



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-14776-TDI/1229**

**ESTUDO DA EMISSÃO DE METANO NO PANTANAL SUL-  
MATOGROSSENSE**

Luciano Marani

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Geofísica Espacial, orientada pelo  
Dr. Plínio Carlos Alvalá, aprovada em 26 de fevereiro de 2007.

INPE  
São José dos Campos  
2007

Publicado por:

**esta página é responsabilidade do SID**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

**Solicita-se intercâmbio  
We ask for exchange**

**Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.**



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-14776-TDI/1229**

**ESTUDO DA EMISSÃO DE METANO NO PANTANAL SUL-  
MATOGROSSENSE**

Luciano Marani

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Geofísica Espacial, orientada pelo  
Dr. Plínio Carlos Alvalá, aprovada em 26 de fevereiro de 2007.

INPE  
São José dos Campos  
2007

551.510.4 (817.1)

Marani, L.

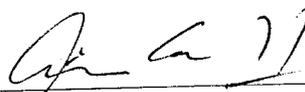
Estudo da emissão de metano no Pantanal Sul-Matogrossense / Luciano Marani. - São José dos Campos: INPE, 2007.

108 p. ; (INPE-14776-TDI/1229)

1. Metano. 2. Área alagada. 3. Efeito estufa.  
4. Variação sazonal. 5. Troposfera. I. Título.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Doutor(a) em  
Geofísica Espacial

Dra. Alícia Luisa Clúa de Gonzalez Alarcon



Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Plínio Carlos Alvalá



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Inez Staciarini Batista



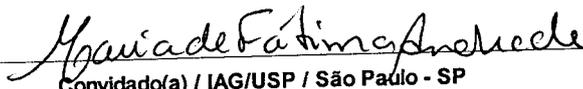
Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra. Evlyn Marcia Leão de Moraes Novo



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra. Maria de Fatima Andrade



Convidado(a) / IAG/USP / São Paulo - SP

Dra. Magda Aparecida de Lima



Convidado(a) / EMBRAPA / São Paulo - SP

Aluno (a): Luciano Marani

São José dos Campos, 26 de Fevereiro de 2007



*“No Pantanal ninguém pode passar a régua. Sobre muito quando chove. A régua é a existidura de limite. E o Pantanal não tem limites”.*

MANOEL DE BARROS



*A meus pais,  
Valdair Marani  
Maria Syrlei Siviero Marani.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço todas as pessoas que estiveram comigo ao longo de mais esta etapa de minha vida.

Ao meu orientador Dr. Plínio Carlos Alvalá, pelos conselhos que me mostraram o caminho a seguir, pelo conhecimento passado, e pela orientação e apoio na realização deste trabalho. Gostaria de agradecer também ao meu amigo Plínio, por toda a compreensão e amizade construída ao longo destes seis anos de convivência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa de doutorado concedida, à Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro pelas viagens a congressos nacionais e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório de Ozônio, pelo apoio de seus técnicos e funcionários (Willian, Domingos, Marcelo, Mangueira e Angélica), que contribuíram de maneira significativa no desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, pelo apoio a este trabalho através da Base de Estudos do Pantanal.

Aos professores do Curso de Geofísica do INPE, por todo o conhecimento compartilhado ao longo do mestrado e doutorado.

Aos muitos amigos que encontrei em São José dos Campos. Especialmente aos meus grandes amigos Alisson, Ricardo, Jean, Laura, Cristiano e aos amigos do boxe, que ajudaram a tornar mais fácil e agradável esse período sempre me incentivando a seguir em frente e enfrentar todas as dificuldades e dúvidas que surgiram.

À minha amiga Elisangela, que mesmo distante, sempre esteve presente nos momentos mais importantes.

E finalmente, agradeço a meus pais e irmãos. Ao me apoiarem em todas as minhas escolhas, incentivaram-me a seguir em frente na esperança de alcançar meus sonhos.



## RESUMO

Apresentam-se os resultados de uma avaliação da contribuição das áreas alagadas tropicais no balanço atmosférico de metano. Neste estudo, foram realizadas oito campanhas na região Sul-Matogrossense do Pantanal durante os anos de 2004 e 2005, com coletas de amostras em sete diferentes locais escolhidos próximos ao Rio Miranda. Utilizou-se a técnica de cúpula estática em conjunto com a coleta de seringas de poliuretano. Na análise dos fluxos, os locais de coleta foram divididos em lagoas e planícies alagadas e algumas variáveis ambientais que podem afetar a emissão de metano como a profundidade, temperatura, pH e oxigênio dissolvido também foram medidas. A média geral dos 560 fluxos válidos obtidos nas campanhas entre março de 2004 e dezembro de 2005 foi de  $116.8 \pm 257.8 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , com mediana de  $11,1 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , próximo ao observado em outras regiões alagadas tropicais. Em cerca de 40% das medidas de fluxo ocorreram aumentos não lineares na concentração dentro das cúpulas, os quais foram relacionados à liberação de metano através de bolhas. O fluxo ebulitivo representou cerca de 90% da liberação total de metano para a atmosfera, e apresentou valores entre 1,1 e  $2187,0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  com uma média de  $279,5 \pm 289,5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  e mediana de  $127,5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . O fluxo difusivo variou entre 1,0 e  $145,5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  com uma média de  $13,1 \pm 20,7 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  e mediana de  $5,0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . Os fluxos de lagoas foram menores que os observados nas planícies alagadas, onde o alagamento é mais dependente do ciclo sazonal. O fluxo difusivo mostrou uma pequena variação sazonal, com valores médios menores durante a estação de seca. Embora não tenham apresentado uma correlação explícita com os fluxos, a profundidade, a temperatura, a quantidade de oxigênio dissolvido e a presença de vegetação mostraram ter alguma influência nos fluxos de metano. A partir da estimativa de área alagada obtida de um modelo baseado em observações de sensoriamento remoto e da extrapolação de nossas medidas para todo o Pantanal, foram feitas estimativas de emissão para a região. Considerando-se o fluxo médio e área média no período, a emissão anual do Pantanal foi de  $1,37 \text{ TgCH}_4/\text{ano}$ . Ao se considerar as diferenças observadas entre os habitats e a influência da vegetação nos fluxos, tem-se uma emissão de  $2,20 \text{ TgCH}_4/\text{ano}$ . Estas estimativas ainda conservam grande incerteza, resultante da extrapolação das medidas realizadas em uma região para todo o Pantanal, mas indicam que o Pantanal pode ser considerado uma das mais importantes fontes naturais de metano para a atmosfera na América do Sul.



# STUDY OF METHANE EMISSIONS ON PANTANAL OF MATOGROSSO DO SUL

## ABSTRACT

The results of an evaluation of the tropical wetland regions contribution to the methane burden are presented. In this study, a total of eight campaigns were performed during the years of 2004 and 2005 inside the Pantanal region of Matogrosso do Sul State in seven sites, near the Miranda River. Static chamber technique with polyurethane syringe sampling was used. In the fluxes analyses, the sites were divided in lakes and floodplains, and some environmental variables that can affect methane emissions, as water depth, pH, dissolved oxygen and water temperature were also measured. The overall average of the 560 individual methane valid fluxes measured from March, 2004 to December, 2005 was  $116.8 \pm 257.8 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  and median of  $11.1 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , near that observed in others tropical flooded regions. In about 40% of flux measurements occurred non-linear increases in the chamber concentrations that were assumed to be linked to methane loses through bubbles. The bubble flux represented about 90% of the total methane loses in the measurements and ranged from 1.1 to  $2187.0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , with an average of  $279.5 \pm 289.5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  and median of  $127.5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . The diffusive fluxes ranged from 1.0 to  $145.5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , with an average of  $13.1 \pm 20.7 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  and median of  $5.0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . The fluxes from lakes are smaller than that observed in the floodplains, where the flooding was controlled by the seasonal cycle. The diffusive flux showed a slight seasonal variation, with small average fluxes during the dry season. A direct correlation between fluxes and environmental factor (water depth, water temperature, dissolved oxygen and presence of aquatic vegetation) was not found, however, these factors showed to have some influence on the methane fluxes. Estimates of methane emission from the Pantanal were performed based on estimates of flooded area obtained of a remote sensing model and the extrapolation of our fluxes measurements to the whole region. When considering just the average flux and the average flooded area in the measurement period, the annual methane emission was of  $1.37 \text{ TgCH}_4/\text{year}$ . When the observed difference between habits and the influence of vegetation was considered, the annual emission was of  $2.20 \text{ TgCH}_4/\text{year}$ . These estimates conserve a large uncertain resulting of the extrapolation for the whole Pantanal of the measurements made in one region only, but they indicate that the Pantanal is one of the most important natural sources of atmospheric methane in South America.



## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
1.1 Objetivos.....	24
1.1.1 Objetivo Geral .....	24
1.1.2 Objetivos Específicos .....	24
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
2.1 Participação do metano na Física e Química da Atmosfera .....	27
2.2 O Metano na Atmosfera Terrestre .....	28
2.3 Balanço Atmosférico Global .....	32
2.3.1 Fontes .....	34
2.3.1.1 Fontes biológicas .....	34
2.3.1.2 Fontes não-biológicas .....	35
2.3.2 Sumidouros.....	36
2.4 Áreas Alagadas .....	37
<b>3 - METODOLOGIA</b> .....	<b>43</b>
3.1 Local de Amostragem – O Pantanal .....	43
3.2 Coleta das Amostras .....	45
3.3 Análise das Amostras – Cromatografia Gasosa .....	48
3.4 Determinação dos Fluxos de Metano .....	51
3.5 Validação dos fluxos .....	54
3.6 Análise Estatística .....	55
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
4.1 Introdução.....	59
4.2 Emissões por Habitat .....	64
4.3 Influência de parâmetros ambientais da coluna d'água.....	70
4.4 Influência da Vegetação .....	74
4.5 Variabilidade Sazonal e Interanual.....	76
4.6 Estimativa de emissão de metano para o Pantanal .....	81
4.6.1 Fluxo anual médio .....	82
4.6.2 Área alagada .....	85
4.6.3 Estimativa regional de emissão de metano.....	87
4.6.4 Comparação com outras áreas alagadas tropicais.....	89

<b>5 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A ANÁLISE QUALITATIVA DA INFLUÊNCIA DE FATORES AMBIENTAIS NO FLUXO DE METANO.....</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE B PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO .....</b>	<b>107</b>

## LISTA DE FIGURAS

2.1 - Concentração atmosférica global média e taxa de acúmulo anual para o metano atmosférico. ....	29
2.2 - Mapa global ilustrando a distribuição das áreas alagadas. ....	39
3.1 - Pico de cheia do Rio Paraguai, medido em Ladário, de 1973 a 2006 e a classificação do tipo de cheia. ....	44
3.2 - Conjunto para a coleta de ar com a câmara e seringa. ....	46
3.3 - Componentes básicos de um cromatógrafo a gás. ....	49
3.4 - Detector de Ionização de Chama. ....	50
3.5 - Variação temporal da concentração medida no interior da cúpula para fluxos difusivos e fluxos ebulitivos. ....	53
4.1 - Mapa mostrando a divisão do Pantanal em sub-regiões. Destaca-se a região de coleta e os locais de amostragem e a BEP. ....	61
4.2 - Fluxos difusivo e ebulitivo individuais, suas médias por campanha e temperatura média da água por campanha. ....	63
4.3 - Razão de ocorrência de bolhas, por faixa de profundidade, em lagoas e planícies alagadas. ....	69
4.4 - Análise qualitativa da influência das variáveis ambientais medidas. A existência de influência de uma variável ambiental no fluxo é marcada pela cor vermelha e as demais influências entre variáveis estão em verde. ....	71



## LISTA DE TABELAS

2.1 - Fontes e Sumidouros de metano .....	33
2.2 - Fluxo médio de metano em áreas alagadas tropicais .....	41
4.1 - Valores médios e medianos observados para o fluxo difusivo de metano, a profundidade, a pressão parcial do O <sub>2</sub> dissolvido, o pH e a temperatura da água para lagoas e planícies alagadas. Também são apresentados os valores mínimos e máximos encontrados. ....	66
4.2 - Valores médios e medianos observados para o fluxo difusivo de metano, a profundidade, a pressão parcial do O <sub>2</sub> dissolvido, o pH e a temperatura da água para lagoas e planícies alagadas. Também são apresentados os valores mínimos e máximos encontrados. ....	67
4.3 - Fluxos difusivo e ebulitivo médios obtidos sobre macrófitas aquáticas e sobre água aberta. As medianas também são apresentadas. ....	75
4.4 - Valores médios para o fluxo difusivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH para as estações de cheia e seca. ....	76
4.5 - Valores médios para o fluxo ebulitivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH para as estações de cheia e seca. ....	77
4.6 - Valores médios para o fluxo difusivo, profundidade, temperatura da água, oxigênio dissolvido e pH para 2004 e 2005. ....	79
4.7 - Valores médios para os fluxos ebulitivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH para 2004 e 2005. ....	80
4.8 - Fluxos difusivo e ebulitivo e fluxo médio anual. ....	85
4.9 - Área alagada máxima e média anual para o Pantanal em 2004, 2005 e no período 2004-2005. Também é mostrada a contribuição das lagoas e planícies para a área alagada média anual. ....	87
4.10 - Emissão anual para os habitats. ....	88
4.11 - Fluxo anual médio e emissão anual de metano para áreas alagadas da mérica do Sul obtidas em diversos trabalhos. ....	89
A.1 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e temperatura, obtidos da separação pela mediana da profundidade, em lagoas. ....	103
A.2 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e temperatura, obtidos da separação pela mediana da profundidade, em planícies alagadas. ....	103
A.3 - Valores médios de fluxo, pH, profundidade e temperatura, obtidos da separação pela mediana do oxigênio dissolvido, em lagoas. ....	104
A.4 - Valores médios de fluxo, pH, profundidade e temperatura, obtidos da separação pela mediana do oxigênio dissolvido, em planícies alagadas. ....	104
A.5 - Valores médios de fluxo, profundidade, temperatura e oxigênio dissolvido, obtidos da separação pela mediana do pH, em lagoas. ....	105
A.6 - Valores médios de fluxo, profundidade, temperatura e oxigênio dissolvido, obtidos da separação pela mediana do pH, em planícies alagadas. ....	105
A.7 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e profundidade, obtidos da separação pela mediana da temperatura, em lagoas. ....	106

A.8 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e profundidade, obtidos da separação pela mediana da temperatura, em áreas alagadas.....	106
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	- Área, m <sup>2</sup>
ANOVA	- Análise de Variância
B.E.P.	- Base de Estudos do Pantanal
D.E.S.	- Diferença Estatística Significativa
m	- Massa, g
M	- Massa molar, g mol <sup>-1</sup>
n	- Número de Moles
p	- Pressão atmosférica, atm
ppbv	- Partes por bilhão por volume
ppmv	- Partes por milhão por volume
r	- Coeficiente de regressão linear
R	- Constante dos gases, 0,082 atm l mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
t	- Tempo, min
ton	- Toneladas, 10 <sup>6</sup> g
T	- Temperatura, K
Tg	- Teragrama, 10 <sup>12</sup> g
UFMS	- Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
V	- Volume, l
Φ	- Fluxo, mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>
χ	- Concentração, ppbv
σ	- Desvio-padrão



## 1 INTRODUÇÃO

O metano ( $\text{CH}_4$ ) é o mais abundante hidrocarboneto na atmosfera terrestre e desempenha um papel importante na química da atmosfera, sendo um dos principais sumidouros do radical hidroxila (OH), o qual indica o poder oxidante da atmosfera. Além disso, o metano é um dos principais gases que participam do efeito estufa, com uma contribuição relativa de aproximadamente 20% do efeito total observado.

Sua produção primária tem origem da decomposição de matéria orgânica por bactérias em meios anaeróbios, como áreas alagadas, aterros sanitários, trato digestivo de ruminantes e outros animais. Parte do metano atmosférico tem origem na utilização de combustíveis fósseis e na queima de biomassa. A remoção do metano da atmosfera se deve principalmente à sua reação com a hidroxila (OH) responsável por 90% da remoção. Da fração restante, parte é transportada para a estratosfera, onde tem papel importante na remoção do cloro, e parte é absorvida por solos aerados.

Desde o início da industrialização, a concentração média global de metano atmosférico aumentou por um fator de 2,5, estando atualmente próxima de 1770 ppbv (partes por bilhão em volume). O monitoramento contínuo de sua concentração global média nas últimas duas décadas mostra que o aumento contínuo observado até a década de 1990 se reduziu, e a concentração de metano nos últimos sete anos pode ser considerada estável, mas ainda apresentando uma considerável variação interanual. O aumento nas concentrações durante o século passado parece ter sido causado principalmente pela atividade humana, enquanto alterações na emissão de algumas fontes antropogênicas podem ser as responsáveis pela estabilização do conteúdo de metano atmosférico. As variações interanuais observadas na taxa de acúmulo do metano na atmosfera podem ter uma contribuição considerável das áreas alagadas, que constituem a principal fonte natural de metano para a atmosfera terrestre.

