2009 quando, mesmo no período seco, ocorreram eventos de precipitação (Figura 2.12), somente no mês de outubro foi observado fluxo negativo (Figura 2.2). Durante o período de seca, este rio apresenta claras evidências de que a produção primária constitui um fator importante na distribuição final da $p\text{CO}_2$. Isto decorre do menor aporte de sedimentos em suspensão, que permite o aumento na penetração de luz e resulta em valores consideráveis, para ambientes lóticos, de biovolume de algas ($1,8\text{mm}^3 \text{L}^{-1}$), conforme observado por Nabout et al. (2006) que, por sua vez, promovem elevadas concentrações de oxigênio dissolvido, decorrentes da fotossíntese.

Estes dados indicam que os principais processos que determinam a variabilidade da $p\text{CO}_2$ e, em consequência, do fluxo de CO_2 no rio Araguaia são a produção primária no período seco, e no período de cheia, o aporte de água que percola o solo e chega enriquecida em CO_2 , nutrientes e matéria orgânica que atuam como fonte para os processos respiratórios dentro do canal. No rio Caxiuanã, a menor variabilidade sazonal está provavelmente relacionada ao fato de não ser observado um período de estiagem definido.

2.7 CONCLUSÃO

O ciclo sazonal de fluxo de CO_2 , com os maiores valores sendo observados no período de cheia, está diretamente relacionado ao ciclo sazonal da $p\text{CO}_2$ que, por sua vez, é paralela à hidrógrafa. Outros parâmetros como COD, pH e oxigênio dissolvido também apresentam padrões de sazonalidade diretamente relacionados à hidrógrafa.

Estes padrões ocorrem na maioria dos rios, independentemente das características biogeoquímicas de suas bacias de drenagem, indicando assim que a conexão dos ambientes terrestres e aquáticos pelas vias hidrológicas (carreando C nas formas, particulada, dissolvida e gasosa) desempenha provavelmente um papel mais importante do que antes imaginado na manutenção da supersaturação de CO_2 nos ambientes aquáticos.

Nos rios Araguaia e Teles Pires a produção primária parece ter uma contribuição significativa na diminuição da $p\text{CO}_2$ no período seco. Indicando que a fotossíntese, pelo menos nestes rios de águas claras (com maior penetração de luz e pH mais favoráveis ao desenvolvimento das algas) tenha uma contribuição maior do que antes observado. Uma vez que muitos rios da bacia Amazônica apresentam estas características, estes rios podem estar contribuindo, ao adentrar no canal principal do Amazonas, com uma fonte de C com uma rápida taxa de reposição e com valores de C-13 similares ao das plantas C3, dificultando assim a separação destas fontes.

REFERÊNCIAS

AMON, R.M.W.; BENNER, R. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 60, n. 10, p. 1783-1792, 1996.

BORMN, F.H.; LIKENS, G.E. The nutrient cycles of an ecosystem. **Scientific American**, New York, v. 223, p. 92-101, 1970.

BORMN, F.H.; LIKENS, G.E. Catastrophic disturbance and the steady state in northern hardwood forest. **American Scientist**, New Haven, v. 67, p. 660-669, 1979.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Atmospheric exchange of carbon in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 43, p. 647-656, 1998.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. **Marine and Freshwater Research**, Melbourne, v. 52, p. 101-110, 2001.

COLE, J.J.; PRAIRIE, Y.T.; CARACO, N.F.; McDOWELL, W.H.; TRANVIK, L.J.; STRIEGL, R.G.; DUARTE, C.M.; KORTELAJINEN, P.; DOWNING, J.A.; MIDDELBURG, J.J.; MELACK, J. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, New York, v. 10, p. 171-184, 2007.

DAVIDSON, E.A.; TRUMBORE, S.E. Gas diffusivity and production of CO₂ in deep soils of the eastern Amazon. **Tellus, Séries B – Chemical and Physical Meteorology**, Copenhagen, v. 47, p. 550-565, 1995.

DEGENS, E.T.; KEMPE, S.; WEI-BIN, G. Transport of carbon and minerals in major world rivers. Part. 4. Paris: ICSU, 1987. (SCOPE/UNEP Sonderbd. 64). Disponível em: <<http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope42/chapter09.html>>. Acesso em: 20 jan. 2010.

DEVOL, A.H.; FORSBERG, B.R.; RICHEY, J.E.; PIMENTEL, T.P. Seasonal-variation in chemical-distributions in the Amazon (Solimoes) River - a multiyear time-series. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 9, n. 3, p. 307-328, 1995.

FRANKGNOULLE, M.; ABRIL, G.; BORGES, A.; BOURGE, L.; CANON, C.; DELILLE, B.; LIBERT, E.; THÉATE, J.M. Carbon dioxide emission from European estuaries. **Science**, Washington, v. 282, p. 434-436, 1998.

HYNES, H. B. N. The stream and its valley. **Verhandlungen der Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie**, Berlin, v. 19, p. 1-15, 1975.

HOPE, D.; DAWSON, J.J.C.; CRESSER, M.S.; BILLET, M.F. A method for measuring free CO₂ in upland streamwater using headspace analysis. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 166, p. 1-14, 1995.

HOPE, D.; PALMER, S.M.; BILLET, M.F.; DAWSON, J.J.D. Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 46, n. 4, p. 847-857, 2001.

HOPE, D.; PALMER, S.M.; BILLET, M. F.; DAWSON, J.J.C. Variations in dissolved CO₂ and CH₄ in a first-order stream and catchment: an investigation of soil-stream linkagens. **Hydrological Process**, Glasgow, v. 18, n. 17, p. 3255-3275, 2004.

JOHNSON, M.S.; LEHMANN, J.; SELVA, E.C.; ABDO, M.; RIHA, S.J.; COUTO, E.G. Organic carbon fluxes within an streamwater exports from headwater catchments in the southern Amazon. **Hydrological Process**, Glasgow, v. 20, p. 2599-2614, 2006a.

JOHNSON, M.S.; LEHMANN, J.; COUTO, E.G.; NOVAES FILHO, S.; RIHA, S.J. DOC and DIC in flowpaths of Amazonian headwater catchments with hydrological contrasting soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 81, p. 45-57, 2006b.

JOHNSON, M.S.; LEHMANN, J.; RIHA, S.J.; KRUSCHE, A.V.; RICHEY, J.E.; OMETTO, J.P.H.B.; COUTO, E.G. CO₂ efflux from Amazonian headwaer streams represents a significant fate for deep soil respiration. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 35, p. 1-5, 2008.

LIEBMAN, B.; MARENGO, J.A. Interannual variability of the rainy season and rainfall in the Brazilian Amazon Basin. **Journal of Climate**, Boston, v. 14, n. 22, p. 4308-4318, 2001.

MAGIYAMA, A.C. **Comportamento de algumas variáveis limnológicas na região de Caxiuanã, Melgaço-PA.** 2008. 46 p. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental) - Universidade do Estado do Pará, Belém, 2008.

MAYORGA, E.; AUFDENKAMPE, A.K.; MASIELLO, C.A.; KRUSCHE, A.V.; HEDGES, J.I.; QUAY, P.D.; RICHEY, J.E.; BROWN, T.A. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. **Nature**, London, v. 436, p. 538-541, 2005.

RAYMOND, P.A.; BAUER, J.E.; COLE, J.J. Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 45, n. 8, p. 1707-1717, 2000.

RAYMOND, P.A.; CARACO, N.F.; COLE, J.J. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson Rivers. **Estuaries**, Solomons Island, v. 20, p. 381-390, 1997.

RASERA, M.F.F.L. **O papel das emissões de CO₂ para a atmosfera, em rios da bacia do Ji-Paraná (RO), no ciclo regional do carbono.** 2005. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

RICHEY, J.E.; MELACK, J.M.; AUFDENKAMPE, A.K.; BALLESTER, V.M.; HESS, L.L. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. **Nature**, London, v. 416, p. 617-620, 2002.

SILVA, C.D.F. **Biogeoquímica dos principais corpos hídricos da região do Parque Estadual do Cantão – TO**. 2007. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciências do ambiente) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2007.

SIOLI, H. General features of the limnology of Amazonia. **Verhandlungen der Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie**, Berlin, v. 15, p. 1053-1058, 1964.

STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Geochemistry of the Amazon. The Influence of geology and weathering environment on the dissolved load. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 88C, n. 14, p. 9671-9688, 1983.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry**: chemical equilibria and rates in natural waters. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1022 p.

TELLES, E.C.C. **Dinâmica do carbono no solo influenciada pela textura, drenagem, mineralogia e carvões em florestas primárias na região centro-oriental da Amazônia**. 2002. 114 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

WISSMAR, R.C.; RICHEY, J.E.; STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Plankton metabolism and carbon processes in the Amazon River, its tributaries, and floodplain waters, Peru-Brazil. **Ecology**, Brooklyn, v. 62, n. 6, p. 1622-1633, 1981.

3 VARIABILIDADE CIRCADIANA DO FLUXO DE CO₂

RESUMO

A variabilidade circadiana nas trocas de CO₂ na interface água-ar foi investigada em três diferentes sistemas aquáticos (um rio de grande porte, um rio de pequena ordem e um lago) da bacia Amazônica utilizando o método de câmara flutuante. Encontramos uma grande variação intra e inter sítios amostrais da $p\text{CO}_2$ e do fluxo CO₂. Os fluxos medidos nos rios Negro e Curuá foram significativamente maiores aos do lago do Piranha ($2,8 \pm 1,7$ e $2,5 \pm 1,5$ vs. $0,6 \pm 1,3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectivamente). No rio Negro, a variabilidade da $p\text{CO}_2$ se mostrou positivamente correlacionada com a descarga enquanto que o fluxo se correlacionou com a velocidade do vento. O lago do Piranha apresentou uma variabilidade muito maior na $p\text{CO}_2$ e no fluxo. Valores de $p\text{CO}_2$ menores do que o equilíbrio com a atmosfera e fluxos negativos (do ar para a água) foram encontrados durante períodos de estratificação. Durante períodos convectivos, a $p\text{CO}_2$ foi maior do que o esperado para o equilíbrio com a atmosfera e os fluxos foram positivos. Estes resultados indicam a importância dos movimentos convectivos nos fluxos de CO₂ na interface água-ar nestes ambientes estratificados e revelam que mudanças nas condições que afetam o fluxo de CO₂ são surpreendentemente dinâmicas e estocásticas. Fenômenos climáticos e variações ao longo do dia da $p\text{CO}_2$ e dos fluxos de CO₂ podem mudar drasticamente o balanço de CO₂ para um determinado corpo d'água e, extrapolações baseadas em dados coletados em curtos períodos devem ser cuidadosamente avaliadas quando utilizados em estudos de balanços de carbono.

ABSTRACT

Diel variations of water-air CO₂ exchange was investigated at three different aquatic systems (a large river, a stream and a floodplain lake) in the Amazon basin employing the chamber method. We found a large variation of *p*CO₂ and CO₂ fluxes inside and across these types of environments. Fluxes measured at Negro and Curuá rivers were significantly higher than those at Piranha lake (2.8±1.7 and 2.5±1.5 vs. 0.6±1.3 μmol m⁻² s⁻¹, respectively). At Negro river, variability in *p*CO₂ was correlated with discharge and fluxes with wind speed. Piranha lake showed a much wider range of *p*CO₂ and fluxes. Our results indicate the importance of penetrative convection in driving gas flux across the water-air interface. *p*CO₂ values lower than atmospheric equilibrium and negative fluxes (from the air to the water) were found during stratified periods. During convective periods *p*CO₂ was higher than atmospheric equilibrium and the flux was positive. Our data revealed that changes in conditions that affect CO₂ fluxes are surprisingly dynamic and stochastic. Weather phenomena and diel changes in *p*CO₂ and CO₂ fluxes can drastically change CO₂ budget for a given water body and extrapolations based on short term data should be carefully evaluated when assessing the carbon budget.

3.1 INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos tem-se demonstrado que o fluxo de dióxido de carbono (CO_2) de rios e lagos para a atmosfera desempenha um importante papel no ciclo regional e global de carbono (COLE; CARACO 2001; RAYMOND; COLE 2003; JONES et al., 2003; BORGES 2005; COLE et al., 2007; BATTIN et al., 2008; PRAIRIE 2008), sendo estimado em 0.75 a 1.65 PgC ano^{-1} (COLE et al., 2007). Richey et al. (2002) fizeram a primeira estimativa de evasão de CO_2 da bacia do rio Amazonas, 470 Tg C ano^{-1} , valor dez vezes maior do que a quantidade de carbono exportada pelo sistema fluvial para o oceano. Entretanto, de acordo com os autores, esta estimativa possui consideráveis incertezas devido a grande variabilidade espacial e temporal nos atributos de cada ambiente.

A bacia Amazônica possui ambientes aquáticos muito diferentes entre si. O canal principal e seus grandes tributários são acompanhados ao longo de seu médio e baixo curso por grandes áreas alagadas e por uma infinidade de pequenos rios. A variabilidade nas condições químicas nestes ambientes é impressionante devido às diferenças no controle geológico de carbono inorgânico dissolvido (CID), sedimento e nutrientes inorgânicos, aporte de matéria orgânica dissolvida terrestre (MOD) (STALLARD; EDMOND 1983; RICKEY et al., 1990) e metabolismo (WISSMAR et al., 1981; AMON; BENNER 1996). Além disso, ciclos diários de temperatura, fotossíntese e respiração forçam mudanças cíclicas químicas e físicas em parâmetros como pH, alcalinidade, concentração de O_2 and CO_2 dissolvidos. Portanto, o fluxo de CO_2 e demais parâmetros medidos podem apresentar grandes diferenças dependendo do horário do dia em que foram amostrados.

Devido a esta grande heterogeneidade espacial e temporal, extrapolações de fluxo de CO_2 de ambientes aquáticos para toda a bacia Amazônica apresentam grandes incertezas. Estas incertezas são devido à dificuldade de estimar precisamente a área superficial total destes diferentes ambientes e da grande variabilidade da taxas de fluxo de CO_2 . De acordo com Melack (2004), caracterizações mais precisas da área total e das mudanças temporais da superfície de grandes rios e áreas alagadas são agora possíveis devido à disponibilidade de dados ópticos e de microondas a partir de sensores colocados em aviões e naves espaciais e de algoritmos recentemente desenvolvidos para a análise destes dados. Assim, a maior dificuldade para estimar balanços de C mais precisos do sistema aquático da bacia Amazônica será identificar e entender os fatores geoquímicos, biológicos e físicos que controlam a variabilidade da $p\text{CO}_2$ e do fluxo de CO_2 nestes diferentes ambientes. Por isto, entender melhor os padrões e causas da variabilidade especial e temporal (circadiana e sazonal) é um

passo importante para quantificar com mais precisão o papel dos sistemas aquáticos no balanço de C da Amazônia.

Este estudo apresenta o primeiro conjunto de dados e análise da variabilidade circadiana no fluxo de CO₂ e na pCO₂ em três diferentes sistemas aquáticos da bacia Amazônica: Rio Negro, lago do Piranha e rio Curuá.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a variabilidade circadiana nos fluxos de CO₂ e na pCO₂ da água nos três diferentes sistemas aquáticos amostrados.
- Avaliar os principais parâmetros envolvidos na variabilidade circadiana em cada um destes ambientes.

3.3 HIPÓTESE

A variabilidade nas condições que influenciam a turbulência superficial entre os períodos noturno e diurno é tal que o balanço regional de carbono evadido das águas superficiais não pode ser calculado com base apenas em estimativas diurnas dos fluxos difusivos de CO₂

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Áreas de estudo

Foram realizadas campanhas intensivas (aproximadamente 10 dias em campo) no Rio Negro e Curuá e no lago do Piranha (Figura 3.1). Estas três áreas de estudo representam diferentes ambientes aquáticos, respectivamente um grande rio, um rio de pequena ordem e um lago que sofre inundação num período do ano. O Rio Negro é o maior tributário do lado esquerdo do rio Amazonas e é classificado como rio de água preta (SIOLI 1964). Suas águas são ácidas, extremamente pobres em nutrientes, rica em carbono orgânico dissolvido e substâncias húmicas (SCHMIDT 1972). A campanha foi realizada de 23 a 30 de Novembro de 2008, durante o início do período de cheia (Figura 3.2), próximo à cidade de Manaus (AM) (3°06' S, 60°07' O). Neste local o rio possui aproximadamente 8 km de largura.