Diversos trabalhos realizados em áreas alagadas tropicais ressaltam sua importância para o balanço global do metano atmosférico, mas as estimativas de emissão desta fonte

ainda são muito dependentes de medidas realizadas na planície amazônica. Uma das principais áreas alagadas do Brasil é a região do Pantanal, uma planície que sofre inundações sazonais e que representa um grande tipo de ecossistema tropical ainda pouco estudado. O Pantanal ocupa uma área de 138 183 km<sup>2</sup> e pode ser considerado como a maior área alagada da América do Sul. O alagamento na região apresenta claramente um ciclo sazonal, com máximo após dezembro e um atraso em relação ao período de chuvas (que tem início em outubro e se estende até março), que tem início em outubro devido ao lento escoamento da água através da região.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

O Pantanal com sua área alagada sazonalmente, grande período anual de alagamento e disponibilidade de matéria orgânica, tem um ambiente favorável à presença de organismos metanogênicos que o torna potencialmente uma importante fonte regional de metano. O objetivo geral desse trabalho é contribuir para a elaboração de uma estimativa mais representativa de emissão das áreas alagadas tropicais, avaliando o potencial de emissão do Pantanal através da análise das variações sazonais, interanuais e espaciais dos fluxos, e comparar as estimativas de emissão encontradas para o Pantanal com as realizadas para outras áreas alagadas tropicais, particularmente na América do Sul.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Para a realização do objetivo principal deste trabalho, foram definidos como objetivos específicos:

- 1) Implementar a coleta de amostras utilizando seringas de poliuretano.
- 2) Obtenção de, no mínimo, 12 fluxos de metano por lagoa em cada uma das campanhas de coleta.

- 3) Avaliar a variação sazonal na emissão de metano entre as estações de cheia e de seca.
- 4) Observar a possível influência de fatores ambientais, como temperaturas da água, pH e potencial de redução da água, nas emissões de metano.
- 5) Obter fluxos em áreas alagadas vegetadas, para a observação da influência da presença de vegetação na emissão de metano para a atmosfera.
- 6) Obter através da amostragem em diversas lagoas uma melhor representatividade da emissão regional de metano.
- 7) Comparar os fluxos obtidos com dados de outras regiões com ecossistemas similares, avaliando assim a contribuição relativa do Pantanal como fonte de metano.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Participação do metano na Física e Química da Atmosfera

O metano (CH<sub>4</sub>) é um dos principais gases entre os denominados gases do efeito estufa, com influências diretas e indiretas sobre o forçante radiativo atmosférico. Ele apresenta uma forte banda de absorção em torno de 7,66 μm (infravermelho) que é uma região espectral onde o gás carbônico e a água absorvem fracamente. Isso faz com que sua participação no balanço radiativo da troposfera e da estratosfera seja significativo (Donner e Ramanathan, 1980; Dickinson e Cicerone, 1986). Devido ao aumento do seu conteúdo na atmosfera, sua contribuição para o forçante climático aumentou ~30% desde 1860 (Mitchell, 1989) correspondendo a cerca de 20% do efeito total observado (Wuebbles e Hayhoe, 2002).

A química do metano desempenha um importante papel na determinação da composição da atmosfera e, indiretamente, também afeta o clima. Aproximadamente 85% das moléculas de metano emitidas para a atmosfera são removidas por oxidação na troposfera. Esse processo de remoção é iniciado pela reação com a hidroxila (OH):



A reação (2.1) é o segundo maior processo de perda do radical OH na atmosfera (Logan et al., 1981). A oxidação do metano ainda envolve cinco espécies intermediárias (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>O e HCO) e outras espécies químicas, incluindo O(<sup>1</sup>D), Cl, NO, NO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (Ravishankara, 1988). Estas espécies e suas reações desempenham um importante papel na determinação da capacidade oxidante da atmosfera (Thompson, 1992). A oxidação do metano leva à produção do CO<sub>2</sub> e, sob condições onde a concentração atmosférica do óxido nítrico (NO) é superior a 10 pptv (partes por trilhão

por volume), também pode produzir ozônio (Cicerone e Oremland, 1988). Como o CO<sub>2</sub> e o O<sub>3</sub> são gases do efeito estufa, a oxidação do metano tem um efeito indireto sobre o clima.

Na estratosfera, o metano é oxidado pelo OH produzindo vapor d'água (Blake e Rowland, 1988) que reage com o O (<sup>1</sup>D) e com o Cl. Como destacam Cicerone e Oremland (1988), a reação do metano com átomos de cloro é importante, uma vez que os aprisiona em um reservatório temporário (as moléculas de HCl) interrompendo o ciclo catalítico de destruição do ozônio pelo Cl.

## **2.2 O Metano na Atmosfera Terrestre**

As medidas da concentração de metano atmosférico obtidas a partir de testemunhos de gelo revelam algumas características importantes da sua concentração global nos últimos 1000 anos. Observou-se a existência de uma variação de 10-15% em torno de um nível pré-industrial de 700 ppbv (partes por bilhão por volume), um gradiente de 30-60 ppbv entre os pólos norte e sul, com maiores emissões no Hemisfério Norte, uma contínua correlação com a temperatura durante a chamada Pequena Era do Gelo no meio do milênio, e um significativo, mas lento aumento entre os anos de 1750 e 1800 (Chappellaz et al., 1997; Etheridge et al., 1998; Khalil e Rasmussen, 1987). Estes dados mostram que os níveis globais de metano mais que dobraram desde a era pré-industrial, e continuam aumentando (Blake e Rowland, 1988; CMDL, 2001; CMDL, 2002; Dlugokencky et al., 1998; Rasmussen e Khalil, 1981). Diversos estudos e modelos mostram que a maior parte do aumento nas concentrações de metano desde os tempos pré-industriais é devida principalmente ao aumento das emissões de fontes antropogênicas (Khalil e Rasmussen, 1994; Stern e Kaufmann, 1996; Subak, 1994).

Khalil e Rasmussen (1994) encontraram boa concordância entre o aumento da população, emissões agrícolas e o aumento nas concentrações atmosféricas observados durante os últimos 200 anos. O mesmo ocorre com os combustíveis fósseis, cujo uso também contribuiu significativamente para o aumento na concentração do metano atmosférico no último século.

Embora o metano ( $\text{CH}_4$ ) tenha sido identificado como um constituinte da atmosfera terrestre em 1948, através da análise de linhas de absorção em espectros solares de alta resolução, medidas sistemáticas diretas, tanto da tendência de sua concentração atmosférica global quanto de sua distribuição espacial, só começaram a ser realizadas a partir de 1978 (Fraser et al., 1986; Steele et al., 1992; Khalil e Rasmussen, 1990). O aumento da concentração do metano ao final da década de 1970 apresentava uma taxa de crescimento média de 20 ppbv/ano (Blake e Rowland, 1988). A concentração atmosférica global média do metano e sua taxa de acúmulo entre 1978 e 2005 são mostradas na Figura 2.1.

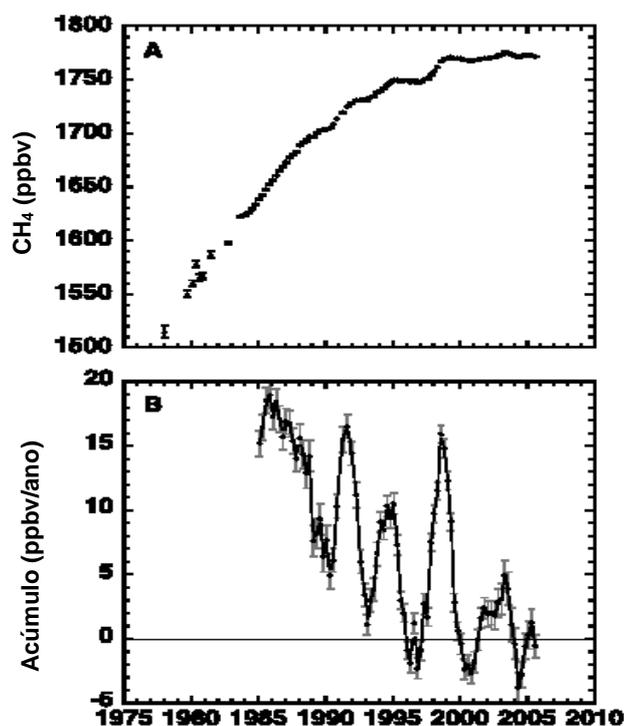


Figura 2.1 - Concentração atmosférica global média (A) e taxa de acúmulo anual (B) para o metano atmosférico.