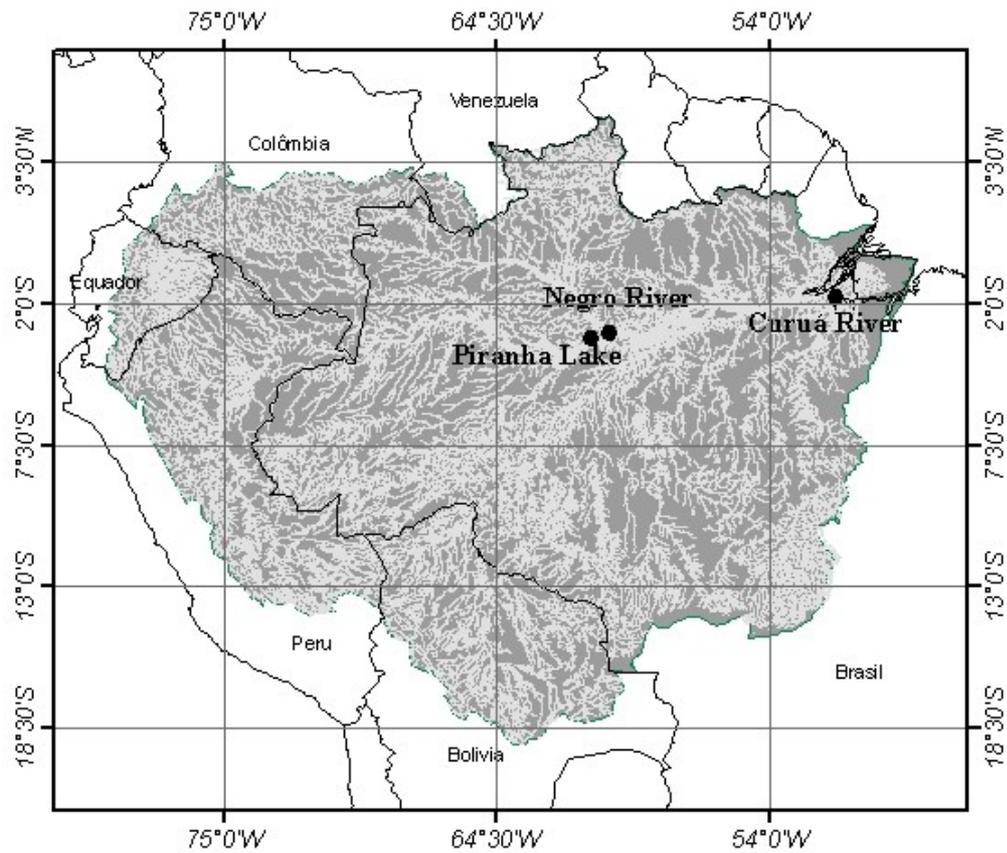


Figura 3.1 – Mapa da bacia Amazônica destacando as áreas de estudo

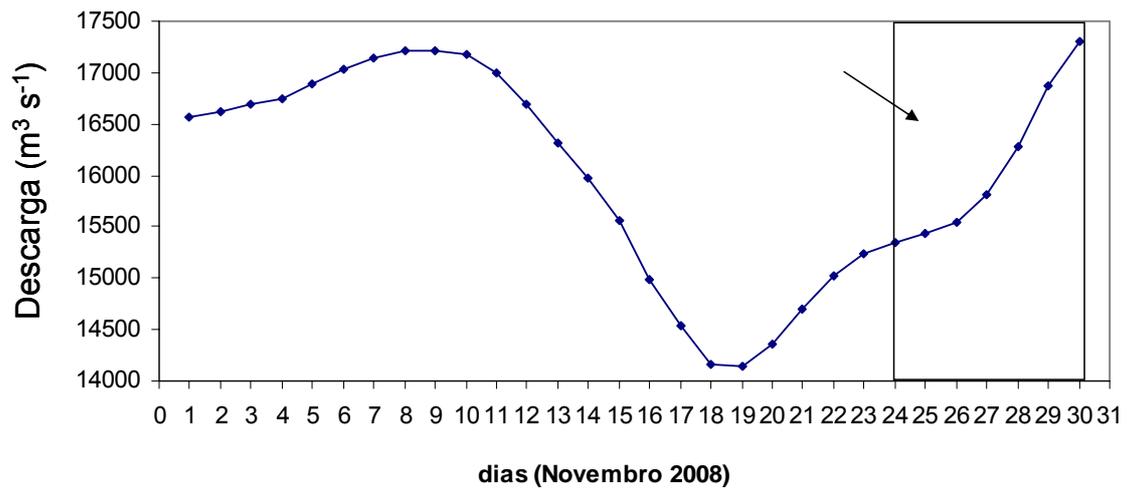


Figura 3.2 - Média da descarga diária de Novembro de 2008 da estação fluviométrica (14420000) no Rio Negro. O período em destaque corresponde ao período da campanha. Dados fornecidos pela Agência Nacional de Águas (ANA)

A campanha no rio Curuá foi realizada durante o Experimento Cobra-Pará (<http://www3.ufpa.br/cobra-para/objetivos.php>), em novembro de 2006. O rio Curuá é um rio pequeno, com aproximadamente 5 km de extensão e profundidades variando de 3 a 9 metros, localizado em Caxiuanã (PA) entre os paralelos 01° 38' e 01° 46' S, e entre os meridianos 51° 28' e 51° 26' O. Possui influência de maré, que aumentam e diminuem o nível da água duas vezes ao (HIDA et al., 1997). Este rio apresenta velocidade de corrente muito baixa devido a topografia plana e pela barragem natural pelo rio Caxiuanã, imprimindo assim características similares a ambientes lacustres. O clima na região de Caxiuanã é classificado como tropical úmido, com período de maior precipitação entre os meses de janeiro a julho. Segundo Costa et al. (2002), a baía de Caxiuanã e seus tributários possuem pouco material em suspensão, exceto pela presença de matéria orgânica algal. Como consequência, suas águas são claras e transparentes e podem ser classificados como rios de água preta por serem pobres em íons e terem pouco material em suspensão (FURCH, 1984).

O lago do Piranha localiza-se no lado norte do rio Solimões (3°19' S, 60°48' O), próximo a cidade de Manacapuru, que fica na margem esquerda do rio Solimões a aproximadamente 60 km, rio acima, da confluência com o Rio Negro (Figura 3.1). Este lago de várzea possui aproximadamente 10 km de extensão no sentido norte-sul e 9,5 km no sentido leste-oeste. É formado por águas pretas do rio Piranha e, durante o período de cheia, o rio Solimões invade o lago, contribuindo com águas ricas em nutrientes e mudando as características biogeoquímicas do lago. A campanha foi realizada em janeiro de 2009, período em que o lago começava a ser inundado pelas águas do rio Solimões. As medidas foram realizadas aproximadamente no meio do lago; a profundidade média nesta área era de 6 metros neste período.

3.4.2 Fluxo de CO₂

O fluxo de CO₂ na interface água-ar foi determinado utilizando a técnica de câmara flutuante (Figura 1.3.a). A câmara (área: 0,125 m², volume: 10,6 L) é conectada, via tubos impermeáveis ao CO₂, a um analisador de gás por infravermelho (LiCor-820). Uma mini bomba de ar promove a circulação do ar através da câmara e do analisador de gás, com um fluxo de aproximadamente 150 mL min⁻¹. Os dados foram gravados continuamente, em intervalos de 1 segundo, por aproximadamente 5 minutos. O fluxo foi calculado de acordo com a Eq. (1). Todas as medidas foram realizadas utilizando pequenos barcos deixados livre

para seguir com a corrente da água, visando assim garantir que a câmara não se moveria contra a superfície da água.

3.4.3 Pressão parcial de CO₂

No rio Curuá (primeira campanha) a $p\text{CO}_2$ foi medida utilizando a técnica de equilíbrio de fases (headspace), descrita no item 1.3.3.1 (p. 29), e as amostras foram analisados em um analisador de gás por infravermelho (LiCor-820) utilizando padrões certificados de 300 e 10000 μatm de CO₂ em nitrogênio (Scott Specialty Gases). Nas campanhas do Rio Negro e no lago do Piranha foi utilizado o equilibrador, descrito no item 1.3.3.2 (p. 30), para a determinação da $p\text{CO}_2$ da água.

3.4.4 Medidas auxiliares

A velocidade e direção do vento, temperatura da água (na superfície, 30 cm e fundo da coluna d'água), temperatura do ar, humidade relativa e pressão barométrica foram medidas em intervalos de 5 segundos e os dados armazenados como médias a cada 3 minutos pela microestação meteorológica HOBO.

A condutividade elétrica e o pH foram medidos utilizando os equipamentos VWR 2052 e Thermo Orion 290A, respectivamente. Para fazer o perfil de temperatura e de oxigênio dissolvido, em intervalos de 50 cm de profundidade, foi utilizado o equipamento YSI modelo 58. As concentrações de carbono inorgânico e orgânico dissolvidos (CID e COD, respectivamente) e de nitrogênio total dissolvido (NTD) foram analisadas em um analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPH.

A produtividade primária bruta (gross primary production - GPP) e a taxa respiratória foram determinadas pelas mudanças na concentração de oxigênio dissolvido durante incubações no claro e escuro, em períodos de 24 horas (WETZEL; LIKENS, 1991). Cinco replicatas iniciais e finais de cada frasco (claro e escuro) foram incubadas, em frascos de 60 mL de demanda biológica de oxigênio (DBO), a 30 cm e 1 metro de profundidade no local da amostragem (presos a bóias). As concentrações de oxigênio foram determinadas pelo método de titulação de Winkler (WETZEL; LIKENS, 1991). As taxas respiratórias ($\mu\text{mol L}^{-1}/\text{h}$) foram calculadas através da mudança na concentração de oxigênio nos frascos incubados no

escuro enquanto as taxas de GPP ($\mu\text{mol L}^{-1}/\text{h}$) foram estimadas pela diferença entre o valor médio do consumo de oxigênio nos frascos escuros e claros.

3.4.5 Análise dos dados

As variáveis foram primeiro testadas quanto a distribuição através do teste de Shapiro-Wilks e a normalidade rejeitada quando $p < 0.05$. Para os parâmetros analisados que não se ajustaram à distribuição normal, optou-se por utilizar testes não paramétricos para as análises. O teste de Kruskal-Wallis, seguido do teste de Mann-Whitney U foram utilizados para testar as diferenças nas variáveis F_{CO_2} e $p\text{CO}_2$ entre os diferentes ambientes estudados. As diferenças entre os períodos diurno e noturno para o F_{CO_2} , $p\text{CO}_2$ e demais parâmetros foram testadas utilizando o teste de Mann-Whitney U, somente para diferença entre a velocidade de vento foi utilizado o teste t, uma vez que este parâmetro apresentou distribuição normal. A matriz de correlação entre as variáveis F_{CO_2} , $p\text{CO}_2$ e velocidade do vento foi gerada utilizando a correlação de Spearman.

3.5 RESULTADOS

3.5.1 Magnitude e variação circadiana da $p\text{CO}_2$ e do fluxo de CO_2

Os resultados revelaram grandes variações na pressão parcial de CO_2 intra e inter-ambientes amostrados, com a $p\text{CO}_2$ variando de 200 a 1700 μatm no lago do Piranha, 1010 a 3000 μatm no Rio Negro e 1500 a 6200 μatm no rio Curuá. Os fluxos variaram de $-0,4$ a $4,0$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no lago do Piranha, de $0,4$ a $7,4$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no Rio Negro e de $0,6$ a $5,4$ $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no rio Curuá (Fig. 3.3). Os fluxos medidos nos rios Negro e Curuá foram significativamente maiores do que os medidos no lago do Piranha (2.8 ± 1.7 e 2.5 ± 1.5 vs. 0.6 ± 1.3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente).

Nos ambientes estudados, os fluxos e a $p\text{CO}_2$ também apresentaram diferentes padrões nas mudanças observadas nos ciclos diários. Durante o período analisado, os rios Negro e Curuá apresentaram grandes variações na $p\text{CO}_2$ (290% e 330%, respectivamente) com valores sempre acima do equilíbrio com a atmosfera, com fluxo de CO_2 da água para o ar. Apesar da grande variação observada nos fluxos medidos no Rio Negro (Figura 3.4), não se observou

diferenças significativas entre os períodos diurno e noturno. No rio Curuá observamos um aumento da ordem de uma magnitude nos fluxos de CO_2 do começo ao final da campanha, porém sem mudanças claras entre os períodos diurno e noturno (Figura 3.4, Tabela 3.1).

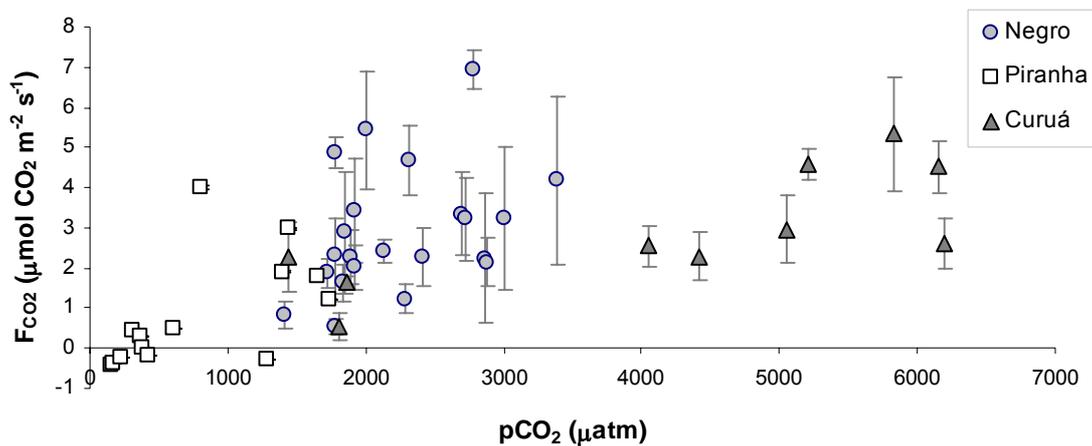


Figura 3.3 – Relações entre as médias de pressão parcial de CO_2 na água ($p\text{CO}_2$) e fluxo de CO_2 (F_{CO_2}) observados nos rios Negro, Curuá e lago do Piranha. As barras correspondem a 1 desvio padrão

O lago do Piranha apresentou uma variação muito maior nos valores de $p\text{CO}_2$ (aproximadamente 1000%); durante alguns períodos dos dias 15, 16, 17 e 20 a $p\text{CO}_2$ diminuiu para valores menores do que a concentração de equilíbrio com a atmosfera e os fluxos foram negativos (da água para o ar); nos outros dias da campanha a $p\text{CO}_2$ foi maior do que a concentração de equilíbrio com a atmosfera e o fluxo foi positivo (Figura 3.4, Tabela 3.1). As diferenças entre os períodos diurno e noturno no lago do Piranha foram analisadas somente para dois ciclos diários que correspondem aos dias 15-16 e 20-21 de janeiro; nos demais dias amostrados não pudemos medir o fluxo em intervalos representativos devido as condições climáticas (tempestades). Nestes dois ciclos diários analisados, os fluxos foram significativamente menores durante o dia (Tabela 3.1).