FONTE: Adaptada de Simpson et al. (2006)

A concentração atual de metano na atmosfera terrestre está em torno de 1770 ppbv (Simpson et al., 2006), correspondendo a um reservatório atmosférico de mais de 4900 Tg ( $10^{12}$ g) de metano ( $\text{TgCH}_4$ ). As estimativas para o balanço global de metano indicam uma emissão anual total de  $503 (\pm 125)$   $\text{TgCH}_4/\text{ano}$ , com uma faixa de estimativa entre 410 e 660  $\text{TgCH}_4/\text{ano}$  e um sumidouro de  $515 (\pm 85)$   $\text{TgCH}_4/\text{ano}$ , com uma faixa de estimativa entre 430-600  $\text{TgCH}_4/\text{ano}$  (Wuebbles e Hayhoe, 2002).

Como destacam Simpson et al. (2006), em contraste com as taxas positivas de crescimento durante as duas primeiras décadas de medida, o conteúdo global de metano está agora em seu sétimo ano de crescimento atmosférico muito baixo (de dezembro de 1998 a dezembro de 2005, Figura 2.1). Durante esse período, a taxa anual de crescimento variou entre  $-3.8 \pm 1.2$  e  $4.9 \pm 1.2$  ppbv/ano, e a concentração global de metano em 2005 ( $1772 \pm 1$  ppbv) foi maior que a medida em 1998 ( $1767 \pm 1$  ppbv) por cerca de 5 ppbv. Este é um crescimento muito mais lento no conteúdo global de  $\text{CH}_4$  do que o observado anteriormente em períodos de sete anos: os níveis de 1998 foram 42 ppbv maiores que os observados em 1991 ( $1725 \pm 1$  ppbv) enquanto a concentração em 1991 foi 96 ppbv acima da média obtida para o ano de 1984 ( $1629 \pm 1$  ppbv). Os registros globais tiveram início em 1978, com concentração medida de 1515 ppbv. Intensas mudanças nas taxas anuais de crescimento do metano em períodos de 2 a 3 anos (variando de crescimentos de 1% por ano a valores ligeiramente negativos, como -0,2%) estão superpostas a uma clara tendência de queda na taxa de acúmulo de metano na atmosfera (Figura 2.1b).

Quando são examinados os efeitos sazonais e regionais nos dados, observa-se que o decréscimo na taxa de acúmulo é maior entre 30 e 90° N (Dlugokencky et al., 1998; Steele et al., 1992), mas a amplitude do ciclo sazonal não tem mostrado nenhuma tendência global, com amplitudes típicas em torno de 30 ppbv nas altas latitudes sul e 60 ppbv nas altas latitudes norte. Diversos trabalhos tentam explicar as grandes variações na taxa de crescimento. Mudanças na emissão de metano de suas maiores fontes, como áreas alagadas, uso de combustíveis fósseis ou queima de biomassa podem ser as causas das variações ano a ano observadas na taxa de crescimento do metano atmosférico. O aumento global na taxa de crescimento em 1991 parece ter sido causado

por variações na remoção do metano pelo OH nas regiões tropicais após a erupção do Mt. Pinatubo, em julho de 1991 (Dlugokencky et al., 1996), que levou a um aumento na concentração do metano atmosférico.

A diminuição observada na taxa de crescimento em 1992 pode ser em parte explicada por uma redução nas emissões por áreas alagadas (Walter et al., 2001b). Walter et al. (2001a) utilizaram modelagem para relacionar variações nas taxas de precipitação e na temperatura para estimar a emissão global de metano por áreas alagadas. Para tanto, utilizaram estimativas de área obtidas por imagens de satélite, dados de emissão medidos *in situ* com diversas técnicas, e dados de precipitação e temperatura da Organização Meteorológica Mundial (*WMO – World Meteorological Organization*). Durante o ano de 1992, tanto a precipitação quanto a temperatura estiveram abaixo da média histórica, principalmente nas áreas alagadas entre 30 e 90°N o que pode ter resultado em uma redução nas emissões de metano destas áreas, que se refletiu em uma queda na concentração do metano na atmosfera.

Os resultados obtidos pelo modelo de Walter et al. (2001b) mostraram também que, em 1998, as emissões das áreas alagadas entre 30 e 90° N foram acima da média para os anos analisados. Apesar das incertezas nestas estimativas serem grandes, os resultados obtidos sugerem fortemente que variações nas emissões em áreas alagadas contribuíram para explicar em parte as variações observadas na taxa de crescimento do metano atmosférico. Segundo Walter et al. (2001b) a principal fonte de incerteza nos resultados obtidos é o pequeno número de medidas de fluxo de metano em áreas alagadas das regiões tropicais.

Enquanto o aumento no conteúdo atmosférico de metano e sua importância no balanço radiativo e na química da atmosfera terrestre estão bem fundamentados, a causa exata das variações nas taxas de crescimento da sua concentração na atmosfera não é bem conhecida.

### 2.3 Balanço Atmosférico Global

O metano difere do gás carbônico pelo fato de que ele é liberado para a atmosfera por um grande número de fontes tanto naturais quanto antropogênicas. Emissões antropogênicas surgem de fontes biológicas relacionadas à agricultura e à pecuária, incluindo fermentação entérica em rebanhos herbívoros, cultivo de arroz, resíduos animal e humano, queima de biomassa e aterros sanitários. O metano também é emitido na extração de combustíveis fósseis como o gás natural, o carvão e o petróleo. Já as emissões naturais são devidas às áreas alagadas, pântanos, cupins, ruminantes selvagens, oceanos, entre outros. Devido à variedade de fontes o balanço global do metano pode ser afetado por diversos fatores, como mudanças nas políticas de geração e uso de energia, distribuição da população humana, alterações em práticas agrícolas e variações no clima (principalmente precipitação e temperatura). A Tabela 2.1 apresenta as principais estimativas das fontes e sumidouros envolvidos no balanço global do metano atmosférico. Observa-se na tabela que as incertezas nas estimativas de emissão e remoção ainda permanecem grandes, com total de emissões compreendendo uma faixa entre 410 e 660 TgCH<sub>4</sub>/ano e a remoção situando-se entre 430 e 600 TgCH<sub>4</sub>/ano. A seguir, é feita uma descrição das principais fontes e sumidouros e dos fatores mais importantes que podem alterar sua participação no balanço global.

Tabela 2.1 - Fontes e Sumidouros de metano

<b>FONTE</b>	<b>EMIÇÃO (TgCH<sub>4</sub>/ano)</b>	<b>FAIXA DE ESTIMATIVA (TgCH<sub>4</sub>/ano)</b>
Áreas alagadas	100	92-232
Cupins	20	2-22
Oceanos	4	0,2-2,0
Outros	21	12,4-38,2
<b>Total Natural</b>	<b>145</b>	
Ruminantes	81	65-100
Cultivo de arroz	60	25-90
<b>Total agrícola</b>	<b>141</b>	
Gás natural	30	25-50
Mineração de carvão	46	15-64
Queima de carvão	15	1-30
Indústria petrolífera	15	5-30
Queima de biomassa	50	27-80
Aterros sanitários	61	40-100
<b>Total antropogênico não-agrícola</b>	<b>217</b>	
<b>TOTAL</b>	<b>503</b>	<b>410-660</b>
<b>SUMIDOURO</b>	<b>ABSORÇÃO (TgCH<sub>4</sub>/ano)</b>	<b>FAIXA DE ESTIMATIVA (TgCH<sub>4</sub>/ano)</b>
OH troposférico	445	360-530
Transporte	40	32-48
Absorção por solos	30	15-45
<b>TOTAL</b>	<b>515</b>	<b>430-600</b>

FONTE: Adaptada de Wuebbles e Hayhoe, 2002.