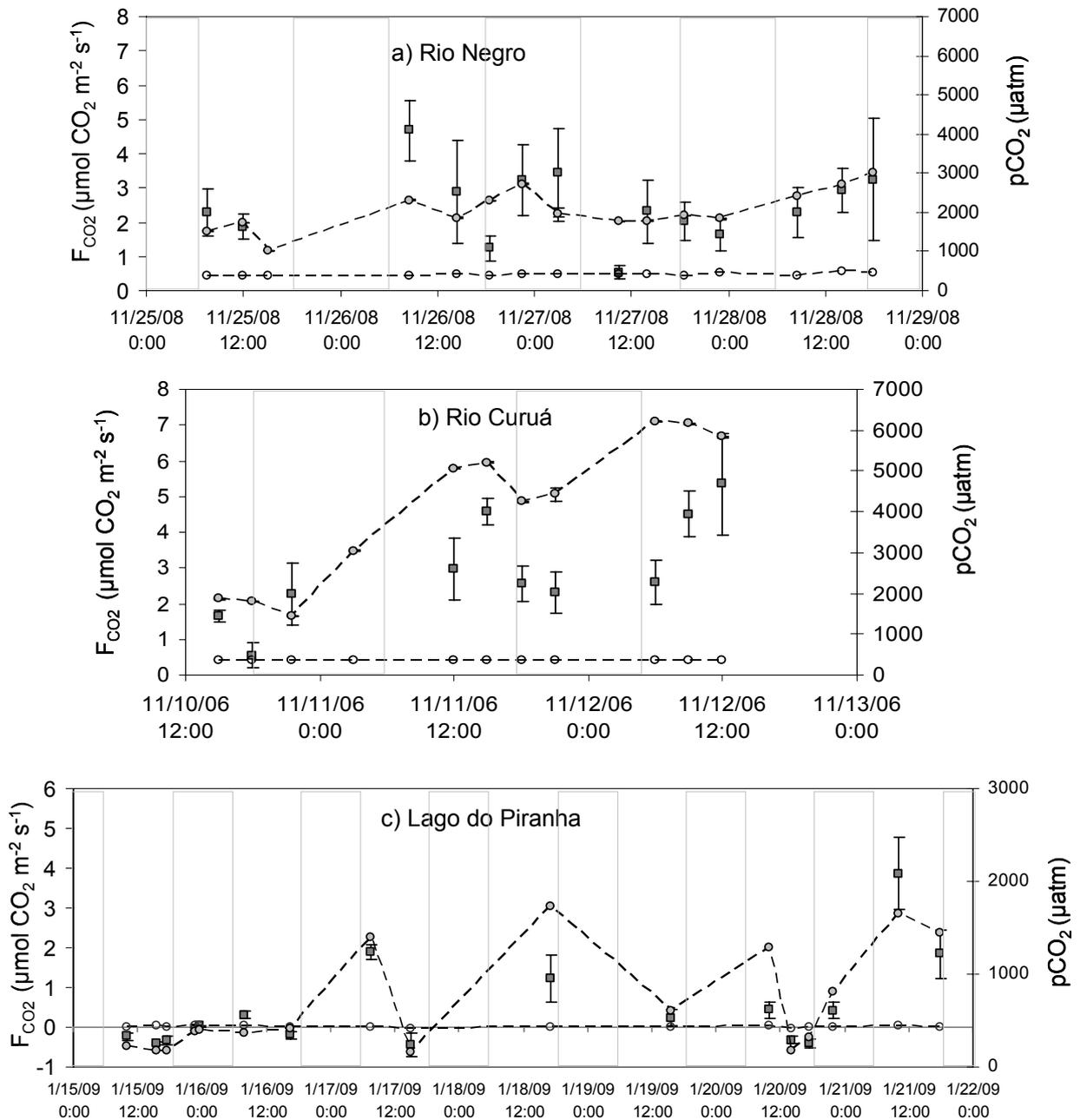


Figura 3.4 – Média do fluxo de CO₂ (quadrados escuros) e pCO_2 at na água (círculos cinza) e no ar (círculos claros) no: a) Rio Negro, b) rio Curuá e, c) lago do Piranha. As áreas sombreadas correspondem ao período noturno

Tabela 3.1. - Fluxos de CO₂ medidos com a câmara e pCO₂ da água

Local / dia ^δ	período	pCO ₂ [‡] (µatm)	F _{CO₂} [†] (µmol CO ₂ m ² s ⁻¹)	N [*]
Rio Negro				
25-26 nov/08	dia	1.410 ± 360	2,2 (1,1 a 3,1)	11
	noite	–	–	
26-27 nov/08	dia	2.080 ± 320	3,8 (1,2 a 5,9)	14
	noite	2.320 ± 380	2,7 (0,9 a 5,7)	18
27-28 nov/08	dia	1.780 ± 10	0,8 (0,4 a 3,4)	10
	noite	1.880 ± 60	1,6 (0,8 a 2,7)	17
28-29 nov/08	dia	2.420 ± 10	2,7 (0,7 a 5,0)	19
	noite	2.630 ± 210	2,7 (1,0 a 5,6)	11
29-30 nov/08	dia	2.460 ± 500	6,7 (4,5 a 7,4)	11
	noite	–	–	–
30 nov/08	dia	2.500 ± 520	2,3 (1,4 a 3,1)	15
Rio Curuá				
10-11 nov/06	dia	1.840 ± 40	1,4 (0,8 a 1,8)	9
	noite	2.240 ± 1130	0,7 (0,2 a 2,4)	10
11-12 nov/06	dia	4.840 ± 520	3,7 (1,8 a 4,9)	14
	noite	4.340 ± 120	2,5 (1,5 a 3,4)	12
12 nov/06	dia	6.060 ± 200	3,8 (0,8 a 6,6)	17
Lago do Piranha				
15-16 jan/09	dia	190 ± 30	-0,35 (-0,4 a -0,1)	11
	noite	390 ± 10	0,0 (-0,06 a 0,05)	4
16-17 jan/09	dia	390 ± 40	0,2 (-0,3 a 0,5)	16
	noite	–	–	–
17-18 jan/09	dia	780 ± 870	1,6 (-1,0 a 2,9)	15
	noite	–	–	–
18-19 jan/09	dia	1.730 ± 460	1,3 (0,4 a 2,3)	7
	noite	–	–	–
19-20 jan/09	dia	600 ± 180	0,2 (0,1 a 0,4)	6
	noite	–	–	–
20-21 jan/09	dia	590 ± 610	-0,3 (-0,6 a 0,9)	26
	noite	810 ± 180	0,5 (0,2 a 0,6)	8
21 jan/09	dia	1.540 ± 150	3,2 (1,2 a 5,1)	15

δ ciclo de 24 h, das 6:00 h as 6:00 h do dia seguinte

‡ media ± desvio padrão da pCO₂ da água

† mediana e (mínimo e máximo) do fluxo de CO₂

* numero de medidas de fluxo com a câmara

3.5.2 Variação dos parâmetros físicos e químicos

A Tabela 3.2 apresenta os valores de pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), oxigênio dissolvido ($\text{OD} - \text{mg L}^{-1}$), temperatura do ar e da superfície da água ($^{\circ}\text{C}$), velocidade do vento (m s^{-1}) e concentração de carbono orgânico e inorgânico dissolvido (mg L^{-1}) nos três ambientes amostrados. O Rio Negro não apresentou estratificação e não foram observadas grandes variações nestes parâmetros durante o período amostrado; somente a velocidade de vento apresentou diferenças significativas entre os períodos diurno e noturno ($t = 9.88$, $p < 0.01$, $gl = 2949$).

Tabela 3.2 – Mediana e variação dos parâmetros físico-químicos nas três áreas estudadas

		Rio Negro	Rio Curuá	Lago do Piranha
pH	dia	5,04 (4,72 – 5,09)	5,50 (5,35 – 5,58)	7,31 (6,52 – 9,07)
	noite	5,07 (5,04 – 5,08)	5,50 (5,12 – 5,62)	7,07 (6,85 – 7,32)
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	dia	10,4 (8,5 – 12,8)	13,6 (13,1 – 14,5)	55,1 (50,0 – 60,8)
	noite	10,3 (9,6 – 11,2)	13,7 (12,4 – 15,0)	54,6 (52,0 – 55,6)
O_2 (mg L^{-1})	dia	6,2 (5,8 – 6,8)	3,8 (2,9 – 4,6)	7,5 (5,9 – 10,9)
	noite	6,2 (5,9 – 6,5)	3,2 (2,9 – 5,1)	7,6 (7,3 – 7,7)
Temp. água ($^{\circ}\text{C}$)	dia	30,3 (29,1 – 36,4)	30,6 (30,1 – 32,1)	29,3 (28,4 – 35,7)
	noite	30,2 (29,0 – 32,2)	30,8 (30,1 – 32,1)	28,8 (28,5 – 30,2)
Temp. ar ($^{\circ}\text{C}$)	dia	27,6 (23,6 – 33,7)	26,4 (22,4 – 30,6)	26,7 (23,8 – 33,7)
	noite	26,6 (24,6 – 28,5)	25,2 (23,0 – 29,7)	25,3 (24,0 – 28,0)
Velocidade vento (m s^{-1})	dia	2,4 (0 – 10,8)	1,7 (0,5 – 9,7)	1,9 (0,0 – 9,7)
	noite	2,2 (0 – 5,2)	1,3 (0,7 – 3,7)	2,3 (0,0 – 7,7)
CID (mg L^{-1})		1,2 (0,6 – 1,7)	0,9	6,4 (3,9 – 8,4)
COD (mg L^{-1})		8,6 (8,5 – 9,2)	4,2 (4,1 – 4,2)	5,8 (5,4 – 6,4)
NTD (mg L^{-1})		0,3 (0,2 – 0,3)	0,3	0,4 (0,3 – 0,5)

Durante a campanha no rio Curuá observamos grandes variações na concentração de oxigênio dissolvido e na $p\text{CO}_2$ da água superficial. No primeiro dia de campanha o rio estava estratificado; a temperatura da água e o O_2 dissolvido diminuíram aproximadamente 2°C e 6 mg L^{-1} , respectivamente, da superfície para o fundo (9 metros) e a $p\text{CO}_2$ aumentou de 1700 para $7200 \mu\text{atm}$ (Figura 3.5.a). A estratificação gradualmente enfraqueceu e aprofundou durante o segundo e terceiro dias devido a mudanças nas condições climáticas, com

ocorrência de chuvas fortes, queda na temperatura do ar e velocidades de vento maiores. Como consequência da mistura de águas mais profundas, a $p\text{CO}_2$ superficial aumentou para 4300 ± 800 e $6000 \pm 200 \mu\text{atm}$ no segundo e terceiro dias, respectivamente (Figuras 3.5.b e 3.5.c). O pH mudou de 5,12 para 5,62 durante este período.

O lago do Piranha apresentou grandes variações no pH, temperatura e oxigênio dissolvido nas águas superficiais (Tabela 3.2). As maiores amplitudes diárias nestes parâmetros foram observadas nos dias 15 e 20 de janeiro; quando o lago apresentou um padrão claro de mudanças ao longo do dia e evidente estratificação (Figura 3.6). Nestes dias não choveu, havia pouca nebulosidade e a superfície da água estava calma, com pouca turbulência. No dia 15, de manhã o lago apresentava estratificação térmica com a termoclina até aproximadamente 1 metro de profundidade; durante a tarde a estratificação aprofundou para 2 m e o gradiente de temperatura entre as águas superficiais e profundas foi de $4,5 \text{ }^\circ\text{C}$. A estratificação térmica enfraqueceu e aprofundou durante a noite, se tornando praticamente isotérmico no início do dia seguinte (Figura 3.6.d). As profundidades da oxiclina foram bem próximas as da termoclina com a variação mais abrupta sendo observada até 2 metros de profundidade durante à tarde (Figura 3.6.c).

A concentração de oxigênio dissolvido e a $p\text{CO}_2$ das águas superficiais apresentaram uma grande variação e se mostraram inversamente relacionadas (Figura 3.6.b). A concentração de oxigênio dissolvido aumentou para níveis até 150% da saturação atmosférica local durante o dia e caiu para 90% da saturação à noite. As mudanças no pH foram de aproximadamente 1,9 (Figura 3.6.a). As concentrações de carbono inorgânico dissolvido apresentaram uma variação similar à variação observada na $p\text{CO}_2$, com o menor ($4,6 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$) e maior ($8,2 \pm 2,5 \text{ mg L}^{-1}$) valor sendo observados as 14:30 e 22:30 horas, respectivamente.

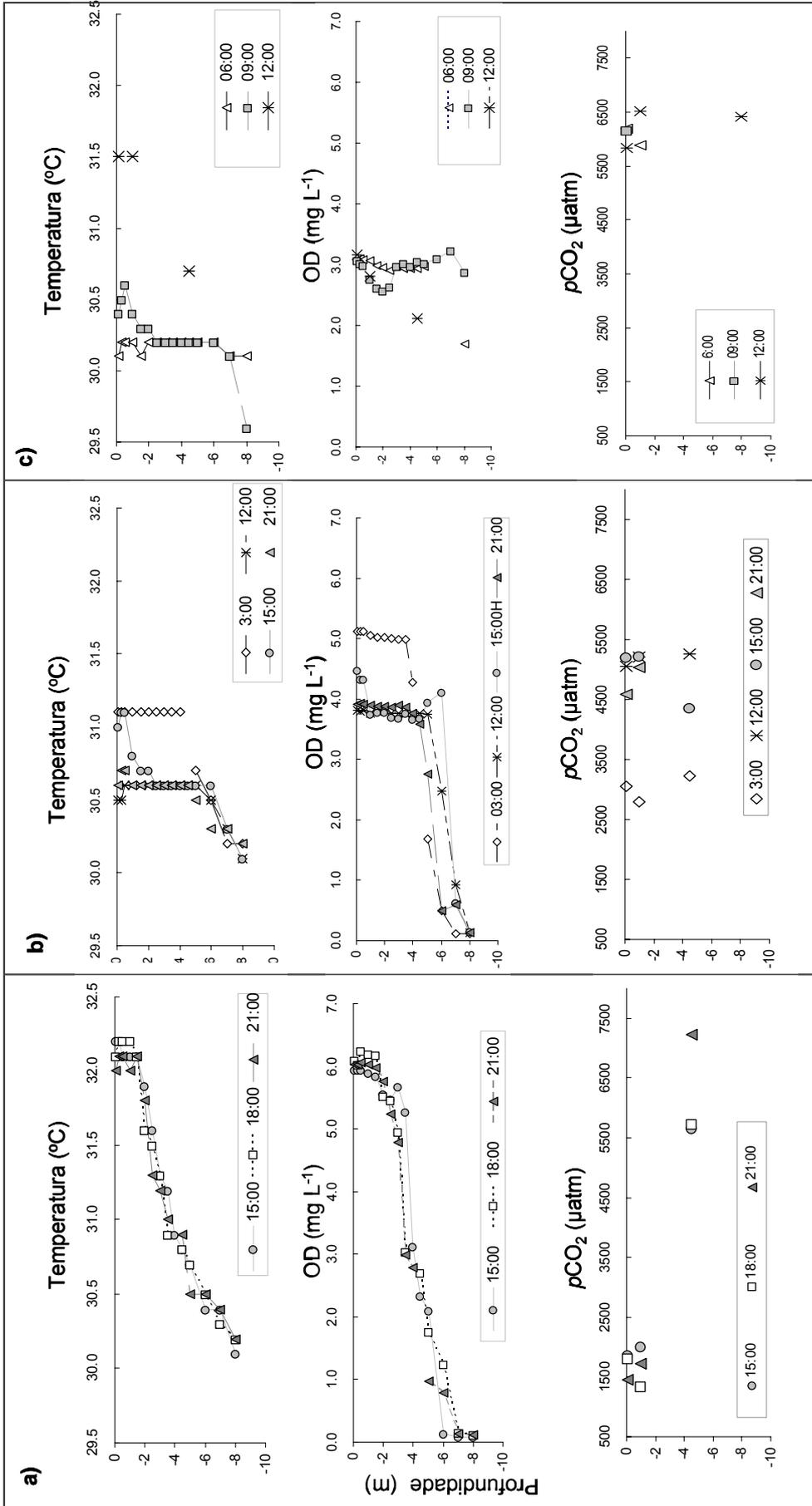


Figura 3.5 – Perfil de temperatura, oxigênio dissolvido e pCO₂ no rio Curuá: a) no dia 10 de novembro 10, b) dia 11 de novembro, e c) dia 12 de novembro de 2006.