## 2.3.1 Fontes

### 2.3.1.1 Fontes biológicas

A emissão de metano a partir de fontes biológicas é resultado da decomposição anaeróbia de matéria orgânica por bactérias chamadas de *metanogênicas*, que estão presentes em solos alagados, pântanos ou aterros sanitários, e também nos tratamentos digestivos de ruminantes como gado ou ovelhas, de ruminantes selvagens como búfalos, de cupins, e também nos humanos. Foi observado que a produção biológica de metano é dependente da temperatura, com pico máximo de produção em torno de 30 °C (Boone, 2000). Esta dependência com a temperatura pode representar um importante mecanismo de realimentação na mudança de clima: se a atmosfera se aquece, as emissões dessas fontes aumentam, elevando a concentração de CH<sub>4</sub> na atmosfera e ampliando o aquecimento, que pode causar um novo aumento nas emissões.

Os solos alagados representam um ambiente ideal para o desenvolvimento de bactérias metanogênicas, já que o meio anaeróbio é garantido pela presença da lâmina d'água. Essas áreas podem ser tanto naturais quanto antropogênicas. Nas áreas alagadas naturais, como pântanos e áreas de inundação, a emissão do metano produzido no substrato para a atmosfera ocorre através da difusão através da lâmina d'água e da ebulição (liberação de bolhas). Essas emissões podem ser influenciadas por fatores ambientais como temperatura da água e do substrato, velocidade dos ventos, pH e quantidade de oxigênio dissolvido na água. As áreas alagadas antropogênicas compreendem represas e, principalmente, áreas de cultivo de arroz. O arroz cultivado sob inundação contribui com um valor estimado em 60 Tg/ano do total de metano emitido para a atmosfera (Wuebbles e Hayhoe, 2002). Dentre os países produtores de arroz, o Brasil ocupa o décimo primeiro lugar em emissões de metano, com uma emissão estimada em 0,53 TgCH<sub>4</sub>/ano para as áreas produtoras de arroz (Agostinetto et al., 2002). A taxa de emissão de metano a partir de lavouras de arroz depende do estágio de desenvolvimento das plantas, bem como de condições que afetam o solo, como o regime de irrigação, adição e tipo de fertilizantes, deposição de resíduos orgânicos e condições climáticas (Khalil et al., 1998d; Khalil et al., 1998b). O metano pode ser

absorvido pelas raízes das plantas de arroz direto do substrato ou quando dissolvido na água, sendo emitido para a atmosfera principalmente por difusão através dos aerênquimas das plantas de arroz e também pela ebulição de bolhas de gás (Wassmann et al., 1996). As emissões anuais também são determinadas pelo número de colheitas por ano e pela área total cultivada (Khalil et al., 1998c).

O metano também é emitido pela decomposição de resíduos orgânicos em meios anaeróbios como aterros sanitários e lagoas de decantação. Devido à grande quantidade de matéria orgânica normalmente presente nestes lugares, sua emissão é significativa, e, juntamente com as plantações de arroz, constituem as maiores fontes individuais antropogênicas. As emissões em aterros são afetadas por numerosos fatores, como temperatura, mistura dos resíduos com o solo, quantidade e idade do lixo e a espessura da camada de cobertura (Peer et al., 1993).

Além dos processos biológicos de produção de metano, a queima de matéria orgânica e de biomassa é responsável pela liberação de grandes quantidades de metano para a atmosfera, além de outros poluentes. Quando a combustão é completa, a maior parte da emissão consiste em gás carbônico. Entretanto, se o material queima lentamente (na forma de brasas) e a combustão é incompleta, grande quantidade de CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos podem ser produzidos. As emissões de metano dependem do estágio de combustão atingido, assim como do conteúdo de carbono na matéria e do total de matéria orgânica queimada (Levine et al. 2000).

#### *2.3.1.2 Fontes não-biológicas*

Além das fontes consideradas biológicas, o metano também pode ser emitido em processos considerados não biológicos, como no uso de combustíveis fósseis como o gás natural, o carvão e os derivados do petróleo. A principal fonte de metano no uso de combustíveis fósseis são os vazamentos que ocorrem durante o processamento, a transmissão e a distribuição do gás natural, já que este consiste em 90% de metano. A magnitude desta fonte depende diretamente da taxa de perda, que é estimada entre 1% e 2% de todo gás natural produzido nos países desenvolvidos. As incertezas permanecem altas, já que estes valores são baseados nos sistemas de gás dos países desenvolvidos,

onde o transporte é mais cuidadosamente controlado do que em nações menos desenvolvidas. As perdas regionais podem ser estimadas entre 1% e 15% da produção total de gás natural, dependendo da qualidade dos dutos, do processo de extração, do controle de vazamentos, do método usado para estimar as perdas de gás, entre outros fatores (Beck et al., 1993). A Rússia é um dos maiores produtores mundiais de gás natural, e a melhoria no seu sistema de transporte de gás nos últimos anos pode ser um dos principais responsáveis pela tendência de queda observada nas taxas de concentração de metano atmosférico (Simpson et al, 2006).

### **2.3.2 Sumidouros**

Em contraste com as numerosas fontes de metano, existem apenas três mecanismos de remoção para o metano troposférico. A reação com a hidroxila (OH) é responsável pela remoção de aproximadamente 445 TgCH<sub>4</sub>/ano (em torno de 85% da remoção total), fazendo a concentração de OH o mais importante determinante da taxa de remoção do metano da atmosfera (Ehhalt e Schmidt, 1978). Como a espécie orgânica mais abundante na atmosfera, o metano desempenha um papel fundamental na determinação da capacidade oxidante da troposfera. O aumento na concentração do metano nas últimas décadas do século XX pode ter contribuído para uma queda gradual na concentração do radical OH, alterando assim a capacidade de remoção de outras espécies químicas da atmosfera (Crutzen e Zimmermann, 1991). O metano restante é removido através da absorção por solos aerados, sendo esse mecanismo responsável por uma remoção de 30 TgCH<sub>4</sub>/ano (~ 5%). Já o transporte para a estratosfera é estimado em 40 TgCH<sub>4</sub>/ano, ou 7% da remoção total estimada (Wuebbles e Hayhoe, 2002).

Os processos bioquímicos envolvidos na absorção pelos solos não são bem conhecidos mas a absorção deve-se em sua maior parte à presença de bactérias metanotróficas, que têm no metano seu único alimento. As bactérias que oxidam a amônia (NH<sub>3</sub>) também consomem metano (Seiler e Conrad, 1987). A umidade, a temperatura do solo e a população bacteriana podem ter grande influência sobre a amplitude desse sumidouro ao regular as populações bacterianas e mudanças no uso da terra devem alterar significativamente a absorção de metano pelos solos (Keller et al., 1990).

O transporte do metano para a estratosfera se dá por processos de difusão turbulenta de circulação global. Na estratosfera, o metano torna-se a maior fonte de vapor d'água através de sua oxidação. O mecanismo de remoção dominante ainda é a reação com o radical OH, seguido pelas reações com o cloro (Cl), com o oxigênio excitado O (<sup>1</sup>D) e , em pequenas frações, com o flúor (F). A reação com o cloro forma o ácido clorídrico (HCl), importante na química desta região atmosférica, por retirar o cloro do ciclo catalítico de destruição do ozônio (Cicerone e Oremland, 1988).

As grandes incertezas existentes nas estimativas das emissões das diversas fontes ainda dificultam a avaliação do impacto da variação nas suas emissões individuais no balanço global do metano. As variações recentes, observadas na concentração atmosférica do metano indicam que podem estar ocorrendo mudanças em diversas de suas fontes e talvez em seu principal sumidouro.

Apesar do conteúdo de metano estar atualmente em balanço (como indica a estabilização de sua concentração atmosférica), não existem razões para acreditar que elas se manterão assim no futuro, dadas às possibilidades de que os níveis de CH<sub>4</sub> possam aumentar como resultado de aumento do uso de gás natural, através de mecanismos de re-alimentação nas fontes biológicas, causados pelas mudanças globais, e/ou um decréscimo na concentração global do OH. Até mesmo uma redução dos níveis de CH<sub>4</sub> pode ser esperada, se políticas de redução de emissão forem aplicadas como planejado por diversos países (Simpson et al., 2006). Uma melhor avaliação das emissões e variações de cada fonte pode ajudar a determinar seus impactos no balanço global e uma melhor compreensão das atuais taxas de acúmulo do metano na atmosfera, além de auxiliar na elaboração e implementação de políticas que visem reduzir e controlar as emissões de cada fonte.

## **2.4 Áreas Alagadas**

As emissões de metano em áreas alagadas naturais são favorecidas pela grande disponibilidade de material orgânico e pela presença do meio anaeróbio causado pelo alagamento dos solos. Estas áreas, que compreendem pântanos, charcos, várzeas e lagos rasos, representam a maior fonte individual de metano, contribuindo com

aproximadamente 20% da emissão global anual, ou cerca de 100 Tg de metano por ano (Wuebbles e Hayhoe, 2002). A distribuição das áreas alagadas no globo é mostrada na Figura 2.2, onde se pode observar que a maior parte delas situa-se em regiões de clima temperado, no Hemisfério Norte.

As emissões de áreas alagadas naturais são influenciadas por uma grande variedade de fatores ambientais, como características do substrato e disponibilidade de matéria orgânica, presença e tipo de vegetação, profundidade e temperatura do solo (Alvalá e Kirchhoff, 2000; Bartlett et al., 1988; Bartlett et al., 1990; Crill et al, 1988;; Devol et al., 1988). Diversos estudos demonstraram que pode existir uma alta sensibilidade das emissões de áreas alagadas a variações sazonais e interanuais do nível de água e da temperatura (Alvalá e Kirchhoff, 2000; Bartlett et al., 1990; Crill et al, 1988; Devol et al., 1988; Marani e Alvalá, 2007; Walter et al., 2001a).

Grande parte dos estudos em áreas alagada naturais tropicais se concentra na Amazônia (Crill et al, 1988; Bartlett et al., 1990; Devol et al., 1988). Estes experimentos mostram a importância destas regiões como fonte de metano, em comparação com as áreas temperadas do Hemisfério Norte. Bartlett et al. (1988) estimam que a emissão de metano da bacia Amazônica situa-se entre 3 Tg e 21 Tg de metano por ano, com o fluxo de áreas abertas (lagoas e lagos) sendo responsável por entre 0.08 e 0.6 TgCH<sub>4</sub>/ano, não incluindo estimativas para rios, enquanto o restante da emissão teria origem na planície alagada sazonalmente. Bartlett e Harriss (1993) apresentaram uma estimativa para a emissão global em áreas alagadas tropicais de 66 TgCH<sub>4</sub>/ano, considerando que estas ocupem uma área total de 1.885.000 km<sup>2</sup>, o que corresponderia a aproximadamente 60% do total de emissões estimadas para todas as áreas alagadas naturais.

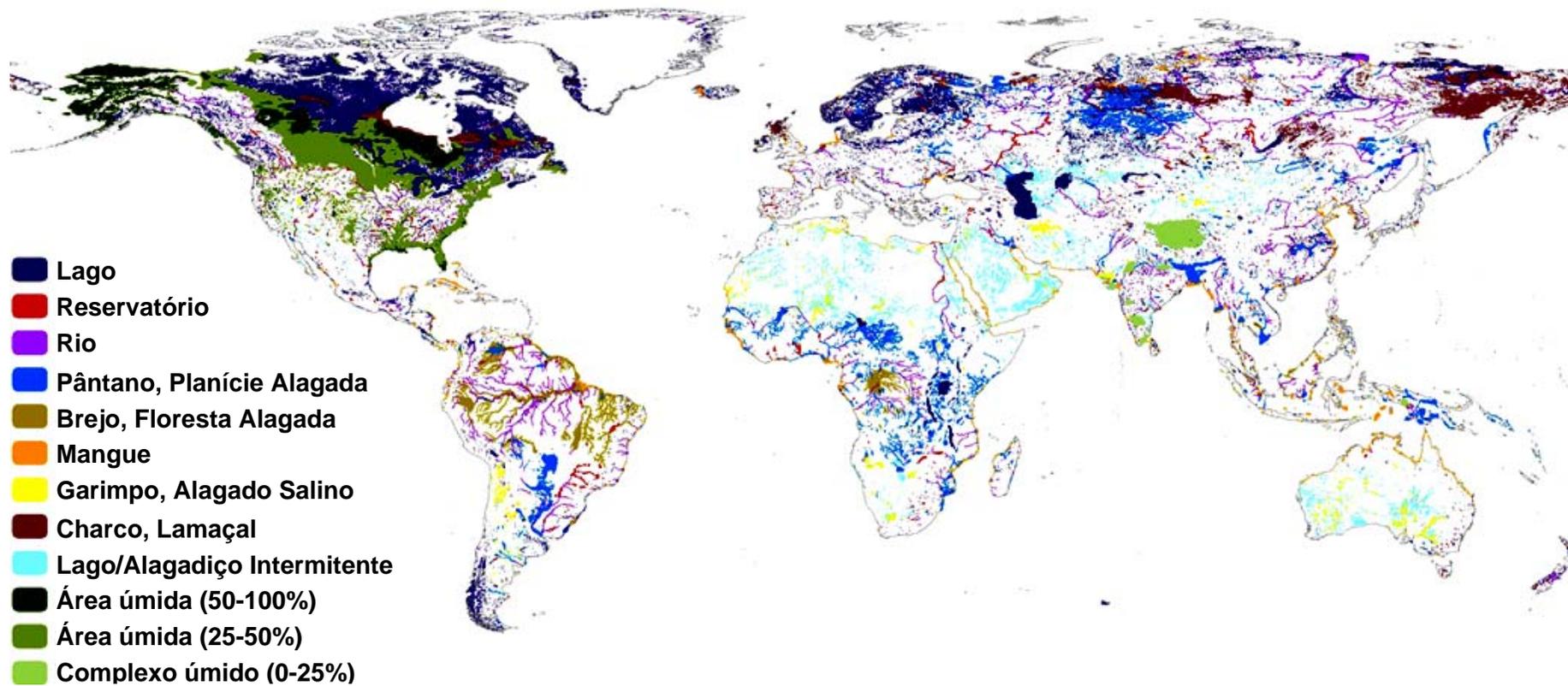


Figura 2.2 - Mapa global ilustrando a distribuição das áreas alagadas.  
 Fonte: Adaptada de Lehner e Döll, 2004.

Melack et al. (2004), com base em dados de sensoriamento remoto da variação temporal da extensão da inundação e da cobertura de vegetação combinados com medidas de campo das taxas de emissão obtidas utilizando cúpulas em uma grande variedade de ambientes e durante vários estágios do ciclo de alagamento, calcularam a emissão de metano de toda a bacia Amazônica em 29,3 TgCH<sub>4</sub>/ano. Apesar das incertezas presentes na extrapolação em larga escala necessária para a estimativa da emissão, o resultado coloca a região Amazônica como uma significativa fonte de metano.

Como já destacado, estas estimativas ainda conservam muitas incertezas, que estão relacionadas principalmente às incertezas nas emissões entre os diferentes ecossistemas. As diferenças de emissão observadas por diversos trabalhos entre áreas alagadas abertas e áreas cobertas por macrófitas aquáticas (Bastviken et al., 2004; Bartlett et al., 1988; Bartlett et al., 1990; Bartlett e Harriss, 1993; Crill et al., 1988; Devol et al., 1988), as incertezas no tamanho da área coberta por vegetação em cada ambiente, a influência da profundidade e a quantidade de metano liberada para a atmosfera através de fluxo ebulitivo e difusivo em cada ambiente também são grandes fontes de incerteza nas extrapolações.

O fluxo médio obtido na região amazônica reportado por Bartlett et al. (1990) durante a estação de chuvas nos anos de 1985 (início da vazante) e 1987 (durante a subida do nível do rio) variou entre 74 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> em áreas abertas, 201 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> para áreas com presença de macrófitas aquáticas e 126 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> nas áreas de floresta alagada, num total de 284 fluxos medidos. Foi observada uma pequena variação sazonal, que não pôde ser considerada significativa estatisticamente em parte, devido à grande variabilidade dos fluxos individuais, que variaram de -11,3 (único fluxo negativo observado) a 2 087 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. Essa faixa de variação foi semelhante à encontrada em diversos outros trabalhos conduzidos durante a década de 1980 na região Amazônica, realizados como parte do programa *NASA Global Tropospheric Experiment's Amazon Boundary Layer Experiment/Amazon Ground Emissions (GTE ABLE 2A/AGE)*. Os resultados obtidos durante o GTE ABLE 2A/AGE estão resumidos na Tabela 2.2, que apresenta comparações entre os valores médios obtidos em diversos

trabalhos. Nestes estudos, os fluxos individuais apresentam grande variabilidade. Observou-se que os maiores fluxos ocorreram nas medidas realizadas sobre macrófitas aquáticas e em áreas de florestas alagadas. Em um dos poucos trabalhos realizados fora da região amazônica, Smith et al. (2000), obtiveram um extenso conjunto de medidas nas áreas alagadas do Rio Orinoco (Venezuela) durante um período de 17 meses nos anos de 1991 e 1992, e encontraram um fluxo médio de  $114 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , resultando numa emissão de  $0,2 \text{ TgCH}_4/\text{ano}$  para esta região, com o fluxo ebulitivo sendo responsável por 65% da emissão total.