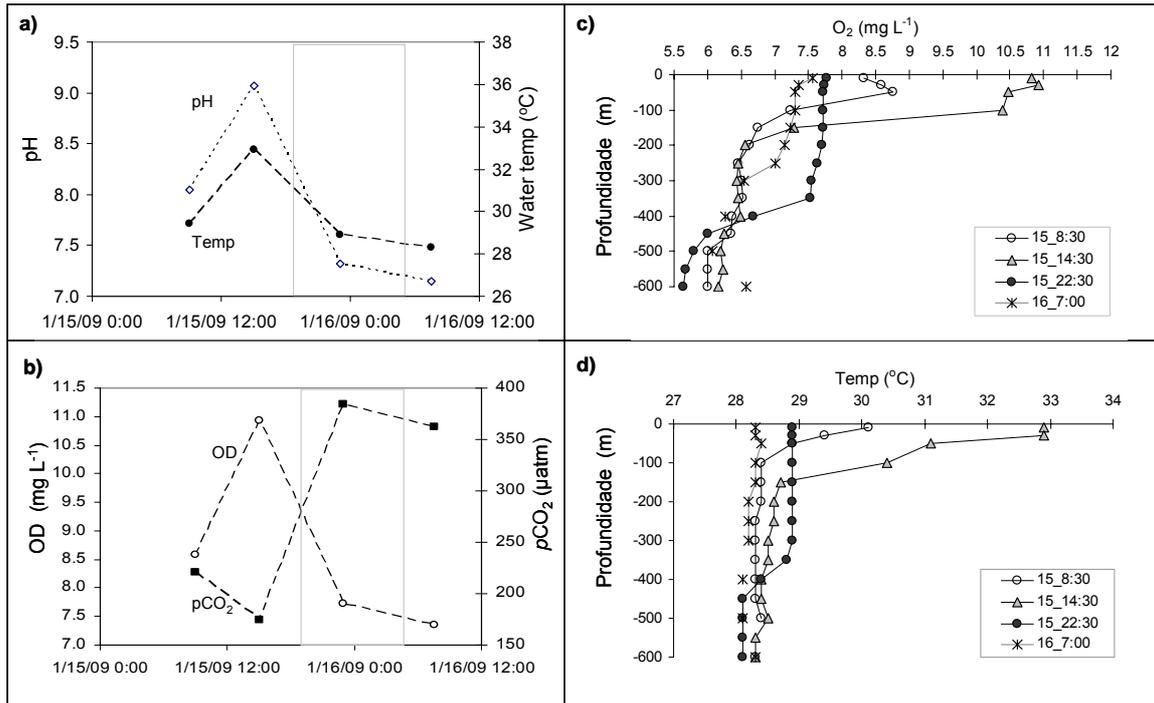


Figura 3.6 – Mudanças nos parâmetros físico-químicos observados no lago do Piranha nos dias 15 e 16 de novembro de 2006: a) pH e temperatura na água superficial, b) oxigênio dissolvido e $p\text{CO}_2$ na água superficial, c) perfil de oxigênio dissolvido na coluna d'água, d) perfil de temperatura na coluna d'água

Os três ambientes estudados não apresentaram uma grande variação nas taxas respiratórias, com o menor e maior valor sendo observados no lago do Piranha ($0,50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$) e no Rio Negro ($0,82 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$), respectivamente. Por outro lado, a GPP estimada variou de $0,43$ a $2,12 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$, com o menor e maior valor sendo observados no Rio Negro e lago do Piranha, respectivamente (Tabela 3.3). O coeficiente de variação máximo entre as replicas dos frascos claros e escuros foi de 5% e 7%, respectivamente.

Tabela 3.3 – Taxas respiratórias e GPP medidas nos rios Negro, Curuá e no lago do Piranha

	Profundidade (m)	Rio Negro	Rio Curuá	Lago do Piranha
Taxa respiratória ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$)	30	0,82	0,63	0,59
	100	0,89		1,06
GPP ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$)	30	0,43	0,51	2,12
	100	0,22		1,21

Para comparar os valores de GPP com dados da literatura, convertemos nossos dados de consumo de oxigênio para oxidação de carbono, para esta conversão foi utilizado o cociente fotossintético de 1,2 (WETZEL; LIKENS, 1990). Os valores de GPP transformados, para as incubações a 30 cm, foram de 4,3, 5,1 e 32,6 mg C m⁻³ s⁻¹ para o Rio Negro, rio Curuá e lago do Piranha, respectivamente. A GPP a 100 cm de profundidade no Rio Negro foi aproximadamente a metade do valor da GPP superficial (2,2 mg C m⁻³ s⁻¹), no lago do Piranha foi aproximadamente 4 vezes menor (7,6 mg C m⁻³ s⁻¹).

3.6 DISCUSSÃO

3.6.1 Variabilidade da $p\text{CO}_2$ e do fluxo de CO_2

A magnitude do fluxo de CO_2 na interface água-ar é influenciada por três categorias de fatores ambientais: 1) fatores que influenciam a solubilidade do CO_2 , 2) fatores que determinam a quantidade de CO_2 dissolvido e, 3) fatores que afetam a magnitude da velocidade de transferência gasosa. A variação máxima diária na temperatura das águas superficiais, um dos principais fatores que afetam a solubilidade do CO_2 , observadas no Rio Negro e no lago do Piranha, foi de aproximadamente 7°C (Tabela 3.2). Esta variabilidade é similar à variabilidade anual da temperatura do ar na bacia Amazônica (MARENGO, 2006).

Para simular o efeito desta variação de temperatura na solubilidade do CO_2 , calculamos qual seria o aumento da $p\text{CO}_2$ mudando a temperatura da água em 7°C nestes ambientes. O resultado mostrou um aumento de 10% a 20% na $p\text{CO}_2$. Esta variabilidade é muito menor do que a variabilidade observada ao longo do dia nestes ambientes (Tabela 3.1). Apesar desta variabilidade de temperatura da água superficial não afetar significativamente a solubilidade do CO_2 , as mudanças de temperatura ao longo do ciclo diário podem afetar o fluxo de CO_2 em águas estratificadas como o lago do Piranha e rio Curuá, devido a mistura convectiva, uma vez que nestes ambientes de pouca velocidade de corrente, a turbulência é controlada predominantemente pela velocidade do vento e pela convecção penetrativa. (WANNINKHOF, 1992; MacINTYRE et al., 2002). Crill et al. (1988) foram os primeiros a observar a importância do enfraquecimento do gradiente de temperatura na parte superior da coluna d'água para o fluxo de gases; no lago Calado (lago de várzea na região central da Amazônia), o fluxo difusivo de metano foi cinco vezes maior ao amanhecer e ao por do sol do

que ao meio dia. Engle e Melack (2000) demonstraram a importância do aprofundamento episódico da camada de mistura no aumento do fluxo do gás metano.

No lago do Piranha, em dias como 15 de janeiro, com poucas nuvens e baixa velocidade de vento ($1,1 \pm 0,7 \text{ m s}^{-1}$), o epilimnion estava estratificado e observamos uma diminuição na concentração de CO_2 e um aumento na concentração de OD durante o fotoperíodo (Figura 3.6.b). Isto ocorreu provavelmente devido a atividade fotossintética, como se pode deduzir da taxa de GPP (Tabela 3.3, discussão abaixo). Como consequência, o fluxo de CO_2 foi reduzido apresentando valores negativos durante o dia. À noite, quando a evaporação e a perda de calor sensível dominam o fluxo de calor na superfície, misturas convectivas ocorrem, a concentração de OD diminui e a $p\text{CO}_2$ aumenta (Figura 3.6.a) aumentando o fluxo de CO_2 (Figura 3.4).

Em dias com velocidades de vento moderadas como dia 21 de janeiro ($3,6 \pm 0,7 \text{ m s}^{-1}$), a coluna d'água não estava estratificada e a $p\text{CO}_2$ foi aproximadamente 4,5 vezes maior do que no dia anterior. Comparando a média de fluxo do período diurno, neste dia o fluxo foi quase uma ordem de magnitude maior do que o fluxo do dia anterior (Tabela 3.1). A principal causa destas grandes variações nos fluxos diários foi provavelmente as misturas turbulentas verticais e horizontais. A velocidade de corrente no epilimnion foi de 5 ± 2 e $14 \pm 1 \text{ cm s}^{-1}$ em 20 e 21 de janeiro, respectivamente.

Devido a sua morfologia o rio Curuá apresenta características similares a ambientes lacustres, como discutido acima. Magiyama (2008) observou estratificação neste rio em dois períodos distintos (janeiro e setembro de 2008), o rio apresentava-se estratificado para temperatura, OD, pH, condutividade elétrica e a zona eufótica representava cerca de 50 a 60% da profundidade. Durante nossa campanha observamos mudanças climáticas promovendo aprofundamento da estratificação e, como resultado da mistura com águas mais profundas, a $p\text{CO}_2$ e o fluxo de CO_2 aumentaram 300% e 160%, respectivamente (Figura 3.5). Portanto, ciclos de aquecimento e resfriamento da camada de mistura superior e a velocidade de vento influenciam significativamente o fluxo difusivo de CO_2 nestes ambientes.

As variações observadas na $p\text{CO}_2$ durante o período amostrado no Rio Negro não apresentaram correlação significativa com o pH, temperatura da água e oxigênio dissolvido indicando que outros fatores além dos processos internos ao canal estavam controlando as variações na $p\text{CO}_2$. Observamos correlação positiva entre a $p\text{CO}_2$ e a descarga ($r_s=0,88$; $p<0,05$), o que está de acordo com dados apresentados por Richey et al. (2002). Estes autores observaram aumento na $p\text{CO}_2$ durante o período de enchente para a maioria dos principais rios da bacia Amazônica. Entretanto, os fluxos de CO_2 medidos no Rio Negro não

apresentaram correlação significativa com a $p\text{CO}_2$ e a descarga, indicando que outro(s) fator(es) além da $p\text{CO}_2$ foram responsáveis pela grande variação observada nos fluxos de CO_2 .

Os principais fatores que controlam a magnitude do coeficiente de troca gasosa (k_{600}) em rios são a velocidade do vento, o atrito com o fundo do canal e a velocidade de corrente da água (MacINTYRE et al., 1995). Em ambientes lacustres o K_{600} sofre também influência da perda de calor da água na geração de turbulência e, por isto, as relações baseadas no modelo de renovação superficial parecem mais apropriadas para estes ambientes (MACINTYRE et al., 2002, CRILL et al., 1988, EUGSTER et al., 2003). Os dados de fluxo do Rio Negro apresentaram correlação significativa com a velocidade de vento ($r_s=0,58$, $p < 0,01$) (Figura 1.14, p. 39) com valores de coeficiente de troca gasosa (k_{600}) variando de 2,1 a 35,7 cm h^{-1} (a descrição dos cálculos de k_{600} se encontra no capítulo 4); estes valores estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura para k_{600} medidos em grandes rios (Tabela 4.3, cap. 4, p. 108).

3.6.2 Metabolismo

As taxas respiratórias medidas neste estudo (Tabela 3.3) são similares aos valores previamente reportados para a bacia Amazônica, variando de 0,03 a 5,5 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ (WISSMAR et al., 1981; RICHEY et al., 1990; DEVOL et al., 1995; AMON; BENNER 1996). Um estudo mais recente, realizado em vários rios das regiões central e sudoeste da bacia Amazônica, encontrou taxas respiratórias entre 0,03 and 1,8 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$, o que levou os autores a concluírem que estas taxas respiratórias não são suficientes para suportar os altos fluxos de CO_2 observados em alguns grandes rios da Amazônia, indicando assim que outros processos também devem atuar na produção das altas concentrações de CO_2 observadas nestas águas (ELLIS et al., submetido)⁴. Segundo Amon e Benner (1996), apesar do metabolismo microbiano dominar o consumo de COD na coluna d'água, nas águas superficiais a fotólise pode consumir mais COD do que os processos microbianos, principalmente nas áreas tropicais. Os autores reportaram taxas de produção de CO_2 pela fotólise no rio Amazonas variando de 0,2 a 1,3 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$.

⁴ ELLIS et al. An investigation of the factors controlling aquatic respiration and its evasion in rivers of the central and southwestern Amazon basin. **Limnology and Oceanography**, Grafton, 2010. Submetido.

Wissmar et al. (1981) mediu uma ampla gama de taxas de produção primária planctônica, encontrando valores variando de 0,7 a 20,1 mg C m⁻³ h⁻¹ no canal principal do rio Amazonas e em seus principais tributários, e valores variando de 8,7 a 82,7 mg C m⁻³ h⁻¹ em lagos de várzea. Os valores de GPP observados neste estudo estão dentro da faixa reportada para a Amazônia. Segundo estes autores, o baixo nível de nutrientes e penetração de luz encontrados nos rios de água preta fazem com que a produção planctônica nestes ambientes seja muito menor do que nos lagos de várzea.

Nos rios Negro e Curuá, a razão entre a taxa respiratória e a GPP (R:P) foi > 1 (Figura 3.7) e o OD não saturado, indicando que estes ambientes são heterotróficos. Apesar da fotossíntese vir sendo ignorada na maioria dos estudos biogeoquímicos realizados nos rios da Amazônia desde que Wissmar et al. (1981) relatou que, para valores integrados para a profundidade total da coluna d'água, a fotossíntese corresponderia a ~2% da taxa respiratória, Ellis et al. (submetido)⁵ observou baixas razões R:P e altos níveis de saturação de oxigênio em rios de médio porte da porção sudoeste da bacia Amazônica durante o período de seca, indicando que a fotossíntese pode ser uma importante fonte de carbono nestes rios.

Apesar da respiração diária na coluna d'água usualmente exceder a fotossíntese planctônica nas áreas alagadas da Amazônia (MELACK; FORSBERG 2001), no lago do Piranha, a GPP excedeu a taxa respiratória nas águas superficiais (R:P = 0.4) (Figura 3.7) promovendo condições de supersaturação de OD e valores de *p*CO₂ abaixo do equilíbrio com a atmosfera durante os períodos fotoativos (Figura 3.6.b). Estes resultados mostram que o processo fotossintético nas águas superficiais de lagos estratificados desempenha um papel importante nas variações ao longo do dia dos fluxos de CO₂ e confirmam a importância da realização de mais estudos sobre a variabilidade nos ciclos diários da *p*CO₂, fluxo de CO₂ e processos metabólicos nestes ambientes.

⁵ ELLIS et al. An investigation of the factors controlling aquatic respiration and its evasion in rivers of the central and southwestern Amazon basin. **Limnology and Oceanography**, Grafton, 2010. Submetido.

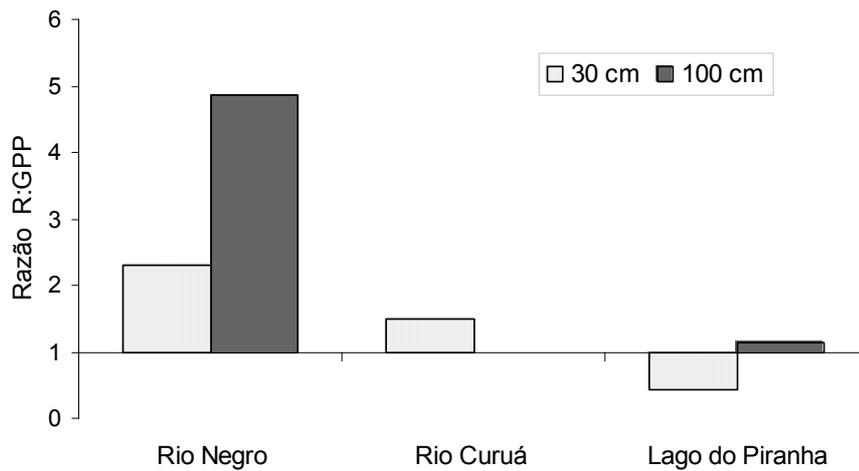


Figura 3.7 – Razão entre taxa respiratória (R) e produção primária bruta (GPP) medidas a 30 e 100 cm de profundidade durante campanhas realizados nos rios Negro, Curuá e lago do Piranha

3.7 CONCLUSÃO

A grande variabilidade, intra e inter-ambientes amostrados, encontrada na $p\text{CO}_2$ evidenciou a necessidade de estudos mais extensivos com objetivos de (1) caracterizar a variabilidade circadiana da $p\text{CO}_2$ e do fluxo de CO_2 em diferentes ambientes aquáticos da bacia Amazônica e (2) entender os processos que controlam estes parâmetros e, conseqüentemente, as suas variabilidades.

Os resultados sugerem ainda que os processos que controlam o fluxo de CO_2 são diferentes dependendo do tipo de sistema aquático (lótico vs. lêntico). A velocidade do vento tem uma grande influência em grandes rios como o Rio Negro enquanto que, em áreas alagáveis como o lago do Piranha, além da velocidade do vento, a mistura convectiva desempenha também um papel importante neste controle. Desta forma, modelos de troca gasosa dos sistemas aquáticos para a bacia Amazônica precisam levar em conta estas diferenças.

Este estudo demonstrou também que mudanças nas condições que afetam o fluxo de CO_2 são surpreendentemente dinâmicas e estocásticas. Fenômenos climáticos e as variações na $p\text{CO}_2$ e no fluxo de CO_2 podem mudar drasticamente o balanço de CO_2 de um determinado corpo d'água. Desta forma, extrapolações baseadas em curtos períodos de amostragem devem ser cuidadosamente avaliadas quando utilizadas em estudos de balanço de carbono.

REFERÊNCIAS

AMON, R.M.W.; BENNER R. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 60, n. 10, p. 1783-1792, 1996.

BATTIN, T.J.; KAPLAN, L.A.; FINDLAY, S.; HOPKINSON, C.S.; MARTI, E.; PACKMAN, A.I.; NEWBOLD, J.D.; SABATER, F. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. **Nature Geoscience**, London, v.1, p.95-100, 2008.

BORGES, A.V.; DELILLE, B.; SCHIETTECATTE, L.S.; GAZEAU, F.; ABRIL, G.; FRANKIGNOULLE, M. Gas transfer velocities of CO₂ in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames). **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 49, n. 5, p. 1630-1641, 2004.

BORGES, A.V. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the Coastal Ocean? **Estuaries**, Solomons Island, v. 28, p. 3-27, 2005.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. **Marine and Freshwater Research**, Melbourne, v. 52, p. 101-110, 2001.

COLE, J.J.; PRAIRIE, Y.T.; CARACO, N.F.; MCDOWELL, W.H.; TRANVIK, L.J.; STRIEGL, R.G.; DUARTE, C.M.; KORTELAJINEN, P.; DOWNING, J.A.; MIDDELBURG, J.J.; MELACK, J.M. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, New York, v. 10, p. 171-184, 2007.

COSTA, M.L.; KERN, D.C.; BEHLING, H.V.; BORGES, M.S. Geologia & Solos. In: LISBOA, P.L.B. (Org.). **Caxiuanã: populações tradicionais, meio físico e diversidade biológica**. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 2002. cap. 3, p. 179-205.

CRILL, P.M.; BARTLETT, K.B.; WILSON, J.O.; SEBACHER, D.I.; HARRISS, R.C. Tropospheric methane from an Amazonian floodplain lake. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 93, p. 1564-1570, 1988.

DEVOL, A.H.; QUAY, P.D.; RICHEY, J.E.; MARTINELLI, L.A. The role of gas exchange in the inorganic carbon, oxygen and 222 radon budgets of the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 32, p. 235-248, 1987.

DEVOL, A.H.; FORSBERG, B.R.; RICHEY, J.E.; PIMENTEL, T.P. Seasonal-variation in chemical-distributions in the Amazon (Solimoes) River - a multiyear time-series. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 9, n. 3, p. 307-328, 1995.

ENGLE, D.; MELACK, J.M. Methane emissions from an Amazon floodplain lake: Enhanced release during episodic mixing and during falling water. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 51, p. 71-90, 2000.

FRANKIGNOULLE, M. Field measurements of air-sea CO₂ exchange. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 33, p. 313-322, 1988.

FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A.; BIONDO, R. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. **Water Research**, New York, v. 35, n. 5, p. 1344-1347, 2001.

FURCH, K. Water chemistry of the Amazon, the distribution of chemical elements among freshwaters. In: SIOLI, H. (Ed.). **The Amazon - limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin**. Dordrecht: Kluwer, 1984.

GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; DORIA, G.P. Dimensional analysis of reaeration rate in streams. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 128, p. 12-18, 2002.

HIDA, N.; MAIA, J.G.; HIROAKA, M.; SHIMMI, O.; MIZUTANI, N. Notes on annual and daily water level changes at Breves and Caxiuana, amazon Estuary. In: LISBOA, P.L.B. (Org.). **Caxiuanã**. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 1997. cap. 3, p. 97-103.

JONES, J.B.; STANLEY, E.H.; MULHOLLAND, P.J. Long-term decline in carbon dioxide supersaturation in rivers across the contiguous United States. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 30, p. 1-4, 2003.

MACINTYRE, S.; WANNINKHOF, R.; CHANTON, J.P. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. In: MATSON, P.A.; HARRIS, R.C. (Ed.). **Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water**. Oxford: Blackwell Science, 1995. chap. 3, p. 53-97.

MACINTYRE, S.; EUGSTER, W.; KLING, G.W. The critical importance of buoyancy flux for gas flux across the air-water interface. In: DONELAN, M.A.; DRENNAN, W.M.; SALTZMAN, E.S.; WANNINKHOF, R. (Ed.). **Gas transfer at water surfaces**. Washington, DC: American Geophysical Union, 2002. p. 135-139.

MAGIYAMA, A.C. **Comportamento de algumas variáveis limnológicas na região de Caxiuanã, Melgaço-PA**. 2008. 46 p. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental) - Universidade do Estado do Pará, Belém, 2008.

MARENCO, J.A. **Mudanças climáticas globais e seus efeitos sobre a biodiversidade: caracterização do clima atual e definição das mudanças climáticas para o território brasileiro ao longo do século XXI**. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2006. (Série Biodiversidade, 26).

MELACK, J.M.; HESS, L.L. Remote sensing of wetlands on a global scale. **SIL News**, Liverpool, v. 42, p. 1-5, 2004.

MELACK, J.M.; FORSBERG, B. Biogeochemistry of Amazon floodplain lakes and associated wetlands. In: McCIAIN, M.E.; VICTORIA, R.L.; RICHEY J.E. (Ed.). **The biogeochemistry of the Amazon Basin and its role in a changing world**. Oxford: Oxford University Press, 2001 p. 235-276.

MELCHING, C.S.; FLORES, H.E. Reaeration equations derived from U.S. Geological Survey database. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 125, n. 5, p. 407-414, 1999.

PRAIRIE, Y.T. Carbocentric limnology: Looking back, looking forward. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, Ottawa, v. 65, p. 543-548, 2008.

RAYMOND, P.A.; COLE, J.J. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. **Science**, Washington, v. 301, p. 88-91, 2003.

RICHEY, J.E.; HEDGES, J.I.; DEVOL, A.H.; QUAY, P.D.; VICTORIA, R.; MARTINELLI, L.; FORSBERG, B.R. Biogeochemistry of carbon in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 35, p. 352-371, 1990.

RICHEY, J.E.; MELACK, J.M.; AUFDENKAMPE, A.K.; BALLESTER, V.M.; HESS, L.L. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmosphere CO₂. **Nature**, London, v. 416, p. 617-620, 2002.

SIOLI, H. **Amazônia**. Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais. Petrópolis: Editora Vozes, 1985.

SCHMIDT, G.W. Amounts of suspended solids and dissolved substances in the middle reaches of the Amazon over the course of one year (August, 1969-July, 1970). **Amazoniana**, Manaus, v. 3, p. 208-223, 1972.

STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Geochemistry of the Amazon 2. The Influence of Geology and Weathering Environment on the Dissolved-Load. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 88C, n. 14, p. 9671-9688, 1983.

WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 97, p. 7373-7382, 1992.

WETZEL, R.G.; LIKENS, G.E. Primary productivity of phytoplankton. In: SAUNDERS, W.B. (Ed.). **Limnological analysis**. 2. ed. New York: W. B. Saunders Company, 1990. p. 207-226.

WISSMAR, R.C.; RICHEY, J.E.; STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Plankton metabolism and carbon processes in the Amazon River, its tributaries, and floodplain waters, Peru-Brazil. **Ecology**, Brooklin, v. 62, n. 6, p. 1622-1633, 1981.

4 PARAMETRIZAÇÃO DO COEFICIENTE DE TROCA GASOSA (k_{600}) NOS RIOS NEGRO E JAVAÉS.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar os principais fatores físicos que afetam o coeficiente de troca gasosa (k_{600}) em dois rios da bacia Amazônica (Rio Negro e Javaés), e propor parametrizações para o k_{600} nestes ambientes. Para isto, calculamos o k_{600} a partir do fluxo de CO_2 , medido com câmara flutuante, e das medidas simultâneas da pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) da água e do ar. Os valores de k_{600} medidos no Rio Negro e Javaés estão dentro da faixa de valores descritos na literatura para grandes rios e estuários. Porém, não apresentaram concordância com as três parametrizações mais utilizadas na literatura para a estimativa de k_{600} nestes ambientes, indicando que a velocidade de corrente nestes rios tem uma influência significativa no controle do k_{600} . Os resultados mostraram diferentes condições de turbulência na calha principal do rio Javaés e nas áreas mais extensas e rasas ao longo do Rio Negro, com modelos significativos de estimativa de k_{600} com a velocidade do vento no rio Javaés e com a velocidade do vento e a relação entre velocidade da corrente e profundidade do canal $[(w/z)^{0.5}]$ no Rio Negro.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the main physical factors that affect the gas exchange coefficient (K_{600}) in two rivers of the Amazon basin (Rio Negro and Javaés), and propose relationships for K_{600} in these environments. For this, we calculated the K_{600} from the CO₂ flux, measured with floating chamber, and concomitant measurements of the partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$) at surface water and air. The K_{600} in Negro and Javaés rivers are within the range of values reported for large rivers and estuaries. However, they showed no correlation with the three published relationships commonly used for the estimation of K_{600} at these environments. Indicating that the water currents velocity in these rivers have a major influence in controlling the K_{600} . The results showed different turbulent conditions in the main channel of the Javaés and at shallower areas along the Negro river, with a significant linear relationship between K_{600} and wind speed at Javaés river and between K_{600} and wind speed and the relationship between current velocity and depth of the channel $[(w / z)^{0.5}]$ at the Negro river.

4.1 INTRODUÇÃO

A troca de CO₂ entre os sistemas aquáticos e a atmosfera é uma área de grande interesse por várias razões: 1) os sistemas aquáticos podem atuar como fonte ou sorvedouro em escala regional e global (QUAY et al., 1992; COLE et al., 1994; RICHEY et al., 2002), 2) a magnitude e a direção do fluxo de CO₂ fornecem importantes informações sobre o metabolismo do sistema (RAYMOND et al., 1997; BOEHME et al., 1998), e 3) ajudam a entender a ligação entre o sistema aquático e sua bacia de drenagem (JONES; MULHOLLAND, 1998; DEL GIOGIO et al., 1999; COLE; CARACO, 2001).

O Fluxo de CO₂ (F_{CO_2} , moles CO₂ m⁻² s⁻¹) na interface água-ar pode ser descrito pela equação:

$$F = k (C_w - \alpha C_a) \quad (3)$$

onde k é o coeficiente de troca gasosa (m s⁻¹ ou cm h⁻¹), α é o coeficiente de solubilidade do gás (mol m⁻³ atm⁻¹), C_w e C_a são as concentrações do gás (mol m⁻³) na água e na atmosfera, respectivamente (WANNINKHOF et al., 2009). k pode ser entendido como sendo a altura da coluna d'água que se equilibra com a atmosfera por unidade de tempo para um determinado gás a uma determinada temperatura. k é função de processos físicos na camada limite, principalmente a turbulência, da viscosidade cinética da água e do coeficiente de difusão molecular do gás, e para gases levemente solúveis como o CO₂, k é controlado pela turbulência na água (JAHNE; HAUBECHER, 1998). A quantificação da pCO_2 na água e no ar pode ser realizada por várias metodologias relativamente simples e precisas e a solubilidade do gás pode ser calculada com base na temperatura da água (WEISS, 1974). Entretanto, o coeficiente de troca gasosa é de difícil quantificação, e apesar de existirem várias metodologias para medir o k e equações para estimá-lo, este é sem dúvida o termo da equação que representa o maior desafio experimental.

O coeficiente de troca gasosa pode ser medido por várias técnicas diferentes, como técnicas micrometeorológicas, injeção de gás traçador, deficiência de ²²²Rn e câmara flutuante. Cada uma destas técnicas produz resultados com escalas de tempo e espaciais diferentes. A técnica micrometeorológica, como a covariância de vórtices turbulentos, e a técnica de câmara flutuante medem o k de forma indireta, ou seja, através do fluxo medido e da concentração do gás na água e no ar. A técnica mais utilizada para medir o k é a injeção de traçadores, como hexafluoreto de enxofre (SF₆) e propano, largamente empregada em

oceanos, lagos (WANNINKHOF, 1992; COLE; CARACO, 1998; HO et al., 2006), e rios pequenos (HALL; TANK, 2003). No rio Hudson (rio com baixa velocidade de corrente) estudos empregando o uso do traçador SF₆ foram realizados por Raymond et al. (1997) e Ho et al. (2002).

Em função do alto custo envolvido e das dificuldades intrínsecas do trabalho de campo em realizar medidas diretas de k , buscaram-se alternativas para a obtenção de k a partir de parâmetros mais facilmente mensuráveis. Em oceanos e lagos, onde a principal fonte de turbulência na camada superficial da água é o atrito do vento, várias parametrizações foram geradas para a estimativa de k_{600} ⁶ a partir da velocidade do vento (BROECKER; PENG, 1974; LISS; MERLIVAT, 1986; WANNINKHOF, 1992; COLE; CARACO, 1998).

Porém, estudos indicam que estas relações subestimam a troca gasosa em condições de baixa velocidade de vento (menor que 3 m s⁻¹) e superestimam a troca gasosa para altas velocidades de vento (OCAMPO-TORRES et al., 1994; WANNINKHOF; BLIVEN, 1991; CRUSIUS; WANNINKHOF, 2003). Estas parametrizações têm sido utilizadas há bastante tempo em estudos realizados em oceanos e lagos, apesar de muitos processos que afetam k não estarem diretamente relacionados à velocidade do vento (por exemplo, chuva, surfactantes, velocidade de corrente). Mais recentemente, estudos evidenciam a importância dos movimentos convectivos, gerados pelo fluxo de calor, na troca gasosa; esta metodologia (surface renewal model) inclui tanto a velocidade do vento como a dissipação de energia no cálculo de k (MACINTYRE et al., 2002; CRILL et al., 1988; EUGSTER et al., 2003). Parametrizações relacionando a velocidade do vento e a intensidade da chuva também têm sido propostas (HO et al., 2004; GUÉRIN et al., 2007).

Em rios pouco profundos, a velocidade da corrente e a fricção do fluxo da água com o fundo e topografia lateral do canal podem dominar os processos determinantes de turbulência. Assim, k_{600} foi também empiricamente modelado segundo características hidráulicas como profundidade do canal e velocidade da corrente (O'CONNOR; DOBBINS, 1958), revisado mais recentemente por Melching e Flores (1999) e Gualtieri et al. (2002). Desta forma, rios rasos e com velocidade de corrente alta geralmente apresentam valores de k_{600} maiores do que rios mais lentos. Porém, as incertezas ainda são muito grandes em relação às parametrizações para rios maiores e estuários, devido às poucas parametrizações realizadas nestes ambientes (CLARK et al., 1994; ELSINGER; MOORE, 1983). Além disto, a comparação de valores de k_{600} medidos em grandes rios e estuários geralmente não mostra boa concordância com os

⁶ K_{600} é o coeficiente de troca gasosa do CO₂ (k) normalizado para a temperatura de 20°C.

modelos de predição físicos, indicando que estas parametrizações são específicas para os ambientes em que foram realizadas (RAYMOND; COLE, 2001).

Até o momento, nenhum modelo de equação para cálculo do k_{600} para rios da Amazônia foi proposto e os únicos valores de k_{600} para estes rios foram medidos por Devol et al. (1987), utilizando as técnicas de câmara flutuante e ^{222}Rn . Desta forma, o objetivo deste estudo é avaliar os principais fatores que afetam o coeficiente de troca gasosa em dois rios com características distintas da bacia Amazônica, e propor parametrizações do k_{600} para estes ambientes.