Tabela 2.2 – Fluxo médio de metano em áreas alagadas tropicais ( $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ )

Autor	Local	Áreas Alagadas			Período estudado
		abertas	macrófitas	florestas	
Bartlett et al. (1988)*	Amazônia	$27 \pm 5$	$320 \pm 72$	$192 \pm 27$	jul/ago
Crill et al. (1988)*	Amazônia	$27 \pm 30$	-	-	jul/ago
Devol et al. (1988)*	Amazônia	$88 \pm 30$	$390 \pm 110$	$75 \pm 31$	jul/ago
Devol et al. (1988)*	Amazônia	$44 \pm 7$	$214 \pm 64$	$150 \pm 98$	anual
Bartlett et al. (1990)*	Amazônia	$74 \pm 14$	$201 \pm 35$	$126 \pm 20$	abr/maio
Devol et al. (1990)*	Amazônia	$51 \pm 9$	$131 \pm 47$	$122 \pm 48$	nov/dez
Smith et al. (2000)	Orinoco	23	25	109	anual
Alvalá e Kirchhoff (2000)	Pantanal	$238 \pm 238$	-	-	out/abr
Alvalá e Kirchhoff (2000)	Pantanal	$7 \pm 14$	-	-	mai/set
Chang e Yang (2003)	Taiwan	-	52	-	anual
Ding et al. (2004)	China	-	550	-	maio/out
Marani e Alvalá (2007)	Pantanal	$142 \pm 314$	-	-	anual

\*trabalhos relacionados ao GTE ABLE 2A/AGE

Em todos os trabalhos que separam as emissões de metano em suas componentes difusiva e ebulitiva, o fluxo ebulitivo teve uma participação significativa no fluxo total médio para todos os ambientes observados (áreas abertas, áreas de macrófitas aquáticas e áreas de florestas alagadas). Também se observou que a frequência de ocorrência de bolhas e a contribuição para o fluxo total foram menores durante da subida das águas do que no período de vazante (Bartlett et al., 1990). Keller e Stallard (1994) e Bastviken et al. (2004) ressaltam que ocorrência de fluxos ebulitivos é primariamente relacionada com a taxa de produção de metano nos sedimentos e com a pressão hidrostática que deve ser superada para que as bolhas sejam liberadas. Além disso, fatores como a troca

de calor e os ventos podem induzir turbulências na superfície da água e desencadear a liberação de bolhas (Bastviken et al., 2004; Crill et al., 1988; Devol et al., 1988; Keller e Stallard, 1994; Ramos et al., 2006). Assim, observa-se que diversos fatores estão relacionados à liberação de metano através de bolhas, e a importância de cada um deles deve ser investigada para um melhor entendimento da participação do fluxo ebulitivo para a emissão de cada ecossistema.

Ainda há pouca informação sobre a região do Pantanal, que cobre uma área de 138 183 km<sup>2</sup>. Durante os anos de 1997 e 1998, Alvalá e Kirchhoff (2000) realizaram 15 campanhas para coleta de amostras em uma lagoa no Pantanal, com um total de 274 amostras coletadas e 61 fluxos válidos determinados. Os fluxos individuais apresentaram grande variabilidade (de 1 a 1389 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>dia<sup>-1</sup>), com média anual em 1997 de 25 ± 28 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>dia<sup>-1</sup> e em 1998 de 190 ± 237 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>dia<sup>-1</sup>. Além da grande variação ano a ano observada, também existe uma grande variabilidade sazonal, com valores médios de 238 ± 238 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>dia<sup>-1</sup> na estação de cheia (outubro a abril) e de 7 ± 14 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>dia<sup>-1</sup> na estação de seca (maio a setembro). Durante o ano de 2004, Marani e Alvalá (2007) realizaram quatro campanhas para coleta de amostras em diversas lagoas no Pantanal, que resultaram em 1720 amostras coletadas, com 320 fluxos válidos obtidos. O fluxo médio foi de 142.2 ± 313.9 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. Os fluxos obtidos por Marani e Alvalá (2007) e Alvalá e Kirchhoff (2000) são maiores que os obtidos em outras regiões climáticas, e comparáveis aos obtidos para a região amazônica.

A variabilidade observada em todos os trabalhos é grande, e a melhora das estimativas da emissão de metano para as áreas alagadas tropicais requer que os diversos fatores que podem influenciá-la sejam avaliados. Tanto a variação sazonal quanto a interanual que podem estar presentes nas emissões das áreas alagadas devem responder à parte significativa da variação interanual observada na concentração atmosférica de metano, como é destacado por Walter et al. (2001a), e precisam ser melhor entendidas. Dentro desse cenário, faz-se necessária uma melhor caracterização da emissão do Pantanal, além da avaliação da influência dos diversos parâmetros ambientais, determinando assim o potencial da região com fonte de metano para o balanço atmosférico.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1 Local de Amostragem – O Pantanal**

O Pantanal é uma complexa planície localizada na bacia do alto Paraguai, com altitudes entre 80 e 120 metros acima do nível do mar. Sua área estimada é de 138.183 km<sup>2</sup>, e está contida quase totalmente em território brasileiro, com pequenas áreas na Bolívia e no Paraguai. O Rio Paraguai e diversos afluentes drenam a região, transportando sedimentos e matéria orgânica de forma contínua. Esse transporte tem implicações na própria formação do Pantanal, que se constitui em uma bacia sedimentar. Durante as cheias, as águas espalham os sedimentos por toda a região, contribuindo para a fertilidade do solo. O material orgânico depositado pelas cheias em áreas alagadas e lagoas permanentes é a fonte principal de nutrientes para a produção bacteriológica de metano no substrato.

Mais de 70% dos solos da bacia pantaneira é pouco fértil, devido ao prolongado alagamento na parte norte e ao alto conteúdo de sódio nas áreas ao sul. Em pontos mais elevados, especialmente nas serras e morros isolados, o solo é árido, com grande presença de calcário (Pacheco do Amaral, 1986). Devido à sua composição predominantemente argilo-arenosa os solos do Pantanal são caracterizados como pobres em sua parte mais profunda, entretanto são bastante férteis na camada superficial, graças à deposição de matéria orgânica resultante da decomposição de restos animais e vegetais (Magalhães, 1992).

O clima do Pantanal é predominantemente tropical, com invernos secos e verões úmidos, que caracterizam as savanas do hemisfério Sul. A temperatura média anual varia em torno de 25 °C, com as temperaturas máximas atingindo 40 °C no verão; entretanto, devido à penetração de massas de ar frio, oriundas das planícies dos pampas e do Chaco, a temperatura diminui rapidamente, podendo haver ocorrência de geadas (Por, 1995). A precipitação anual nas regiões adjacentes mais altas é superior a 1500 mm (Por, 1995). De abril a setembro, a estação seca ou inverno caracteriza-se por apresentar chuvas raras e temperaturas amenas. Com um regime hidrológico peculiar, o

Pantanal apresenta dois regimes sazonais distintos, com épocas secas (de abril a setembro) e, a partir de outubro, épocas inundadas de acordo com a intensidade e a duração das precipitações (Rao et al., 1996).

O nível máximo anual atingido pelo Rio Paraguai, medido pela Marinha do Brasil em Ladário (MS) desde o ano de 1900 é chamado de *pico de cheia* e constitui-se num dos principais referenciais de seca ou cheia no Pantanal. A Figura 3.1 apresenta os picos de cheia durante o período 1973-2006 e a classificação do tipo de cheia feita pela EMBRAPA Pantanal.