4.2 OBJETIVOS

- Avaliar os principais parâmetros físicos envolvidos no coeficiente de troca gasosa (k_{600}) com base na comparação entre os valores medidos em dois rios de diferentes características (rios Javaés e Rio Negro).
- Parametrizar o coeficiente de troca gasosa, k_{600} , nestes dois ambientes.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Áreas de estudo

Para os cálculos do coeficiente de troca gasosa normalizado foram utilizados os dados de fluxo de CO_2 medidos com a câmara, e demais parâmetros, obtidos em duas campanhas intensivas realizadas nos Rios Negro (novembro de 2008) e Javaés (abril de 2009). A descrição da campanha realizada no Rio Negro está descrita nos itens 1.3.2.2 e 3.4.1 (p. 27 e 78, respectivamente). A campanha realizada no rio Javaés está descrita no item 1.3.2.2 (p. 28).

4.3.2 Cálculo do coeficiente de troca gasosa (k_{600})

O coeficiente de troca gasosa normalizado (k_{600}) foi calculado a partir dos dados de fluxo obtidos com a câmara flutuante (metodologia descrita no capítulo 1, p.23). O coeficiente de troca gasosa (k), para cada medida realizada com a câmara, foi calculado de acordo com a equação (MAcINTYRE et al., 1995):

$$K = (h/\alpha) \ln[(p\text{CO}_2_w - p\text{CO}_2_a)_i / (p\text{CO}_2_w - p\text{CO}_2_a)_f] (t_f - t_i)^{-1} \quad (4)$$

onde h é a altura da câmara (cm), α é o coeficiente de solubilidade de Ostwald (adimensional), t é o tempo (s), e as letras w , a , i , e f subscritas representam a água, o ar, o início e o final, respectivamente. O coeficiente de solubilidade de Ostwald pode ser calculado a partir da constante de solubilidade de Henry (K_H) em função da temperatura (WANNINKHOF et al., 2009).

Para poder comparar o coeficiente de troca gasosa entre os rios e com dados de literatura, os valores de k foram normalizados para temperatura de 20°C (k_{600}) de acordo com a equação:

$$k_{600} = k_T (600/S_{CT})^{-0,5} \quad (5)$$

onde k_T é o valor de k medido na temperatura (T) do rio, S_{CT} é o número de Schmidt para a temperatura T, e 600 é o número de Schmidt para o CO₂ a 20 °C (JAHNE et al., 1987). O número de Schmidt denota a taxa de transporte molecular dada matematicamente pela razão entre a viscosidade cinética da água (ν) e o coeficiente de difusão do gás (D). O valor do número de Schmidt para água doce é calculado em função da temperatura (em graus Celsius) (WANNINKHOF, 1992):

$$S_{CT} = 1911,1 - 118,11 T + 3,4527 T^2 - 0,04132 T^3 \quad (6)$$

4.3.3 Medidas de $p\text{CO}_2$

Para as medidas de $p\text{CO}_2$ da água foi utilizado o equilibrador descrito no ítem 1.3.3.2 (p. 30) e a $p\text{CO}_2$ do ar atmosférico foi medida com um analisador de gás por infra-vermelho (LiCor 840). As $p\text{CO}_2$ foram medidas a cada 15 segundos e os dados armazenados no datalogger (LI-1400, LiCor) em intervalos de 1 minuto.

4.3.4 Medidas auxiliares

Na campanha realizada no Rio Negro a velocidade do vento, umidade relativa do ar, pressão atmosférica e temperaturas do ar e da água foram medidas utilizando a estação micro-meteorológica HOBO. Os dados foram medidos em intervalos de 30 segundos e as médias armazenadas a cada três minutos. Na campanha do rio Javaés, a velocidade do vento e direção

do mesmo foram medidos pelo anemômetro WindSonic e os dados armazenados a cada minuto. Os dois equipamentos foram colocados a aproximadamente 2 metros de altura. A velocidade do vento foi normalizada para 10 metros de altura utilizando a equação (AMOROCHO; DeVRIES, 1980):

$$U_z = U_{10} [1 - C_{10}^{1/2} \kappa^{-1} \ln(10/z)] \quad (7)$$

onde C_{10} é o coeficiente de arraste na superfície para ventos a 10m (“surface drag coefficient, $1,3 \times 10^{-3}$; STAUFFER, 1980), κ é a constante de von Karman (0,41), e z é a altura das medidas da velocidade do vento.

A velocidade de corrente (cm s^{-1}) foi medida à profundidade de aproximadamente 30 cm utilizando o equipamento General Oceanics flow meter (modelo 2030).

4.3.4 Análise dos dados

Inicialmente foi avaliada a normalidade dos dados através do teste de Shapiro-Wilks. Os dados de temperatura da água, $p\text{CO}_2$ e velocidade de corrente do rio Javaés não apresentaram distribuição normal mesmo depois de transformados. Desta forma, optou-se por utilizar testes não paramétricos para as análises estatísticas.

As diferenças entre os rios Javaés e Negro, para todos os parâmetros, foram testadas com o teste de Mann-Whitney. Os modelos de dependência do coeficiente de troca gasosa normalizado (k_{600}) com os parâmetros físicos de velocidade do vento corrigido para a altura de 10 m (U_{10}) e a razão entre a velocidade da corrente e a profundidade do canal $[(w/z)^{0,5}]$ foram gerados utilizando regressão linear múltipla.

4.5 RESULTADOS

Os fluxos de CO_2 nos dois rios apresentaram uma grande variação dentro de uma faixa de valores similar (Figura 4.1), variando de 1,2 a $10,3 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no rio Javaés e de 0,4 a $7,4 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no Rio Negro (Tabela 4.1). No Rio Negro 70% dos dados se concentram na faixa de 0,4 a $3,0 \mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, enquanto que no rio Javaés a dispersão dos fluxos foi maior (Figura 4.1). Os fluxos no rio Javaés foram significativamente maiores do que os do Rio Negro (Tabela 4.1).

O coeficiente de troca gasosa normalizado, k_{600} , variou aproximadamente uma ordem de magnitude nos dois rios, de 1,6 a 14,9 cm h^{-1} no rio Javaés e de 2,1 a 35,7 cm h^{-1} no Rio Negro (Tabela 4.1, Figura 4.1), sendo significativamente maior, cerca de 120%, no Rio Negro.

Os valores da $p\text{CO}_2$ do ar variaram entre $410 \pm 30 \mu\text{atm}$ e $420 \pm 40 \mu\text{atm}$ nas campanhas dos rios Javaés e Negro, respectivamente. No Rio Negro a $p\text{CO}_2$ da água variou de 1400 a 3400 μatm , no rio Javaés a $p\text{CO}_2$ foi significativamente maior, com valores variando de 4800 a 5600 μatm , promovendo assim uma grande diferença na $p\text{CO}_2$ entre a água e o ar neste rio (Figura 4.1, Tabela 4.1).

A temperatura da água no Rio Negro foi significativamente maior do que no rio Javaés (Tabela 4.1, Figura 4.1), com valores variando de 29,1 a 35,6 $^{\circ}\text{C}$ e 25,3 a 28,6 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

A velocidade do vento projetada para 10 metros acima da superfície da água, U_{10} , variou de 0,1 a 5,9 m s^{-1} sobre o rio Javaés e de 0,2 a 7,8 m s^{-1} sobre o Rio Negro, com valores significativamente maiores na campanha do Rio Negro (Figura 4.1, Tabela 4.1).

A velocidade de corrente do rio Javaés foi cerca de uma ordem de magnitude maior do que a observada no rio Negro. Porém, a variabilidade neste último foi maior, com valores variando de 0,8 a 45,7 cm s^{-1} (Figura 4.1, Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Mediana (valores mínimos e máximos) dos parâmetros medidos nos rio Javaés e Negro e teste de Mann-Whitney. Os resultados significativos estão destacados

	Rio Javaés	Rio Negro	Mann-Whitney (U; p)
F_{CO_2} ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	3,1 (1,2 a 10,3)	2,4 (0,4 a 7,4)	3813; <0,01
$\Delta p\text{CO}_2$ (μatm)	5200 (4765 a 5445)	1700 (1010 a 3000)	0,0; <0,01
K_{600} (cm h^{-1})	4,4 (1,6 a 14,9)	11,2 (2,1 a 35,7)	2136; <0,01
U_{10} (m s^{-1})	1,0 (0,1 a 5,9)	2,6 (0,2 a 7,8)	912; <0,01
Velocidade corrente (cm s^{-1})	110 (80 a 120)	10,8 (0,8 a 45,7)	0,0; <0,01
Temp. água ($^{\circ}\text{C}$)	27,9 (25,3 a 28,6)	30,1 (29,1 a 35,6)	0,0; <0,01

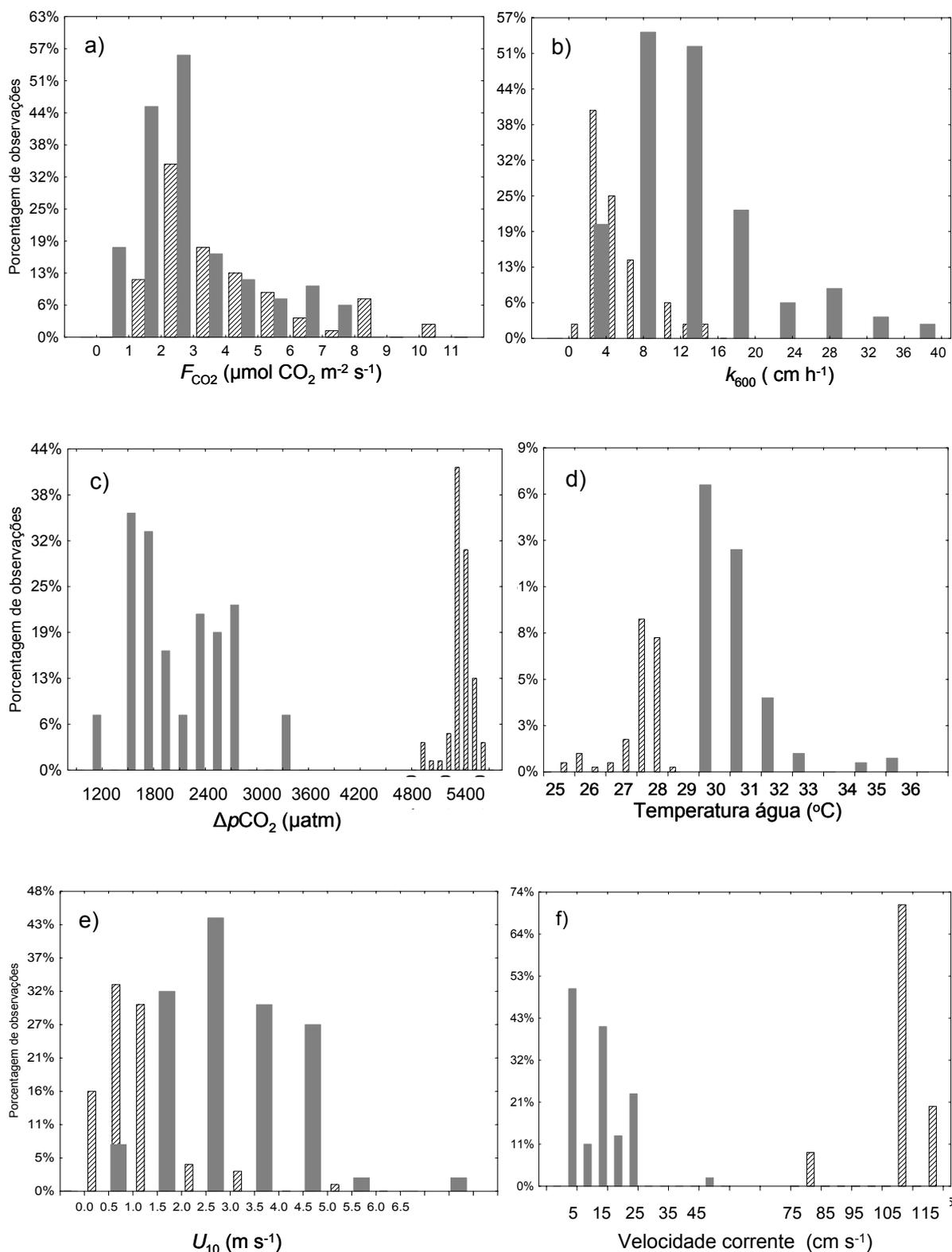


Figura 4.1 - Distribuição dos dados dos Rios Negro (barras escuras) e Javaés (barras rachuradas) para os parâmetros: a) fluxo de CO_2 , b) coeficiente de troca gasosa (k_{600}), c) diferença da $p\text{CO}_2$ entre a água e o ar ($\Delta p\text{CO}_2$), d) temperatura da água, e) velocidade do vento corrigida para 10 m de altura (U_{10}), e f) velocidade da corrente

A Figura 4.2 mostra os valores de k_{600} versus a velocidade do vento corrigida para a altura de 10 m (U_{10}) medidos nos rios Negro e Javaés, e também três parametrizações frequentemente utilizadas na literatura para a estimativa de k_{600} em rios e estuários. Para velocidades de vento abaixo de 6 m s^{-1} no rio Negro, e de 4 m s^{-1} no rio Javaés, os dados apresentam uma grande dispersão, não se ajustando a nenhuma das parametrizações analisadas. Para velocidades de vento maiores do que 6 m s^{-1} os dados do Rio Negro se aproximam da equação proposta por Raymond e Cole (2001). No rio Javaés os dados para velocidades de vento próximas a 6 m s^{-1} se ajustam as equações propostas por Carini et al. (1996) e Raymond e Cole (2001).

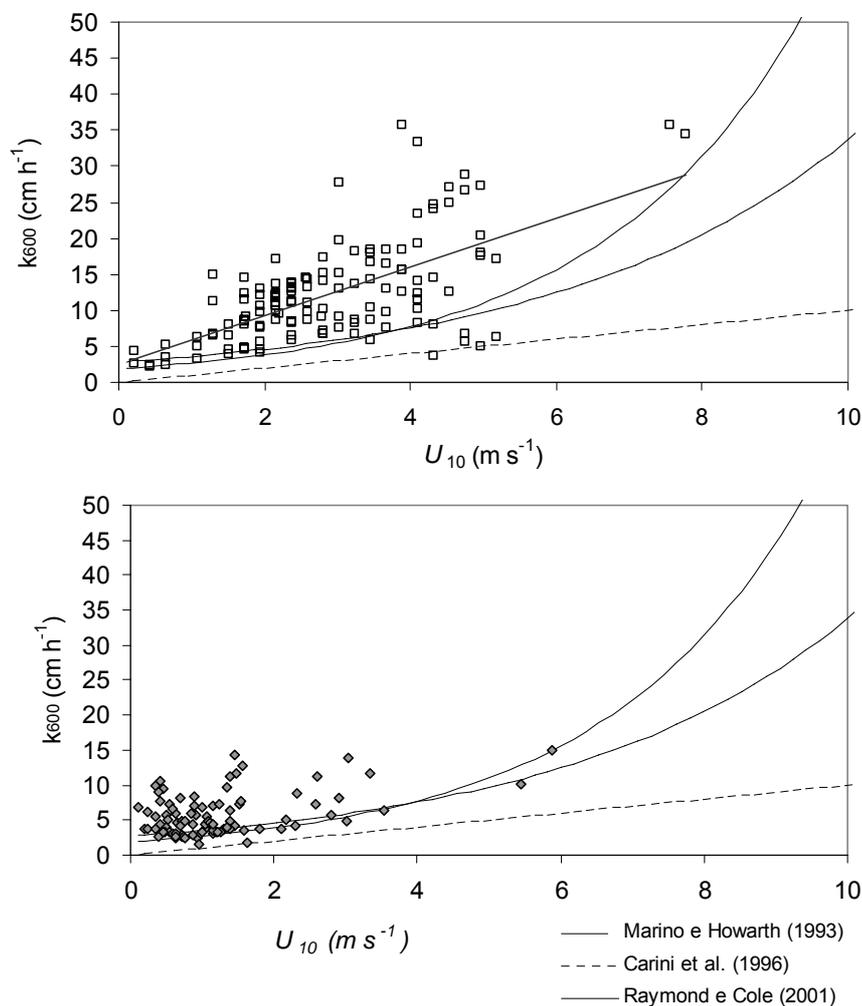


Figura 4.2 – Coeficiente de troca gasosa do CO_2 (k_{600} , cm h^{-1}) como função da velocidade do vento a 10 metros de altura para três modelos publicados e medidos nos rios: a) Negro, e b) Javaés. A equação proposta por Marino e Howarth (1993) ($k_{600} = 0,94 \exp [1,09 + 0,249 U_{10}]$) é baseada em medidas com câmara no Rio Hudson. A equação de Carini et al. (1996) ($k_{600} = 0,045 + 2,03 U_{10}$) baseia-se no uso do traçador SF_6 no rio Parker e a equação de Raymond e Cole (2001) ($k_{600} = 1,91 \exp [0,35 U_{10}]$) é baseada na compilação de valores de k_{600} publicados em vários rios e estuários utilizando diferentes metodologias

Uma prática comum em estudos do coeficiente de troca gasosa é a realização de médias de k_{600} em intervalos de velocidade de vento (bin-average) (COLE; CARACO, 1998; FAIRALL et al., 2000; MCGILLIS et al., 2001; BORGES et al., 2004). A Figura 4.4 apresenta os valores de k_{600} médios para os intervalos de velocidade de vento de 1 m s^{-1} .

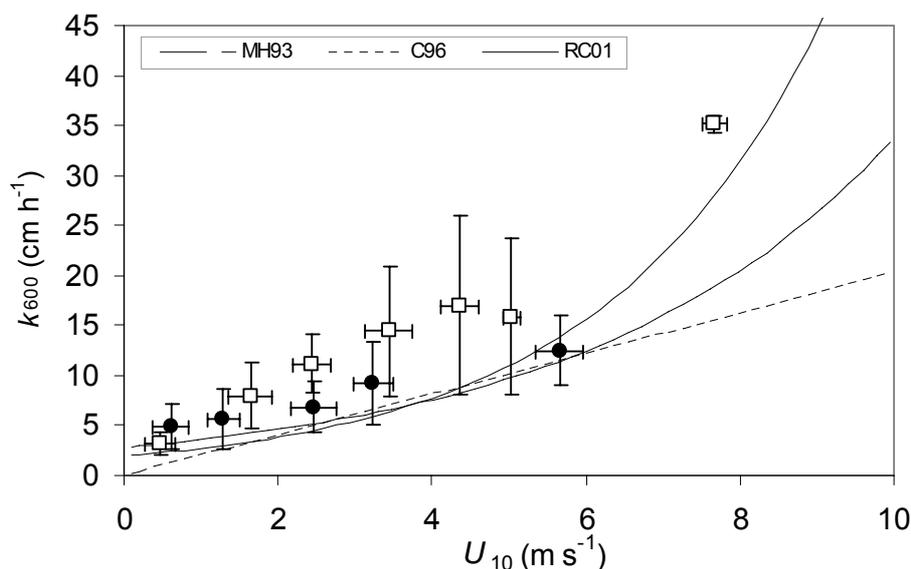


Figura 4.3 - Coeficiente de troca gasosa do CO_2 (k_{600} , cm h^{-1}) como função da velocidade do vento a 10 metros de altura medidos nos rios Negro (quadrados brancos) e Javaés (círculos preto) e para três equações propostas na literatura: MH93 (Marino e Howarth, 1993), C96 (Carini et al., 1996) e RC01 (Raymond e Cole, 2001). Os dados correspondem às médias de k_{600} para os intervalos de velocidade de vento a cada 1 m s^{-1} , as barras de erro correspondem a 1 desvio padrão

4.6 DISCUSSÃO

As medidas de coeficiente de troca gasosa realizadas a partir de medidas de fluxo com câmara têm recebido críticas, uma vez que, segundo alguns autores, a câmara bloquearia a ação do vento sobre a área amostrada (BROECKER; PENG, 1984; LISS; MERLIVAT, 1986; BELANGER; KORZUM, 1991). Porém, outros autores têm obtido resultados consistentes dentro de certas condições de amostragem. Kremer et al. (2003), obtiveram resultados semelhantes de k_{600} medidos com a câmara, com balanço de massa e com injeção de gás traçador quando a câmara se movia na mesma velocidade da água, ou seja, ao invés de ficar presa a um objeto estacionário. De acordo com estes autores, medidas precisas com a câmara

são obtidas em condições de vento menores do que 8 a 10 m s⁻¹ e condições de ondas moderadas.

As condições definidas por Kremer et al. (2003) foram satisfeitas durante nossas campanhas. As medidas com a câmara foram realizadas de pequenos barcos deixados a deriva para seguir com a corrente. A velocidade de vento, durante as medidas com a câmara, não excedeu 5 m s⁻¹ e raramente excedeu 2 m s⁻¹ nas medidas realizadas no rio Javaés. No Rio Negro, a velocidade de vento máxima observada durante as medidas foi de 6,7 m s⁻¹, sendo que 75% das medidas foram realizadas em condições de vento menores que 3,3 m s⁻¹.

Os valores do coeficiente de troca gasosa medidos nos rios Javaés e Negro estão dentro da faixa de valores descritos na literatura para estes ambientes, e dos valores medidos por Devol et al. (1987) no rio Amazonas e seus principais tributários (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Média ± desvio padrão (mínimo e máximo) de k_{600} da literatura para rios

Rio	Método	Fonte	K_{600} (cm h ⁻¹)
Rio Amazonas	câmara flutuante	Devol et al. (1987)	7,2 ± 3,0 (2,9 – 12,2)
Rio Amazonas	balanço de massa ²²² Rn	Devol et al. (1987)	30,6 ± 9,2 (16,2 – 40,1)
Rio Hudson	gás traçador - SF ₆	Clark et al. (1994)	4,8 ± 2,4 (1,5 – 9,0)
Rio Hudson	gás traçador - SF ₆	Ho et al. (2002)	6,5 ± 0,5
Rio Pee Dee	balanço de massa ²²² Rn	Elsinger e Moore (1983)	(8,8 – 17,1)
Rio Negro	câmara flutuante	<i>Este estudo</i>	12,6 ± 7,4 (2,1 – 35,7)
Rio Javaés			5,5 ± 3,1 (1,6 – 14,9)

A troca gasosa na interface ar-água em rios é controlada principalmente pelo vento e velocidade da corrente, e a influência de cada um destes fatores é determinada por vários fatores como: profundidade do canal (devido ao efeito do atrito da água com o leito do canal), declive do rio, descarga, influência de maré, etc. Nos rios Javaés e Negro, as diferenças significativas observadas na velocidade de transferência gasosa provavelmente refletem as diferenças nos processos físicos que determinam a turbulência superficial nestes dois ambientes.

Os valores de k_{600} observados nos rios Negro e Javaés apresentam uma grande dispersão (Figura 4.2); para uma mesma velocidade de vento, os valores chegam a ser até quatro vezes maiores o que o valor mínimo. As médias de k_{600} para os intervalos de velocidade de vento (Figura 4.3) mostram que na faixa de velocidade de vento até 1 m s⁻¹, os

valores de k_{600} são relativamente próximos e os dados do Rio Negro se ajustam melhor as parametrizações propostas por Marino e Howarth (1993) e Raymond e Cole (2001). A partir deste valor, os valores de k_{600} do Rio Negro apresentam valores maiores do que os propostos por estas parametrizações. Os valores de k_{600} do rio Javaés apresentam valores maiores, porém mais próximos a estas equações (Figura 4.2).

No Rio Negro, onde a dispersão dos dados de k_{600} foi maior, apesar da velocidade de corrente na superfície ser menor, esta apresentou uma grande variabilidade. No rio Javaés, onde a velocidade de corrente variou dentro de uma faixa estreita, a dispersão dos dados de k_{600} foram menores (Figura 4.2). Estes dados sugerem que a velocidade de corrente, juntamente com o atrito do vento, contribuiu na variabilidade da turbulência superficial e, conseqüente, no k_{600} . A Figura 4.5 apresenta os valores médios de k_{600} para os intervalos de velocidade de corrente de 3 cm s^{-1} , observa-se uma correlação significativa entre a velocidade da corrente e o k_{600} no Rio Negro ($r_s = 0,83$, $p < 0,05$), enquanto que no rio Javaés não se observa esta correlação.

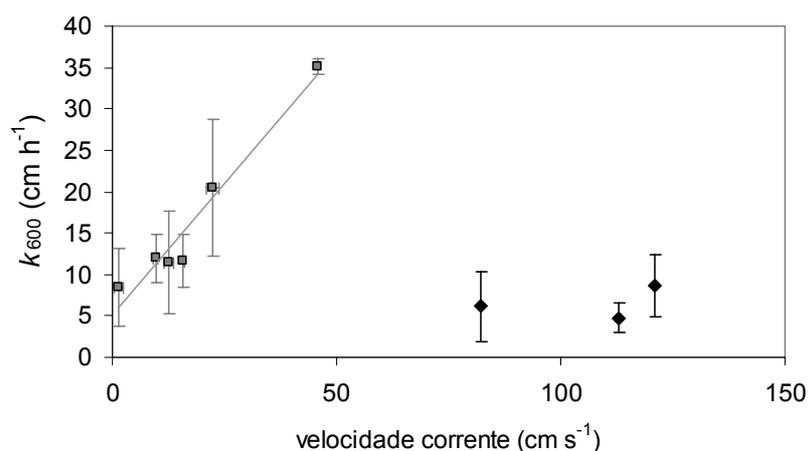


Figura 4.4 – Coeficiente de troca gasosa do CO_2 (k_{600}) como função da velocidade da corrente para os dados do Rio Negro (quadrados cinza) e rio Javaés (losangos pretos). Os dados correspondem as médias de k_{600} para os intervalos de velocidade de vento a cada 1 m s^{-1} , as barras de erro correspondem a 1 desvio padrão

No Rio Negro os valores mais baixos de velocidade da corrente e a grande variabilidade observada provavelmente se devem ao local de amostragem (Figura 1.4, p.28). As medidas foram realizadas numa área mais distante da calha principal do rio, com profundidades variando de 3 a 5 metros, enquanto que, no rio Javaés, as medidas foram realizadas na calha principal do rio e as variabilidades na velocidade da corrente se deveram, principalmente, as diferenças na morfologia do canal ao longo do percurso amostrado. As

velocidades de corrente medidas no rio Javaés são similares aos valores medidos por Devol et al. (1987) no canal principal do Amazonas e em grandes tributários, com valores variando de 100 a 300 cm s^{-1} .

Desta forma, formulamos parametrizações para o Rio Negro levando em consideração, além da velocidade do vento, a contribuição da velocidade da corrente (w) e da profundidade do canal (z) (Tabela 4.3). Estes parâmetros vem sendo utilizados para rios pequenos e estuários, freqüentemente combinados num único termo $[(w/z)^{0,5}]$ (BORGES et al., 2004). No rio Javaés, apesar da velocidade da corrente contribuir para a turbulência superficial, os valores mais constantes desta fazem com que seja difícil separar as influências das velocidades do vento e da corrente. Assim, ao fazer a relação com a velocidade do vento estamos também incorporando a contribuição da velocidade da corrente.

Tabela 4.3 – Funções de regressão entre o coeficiente de troca gasosa (k_{600} , cm h^{-1}) e a velocidade do vento a 10 m (U_{10}) no rio Javaés, e velocidade do vento a 10 m (U_{10}) e a relação entre velocidade da corrente e profundidade do canal $[(w/z)^{0,5}]$ no Rio Negro

	Modelo	R^2	F	p	n
Javaés	$K_{600} = 4,0(\pm 0,4) + 1,4(\pm 0,3)U_{10}$	0,21	24.265	0,009	92
Rio Negro	$K_{600} = 2,4(\pm 1,1) + 3,4(\pm 0,3)U_{10}$	0,41	90.849	<0,001	130
	$K_{600} = 0,6(\pm 1,1) + 2,4(\pm 0,4)U_{10} + 2,8(\pm 0,6)(w/z)^{0,5}$	0,50	64.100	<0,001	128

Os modelos de regressão linear entre o k_{600} e a velocidade de vento (U_{10}) foram significativos para os dois rios (Tabela 4.3). No Rio Negro, a incorporação da relação entre a velocidade da corrente e a profundidade do canal no modelo de estimativa do k_{600} apresentou melhores resultados do que o modelo levando em consideração somente a velocidade do vento. Confirmando, portanto, que a velocidade da corrente contribui significativamente no k_{600} neste ambiente. Apesar de várias funções de parametrizações serem utilizadas na literatura (linear: LISS; MERLIVAT, 1986; CARINI et al., 1996; exponencial: MARINO; HOWARTH, 1993; RAYMOND; COLE, 2001; potência: WANNINKHOFF, 1992), o modelo linear para os rios aqui analisados é a melhor aproximação devido à grande dispersão dos dados. Além disso, em experimentos realizados em túneis de vento, k tem se mostrado linear em condições de vento entre 2 e 13 m s^{-1} (BROECKER; SIEMS, 1984), condições estas observadas durante nossas medidas.

4.7 CONCLUSÃO

A comparação dos coeficientes de troca gasosa medidos nos rios Javaés e Negro com as três equações mais utilizadas na literatura para estudos de k_{600} e fluxo de C em rios e estuários, mostrou que estas não representam as condições amostradas nestes rios, promovendo assim valores menores de k_{600} e, conseqüentemente, se utilizadas para estudos de balanço de C neste sistema aquático, levariam a uma sub-estimativa dos fluxos de CO_2 .

A análise das principais forçantes físicas da turbulência superficial, velocidade do vento e velocidade da corrente, demonstrou que:

- em condições semelhantes às observadas na parte amostrada do Rio Negro, grandes áreas mais rasas ao longo da calha principal do rio, a parametrização utilizando tanto a velocidade do vento como a relação entre a velocidade da corrente e a profundidade do canal representam melhor as relações da turbulência superficial no coeficiente de troca gasosa.

- no rio Javaés, onde as medidas foram realizadas na calha principal do rio, apesar da velocidade da corrente contribuir na turbulência superficial, o fato desta não apresentar grande variabilidade não permitiu distinguir sua influência no k . Desta forma, a parametrização formulada a partir das relações com a velocidade do vento incorpora também a influência da velocidade da corrente.

Estes resultados mostram diferentes condições de turbulência na calha principal do rio e nas áreas mais extensas e rasas ao longo da mesma, reforçando, portanto a necessidade de estudos futuros de K_{600} em rios da Amazônia, com diferentes condições de velocidade de corrente, para podermos modelar o k de forma mais precisa, possibilitando assim a geração de modelos mais precisos para o balanço de C nestes sistemas.

REFERÊNCIAS

AMOROCHO, J.; DeVRIES, J.J. A new evaluation of the wind stress coefficient over water surfaces. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 85, p. 433-442, 1980.

BELANGER, T.V.; KORZUN, E.A. Critique of floating-dome technique for estimating reaeration rate. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 117, p. 144-150, 1991.

BOEHME, S.E.; SABINE, C.L.; REIMERS, C.E. CO₂ fluxes from a coastal transect: a time-series approach. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v.63, p. 49-67, 1998.

BORGES, A.V.; DELILLE, B.; SCIETTECATTE, L.S.; GAZEAU, F.; ABRIL, G.; FRANKGNOULLE, M. Gas transfer velocities of CO₂ in three European estuaries (Randers Fjord, Scheld, and Thames). **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 49, p. 1630-1641, 2004.

BROECKER, W. S.; PENG, T. H. Gas exchange rates between air and sea. **Tellus**, Copenhagen, v. 26, p. 21-35, 1974.

BROECKER, H.C.; SIEMS, W. The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher wind speeds: Experiments in wind-wave facility in Hamburg. In: BRUTSAERT, W.; JIRKA, G.H. (Ed.). **Gas transfer at water surfaces**. Dordrecht: Reidel Publications, 1984. p. 229-238.

CLARK, J.F.; WANNINKHOF, R.; SCHLOSSER, P.; SIMPSON, H.J. Gas exchange rates in the tidal Hudson River using a dual tracer technique. **Tellus B**, Copenhagen, v. 46, p. 264-285, 1994.

COLE, J.J.; CARACO, N.F.; KLING, G.W.; KRATZ, T.K. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. **Science**, Washington, v. 265, p. 1568-1570, 1994.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Atmospheric exchange of carbon in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 43, p. 647-656, 1998.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. **Marine and Freshwater Research**, Melbourne, v. 52, p. 101-110, 2001.

CRILL, P.M.; BARTLETT, K.B.; WILSON, J.O.; SEBACHER, D.I.; HARRISS, R.C. Tropospheric methane from an Amazonian floodplain lake. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 93, p. 1564-1570, 1988.

CRUSIUS, J.; WANNINKHOF, R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. **Limnology and Oceanographic**, Grafton, v. 48, n. 3, p. 1010-1017, 2003.

DEL GIORGIO, P.A.; COLE, J.J.; CARACO, N.F.; PETERS, R.H. Linking planktonic biomass structure to plankton metabolism and net gas flux in northern temperate lakes. **Ecology**, Brooklyn, v. 80, p. 1422-1431, 1999.

DEVOL, A.H.; QUAY, P.D.; RICHEY, J.E.; MARTINELLI, L.A. The role of gas exchange in the inorganic carbon, oxygen and ²²²Rn budgets of the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 32, p. 235-248, 1987.

ELSINGER, R.J.; MOORE, W.S. Gas exchange in the Pee-Dee River based on ²²²Rn evasion. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 10, p.443-446, 1983.

EUGSTER, W.; KLING, G.; JONAS, T.; McFADDEN, J.P.; WUEST, A.; MACINTAYRE, S.; CHAPIN III, F.S. CO₂ exchange between air and water in an Arctic Alaskan and midlatitude Swiss lake: importance of convective mixing. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 108, 2003. doi: 10.1029/2002JD002653.

GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; WOLLAST, R. Dimensional analysis of reaeration rate in streams. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v.128, p.12-18, 2002.

GUÉRIN, F.; ABRIL, G.; SERÇA, D.; DELON, C.; RICHARD, S.; DEMAS, R.; TREMBLAY, A.; VARFALVY, L. Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. **Journal of Marine Systems**, Amsterdam, v. 66, p. 161-172, 2007.

FAIRALL, C.W.; HARE, J.E.; EDSON, J.B.; MCGILLIS, W. Parametrization and micrometeorology measurements of air-sea gas transfer. **Boundary-Layer Meteorology**, Dordrecht, v. 96, p. 63-105, 2000.

HALL, R.O.; TANK, J.L. Ecosystem metabolism controls nitrogen uptake in streams in Grand Teton National Park, Wyoming. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 48, p. 1120-1128, 2003.

HO, D.T.; SCHLOSSER, P.; CAPLOW, T. Determination of longitudinal dispersion coefficient and net advection in the tidal Hudson River with a large-scale, high resolution SF₆ tracer release experiment. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 36, p. 3234-3241, 2002.

HO, D.T.; ZAPPA, C.J.; MCGILLIS, W.R.; BLIVEN, L.F.; WARD, B.; DACEY, J.W.H.; SCHLOSSER, P.; HENDRICKS, M.B. Influence of rain on air-sea gas exchange: Lessons from a model ocean. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 10, C08S18, 2004. doi: 10.1029/2003jc001806.

HO, D.T.; LAW, C.S.; SMITH, M.J.; SCHLOSSER, P.; HARVEY, M.; HILL, P. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: Implications for global parameterizations. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 33, L16611, 2006. DOI: 10.1029/2006GL026871, 2006.

JAHNE, B.; MUNNICH, K.O.; BOSINGER, R.; DUTZI, A.; HUBER, P.; LIBNER, P. On the parameters influencing air-water exchange. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 92, p. 1937-1949, 1987.

JAHNE, B.; HAUBECHER, H. Air-water gas exchange. **Annual Review of Fluid Mechanics**, Palo Alto, v. 30, p. 443-468, 1998.

JONES, J.B.; MULHOLLAND, P.J. Carbon dioxide variation in a hardwood Forest stream: an integrative measures of whole catchment soil respiration. **Ecosystems**, New York, v. 1, p. 183-196, 1998.

KREMER, J.N.; REISCHAUER, A.; D'AVANZO, C. Estuary-Specific variation in the air-water gas exchange coefficient for oxygen. **Estuaries**, Solomons Island, v. 26, p. 829-836, 2003.

LISS, P.S.; MERLIVAT, L. Air-sea exchange rates: introduction and synthesis. In: BUAT-MENARD, P. (Ed.). **The role of air-sea exchange in geochemical cycling**. Dordrecht: Reidel, 1986. p. 113-127.

MACINTYRE, S.; WANNINKHOF, R.; CHANTON, J.P. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. In: MATSON, P.A.; HARRIS, R.C. (Ed.). **Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water**. Oxford: Blackwell Science, 1995. chap. 3, p. 53-97.

MACINTYRE, S.; EUGSTER, W.; KLING, G.W. The critical importance of buoyancy flux for gas flux across the air-water interface. In: DONELAN, M.A.; DRENNAN, W.M.; SALTZMAN, E.S.; WANNINKHOF, R. (Ed.). **Gas transfer at water surfaces**. Washington, DC: American Geophysical Union, 2002. p. 135-139.

MELCHING, C.S.; FLORES, H.E. Reaeration equations derived from U.S. Geological Survey database. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 125, n. 5, p. 407-414, 1999.

OCAMPO-TORRES, F.J.; DONELAN, M.A. Laboratory measurements of mass transfer of carbon dioxide and water vapour for smooth and rough flow conditions. **Tellus**, Copenhagen, v. 46(B), p. 16-32, 1994.

O'CONNOR, D.J.; DOBBINS, W.E. Mechanism of reaeration in natural streams. **ASCE Transactions**, Reston, v. 123, p.641-684, 1958.

RAYMOND, P.A.; CARACO, N.F.; COLE, J.J. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson Rivers. **Estuaries**, Solomons Island, v. 20, p. 381-390, 1997.

RAYMOND, P.A.; COLE, J.J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity. **Estuaries**, Solomons Island, v. 24, n. 2, p. 312-317, 2001.

RICHEY, J.E.; MELACK, J.M.; AUFDENKAMPE, A.K.; BALLESTER, V.M.; HESS, L.L. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmosphere CO₂. **Nature**, London, v.416, p.617-620, 2002.

STAUFFER, R.E. Windpower series above a temperate lake. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 25, p. 433-442, 1980.

QUAY, P.D.; TILBROOK, B.; WONG, C.S. Oceanic uptake of fossil fuel CO₂: carbon-13 evidence. **Science**, Washington, v. 256, p. 74-78, 1992.

WANNINKHOF, R.; BLIVEN, L. Relationship between gas exchange, wind speed and radar backscatter in a large wind-wave tank. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 96, p. 2785-2796, 1991.

WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 97C, n. 5, p. 7373-7382, 1992.

WANNINKHOF, R.; ASHER, W.E.; HO, D.T.; SWEENEY, C.; MCGILLIS, W.R. Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. **Annual Review of Marine Science**, Palo Alto, v. 1, p. 213-244, 2009.

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

CONCLUSÕES FINAIS

Devido à extensa área de drenagem da bacia do rio Amazonas e da grande variabilidade encontrada em seus sistemas aquáticos, decorrente das diferenças geoquímicas, biológicas e climáticas, extrapolações de fluxos de CO_2 para toda a bacia a partir de medidas pontuais acarretam grandes incertezas. Para diminuir estas incertezas são necessários mais estudos que nos ajudem a entender as diferenças espaciais e temporais na $p\text{CO}_2$ e no fluxo de CO_2 . Este projeto visou fornecer subsídios para um melhor entendimento destas questões, dentre os quais destacam-se:

- A câmara flutuante (modelo sem ventoinha interna) quando utilizada em condições de vento e ondas leves a moderadas, e deixada livre para seguir com a corrente, se mostrou uma técnica confiável para a determinação da troca gasosa na interface água-ar nestes ambientes.
- Em função dos baixos valores de pH encontrados nos rios que drenam regiões já bastante intemperizadas (rios de água preta), estes apresentam os maiores valores de $p\text{CO}_2$ e, conseqüentemente, de fluxo de CO_2 .
- O padrão sazonal do fluxo de CO_2 nos rios está diretamente relacionado a variabilidade da $p\text{CO}_2$ ao longo do ciclo hidrológico, que por sua vez, parece ser função do aporte de carbono carregado dos ambientes terrestres pelas vias hidrológicas (escoamento superficial, sub-superficial e águas subterrâneas). Em regiões onde se observa um período de estiagem mais pronunciado, como por exemplo, no rio Araguaia, a diferença na $p\text{CO}_2$ e, conseqüentemente, no fluxo de CO_2 , entre os períodos de seca e cheia é maior.
- A variabilidade circadiana no fluxo de CO_2 é determinada por diferentes processos em ambientes lóticos e lênticos. As velocidades do vento e da corrente parecem dominar a variabilidade no coeficiente de troca gasosa em ambientes lóticos, enquanto que, em ambientes lênticos, além destes processos, a mistura convectiva desempenha também um papel importante neste controle.

- Apesar da produção primária não ter sido considerada um fator importante nos sistemas aquáticos da Amazônia, uma vez que a maioria destes ambientes são heterotróficos. Os resultados aqui obtidos indicam que em rios de águas claras e em lagos estratificados, a fotossíntese nas águas superficiais desempenha um papel importante na variabilidade sazonal e circadiana da $p\text{CO}_2$ e dos fluxos de CO_2 . Como muitos rios da bacia Amazônica apresentam estas características e a quantidade de lagos associados aos rios é muito grande, é preciso intensificar os estudos nestes ambientes uma vez que eles podem alterar significativamente o balanço de evasão de CO_2 dos sistemas aquáticos na Amazônia.
- Os parâmetros analisados (velocidade do vento, velocidade da corrente e profundidade do canal) contribuem de forma diferenciada, na calha principal do rio e nas grandes áreas mais rasas ao longo do mesmo, na turbulência superficial e no k_{600} . Desta forma, por representarem condições diferentes de turbulência, as três equações mais utilizadas na literatura para a estimativa do k_{600} em rios e estuários não apresentaram boa concordância com os valores medidos neste estudo, e se utilizadas para nestes ambientes levariam a subestimativas de fluxo de CO_2 .

A grande variabilidade, intra e inter-ambientes amostrados, encontrada na $p\text{CO}_2$ e nos fluxos evidenciam a necessidade de estudos mais extensivos com objetivos de (1) determinar a concentração de CO_2 nas águas superficiais e de fluxo numa frequência adequada para refletir a variabilidade temporal nas escalas circadiana, intra e inter-anual, nos diferentes ambientes aquáticos da Amazônia, (2) entender melhor os processos que controlam estes parâmetros, e (3) desenvolver parametrizações adequadas de k para os diferentes ambientes aquáticos da Amazônia (lótico vs. lântico). Isto nos permitirá desenvolver modelos de troca gasosa e um balanço mais preciso das emissões de CO_2 nestes sistemas.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Médias dos parâmetros físico-químicos medidos em campo e do fluxo de CO₂ medido com a câmara na campanha do Rio Negro.

ID coleta	data	hora	Cond. (µS cm ⁻¹)	pH	O ₂ (mg L ⁻¹)	O ₂ (%)	Temp. Água (°C)	Temp. ar (°C)	Veloc. Vento (m s ⁻¹)	Veloc. corrente (cm s ⁻¹)	pCO ₂ água (µatm)	pCO ₂ ar (µatm)	FCO ₂ (câmara) (µmol CO ₂ m ⁻² s ⁻¹)	N*
C1	24/11/08	8:40 as 10:00	10	5,39 ± 0,02	6,93	93,7	30,6 ± 0,1	25,8 ± 0,3	3,6 ± 0,8	11,3	1400	410	0,8 ± 0,3	5
C2	24/11/08	14:20 as 14:40	10	5,36 ± 0,01	6,97	94,4	31,4 ± 0,1	28,7 ± 0,5	5,9 ± 1,9	45,7	2000	380	5,4 ± 1,5	3
C3	24/11/08	18:00 as 19:00	10	5,15 ± 0,02	6,4	86,1	30,9 ± 0,1	26,8 ± 0,3	4,0 ± 1,1	32,5	3300	380	4,2 ± 2,1	6
C4	25/11/08	7:20 as 9:40	9	5,04 ± 0,01	6,12	80,7	30,2 ± 0,4	26,6 ± 0,6	1,9 ± 0,8	23,3	1900	380	2,3 ± 0,7	6
C5	25/11/08	12:10 as 13:10	10	5,09 ± 0,06	6,46	86,4	31,4 ± 0,1	30,0 ± 0,3	3,2 ± 0,3	25,5	1750	380	1,8 ± 0,4	5
C6	25/11/08	14:40 as 15:40	10	4,75 ± 0,04	6,35	82,9	31,0 ± 0,1	28,3 ± 0,9	6,4 ± 1,3	46,4	1010	370	-	-
C7	26/11/08	14:10 as 15:30	9	4,91 ± 0,07	6,22	81,6	29,6 ± 0,1	25,5 ± 0,1	2,5 ± 0,5	23,9	1850	405	2,9 ± 1,5	8
C8	26/11/08	18:00 as 19:00	11	5,19 ± 0,01	5,92	77,7	29,3 ± 0,1	25,8 ± 0,1	1,6 ± 0,3	5,7	2300	390	1,2 ± 0,4	6
C9	26/11/08	21:40 as 23:00	10	5,08 ± 0,01	6,53	84,9	29,5 ± 0,1	25,2 ± 0,2	3,2 ± 0,5	18,2	2720	400	2,6 ± 0,9	4
C10	27/11/08	2:30 as 3:30	10	5,08 ± 0,01	6,29	84,4	29,1 ± 0,1	25,0 ± 0,1	3,0 ± 0,4	0,7	1910	415	4,5 ± 2,0	7
C11	27/11/08	9:40 as 11:20	13	5,08 ± 0,01	6,29	84,4	31,9 ± 0,6	28,9 ± 0,3	0,6 ± 0,3	0,7	1780	405	0,5 ± 0,2	5

continua

ID coleta	data	hora	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	O ₂ (mg L ⁻¹)	O ₂ (%)	Temp. Água (°C)	Temp. ar (°C)	Veloc. Vento (m s ⁻¹)	Veloc. corrente (cm s ⁻¹)	pCO ₂ água (μatm)	pCO ₂ ar (μatm)	FCO ₂ (câmara) (μmol CO ₂ m ⁻² s ⁻¹)	N*
C12	27/11/08	13:30 as 14:30	11		6,84	96,7	35,0 ± 0,7	30,9 ± 0,7	2,9 ± 1,6	12,7	1790	400	2,3 ± 0,9	5
C13	27/11/08	18:00 as 19:00 22:20	10		6,39	88,7	31,8 ± 0,2	28,0 ± 0,2	1,9 ± 0,4	13,5	1920	390	2,0 ± 0,6	7
C14	27/11/08	as 23:30	10		6,45	86,2	30,8 ± 0,1	27,5 ± 0,2	1,7 ± 0,4	3,0	1850	470	1,6 ± 0,5	10
C15	28/11/08	7:50 as 9:10 13:30	12	5,04 ± 0,03	6,08	80,5	30,5 ± 0,2	28,3 ± 0,4	1,2 ± 0,4	14,8	2410	390	2,3 ± 0,7	7
C16	28/11/08	as 15:30 17:30	12		6,06	80,3	30,1 ± 0,1	27,2 ± 0,1	2,1 ± 0,5	14,7	2700	505	3,3 ± 1,0	10
C17	28/11/08	as 19:00	11		5,9	77,5	29,8 ± 0,1	27,9 ± 0,1	2,2 ± 1,2	4,5	2430	440	2,9 ± 1,6	7
C18	28/11/08	0:00 a 1:00		5,07 ± 0,01	6,14	80,7	29,4 ± 0,1	26,7 ± 0,1	1,7 ± 0,5	0,9	2480	440	2,2 ± 1,6	5
C19	29/11/08	7:15 as 8:40	11		5,79	75,4	29,2 ± 0,1	27,0 ± 0,3	3,8 ± 0,3	29,6	2790	450	6,9 ± 0,5	8
C20	30/11/08	7:20 as 9:30	9	5,09 ± 0,06	6,3	85,4	30,0 ± 0,3	28,1 ± 0,8	2,0 ± 0,2	12,3	2140	450	2,4 ± 0,3	9

* Número de medidas de fluxo de CO₂ com a câmara.