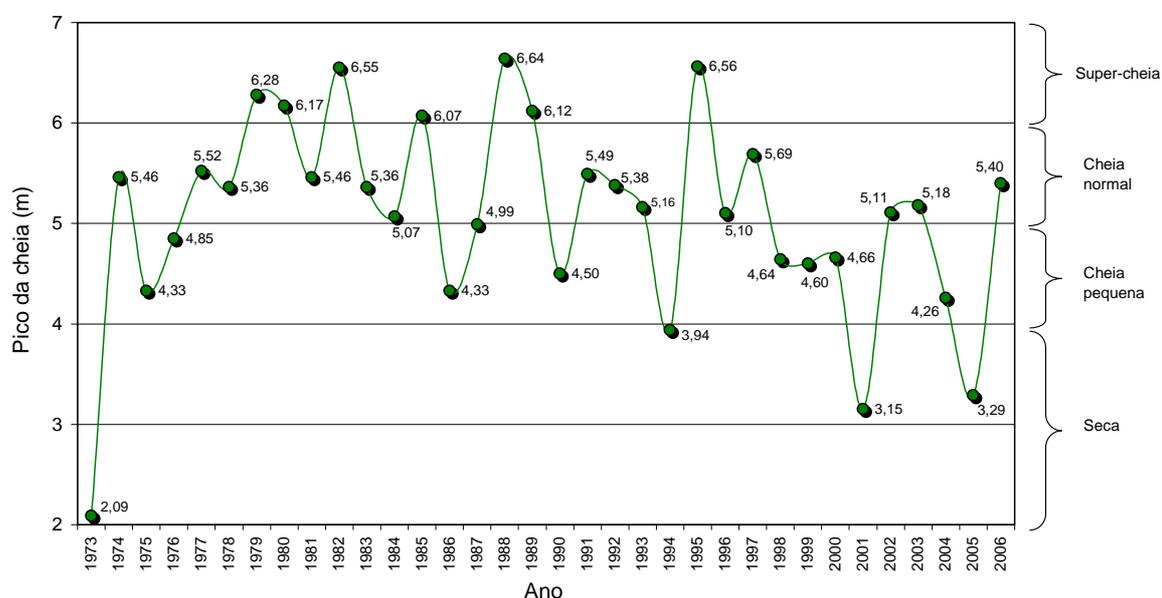


Figura 3.1 - Pico de cheia do Rio Paraguai, medido em Ladário, de 1973 a 2006 e a classificação do tipo de cheia.

Fonte: Adaptada de EMBRAPA (2006).

Quando o pico de cheia fica abaixo de 4 metros (como ocorreu em 2005, com apenas 3,29 metros) o ano é considerado como de seca no Pantanal. Por outro lado, se o pico da cheia for igual ou superior a 4 metros, o ano é considerado um ano de cheia. Para valores entre 4 a 4,99 metros (como ocorreu em 2004, com 4,26 metros), diz-se que é um ano de cheia pequena. Se o nível máximo anual fica compreendido entre 5 e 5,99 metros, o ano é de cheia normal. Para níveis medidos na régua de Ladário iguais ou

superiores a 6 metros, têm-se um ano de cheia grande ou "super-cheia". A última vez que ocorreu "super-cheia" no Pantanal foi em 1995, quando a régua de Ladário registrou a sua terceira maior marca do século passado, com 6,56 metros. Já a maior de todas as cheias que se tem registro no Pantanal ocorreu em 1988, com a marca histórica de 6,64 metros (EMBRAPA, 2006).

O Pantanal mostra uma grande variabilidade interanual na área máxima alagada, como se pode estimar a partir da grande variação observada nos valores do pico de cheia medidos em Ladário desde 1900, com uma tendência para períodos de vários anos de seca ou cheia e alguns anos com pequenas cheias. Essa variação interanual na inundação é causada em grande parte pela variabilidade climática que é dirigida pelas anomalias na Temperatura da Superfície do Mar, no Oceano Pacífico, chamados de fenômenos *El Niño* e *La Nina* (Hamilton et al., 2002).

### **3.2 Coleta das Amostras**

As amostras foram coletadas utilizando-se a técnica da cúpula (ou câmara) estática, muito utilizada nesse tipo de estudo e descrita por Khalil et al. (1998a). Basicamente, a técnica consiste de coletas de amostras de ar, realizadas com certos intervalos de tempo, do interior de uma cúpula fechada colocada sobre a superfície da qual se pretende determinar o fluxo.

Neste trabalho, foram utilizadas cúpulas cilíndricas, construídas em PVC com diâmetro de 0,30 m, área da base de 0,066 m<sup>2</sup> e volume de 26 litros. A cúpula foi coberta com uma manta térmica, refletiva, para reduzir a variação de temperatura interna e evitar grandes alterações do micro-ambiente criado dentro da cúpula em relação ao ambiente externo. Para garantir que no momento da coleta o ar no interior da cúpula estivesse bem misturado, foram instaladas pequenas ventoinhas que eram ligadas momentos antes da coleta de cada amostra. As cúpulas eram sustentadas por flutuadores de espuma fixados em suas bases. As amostras de ar foram retiradas do interior da cúpula através de um tubo de teflon, instalado à sua meia altura. A Figura 3.2 mostra todo o conjunto utilizado na coleta das amostras de ar, formado pela cúpula de coleta com os flutuadores e a seringa.

As cúpulas foram levadas até o ponto de amostragem utilizando-se um barco. Tomou-se o cuidado para que a perturbação sobre a superfície da água, causada pelo deslocamento do barco fosse mínima no ponto de coleta. Após a fixação do barco, esperava-se cerca de 10 minutos antes das cúpulas serem colocadas no local para a realização da amostragem. Nesse momento, para evitar perturbações e movimentos na água, as cúpulas eram colocadas cuidadosamente sobre a água. As coletas foram realizadas sempre entre as 10:00 e 16:00 horas (hora local). Nesse intervalo, os principais parâmetros ambientais, principalmente a temperatura, já se encontravam estabilizados. Após o término das coletas do dia, todos os equipamentos retornavam à base, onde as cúpulas eram limpas e os demais equipamentos de medida limpos e calibrados.

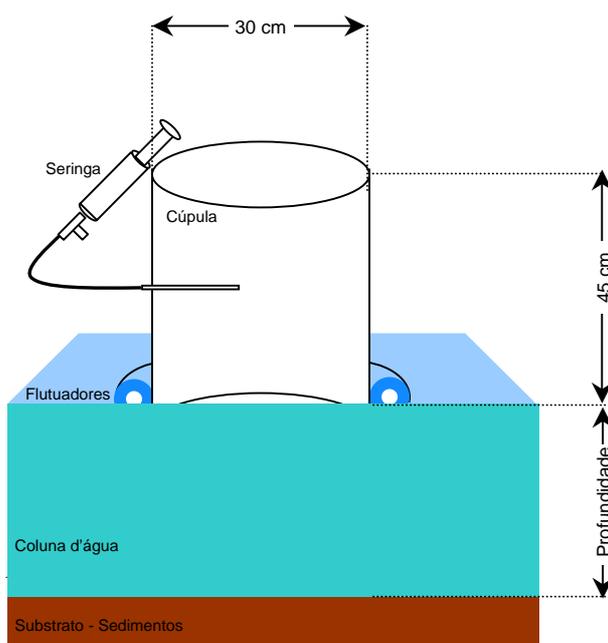


Figura 3.2 - Conjunto para a coleta de ar com a cúpula e seringa.

As amostras foram coletadas em seringas de poliuretano de 60 ml, equipadas com uma torneira de três vias, com trava tipo “*luer lock*”. O intervalo entre as coletas foi fixado em 6 minutos, com três amostras coletadas (6, 12 e 18 minutos após a colocação da cúpula). O intervalo de 6 minutos foi considerado ideal, por ser suficientemente longo

para que o limite de detecção de  $1 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  fosse ultrapassado, e curto o suficiente para que a presença da cúpula não alterasse substancialmente o ambiente, causando desvios no fluxo medido. A partir da 2ª campanha de coletas (junho de 2004) passou-se a coletar, em diversos fluxos, uma amostra em 1 minuto após a cúpula ser colocada. Essa amostra extra foi utilizada para verificar se a colocação da cúpula estaria perturbando a superfície da água, o que poderia causar uma liberação de metano intensa no início da coleta elevando rapidamente a concentração no interior da cúpula e sendo confundida com a liberação de uma bolha. Após o término da coleta em um ponto, uma nova coleta em outro ponto era realizada somente depois de esperados cerca de 30 minutos. Essa espera foi necessária para que a concentração do ar no interior da cúpula se equilibrasse com a concentração do ar ambiente, impedindo assim a contaminação nos fluxos seguintes.

Amostras de ar ambiente também foram coletadas próximo ao local de amostragem, em intervalos de 30 a 60 minutos. Essas amostras foram utilizadas na validação dos fluxos obtidos. Em cada ponto de amostragem, também foram coletadas informações sobre algumas variáveis ambientais que poderiam influenciar a emissão de metano e também necessárias para o cálculo do fluxo. As variáveis de interesse que foram anotadas são as temperaturas do ar (dentro e fora da cúpula) e da água (a aproximadamente 10 cm de profundidade), a pressão atmosférica, o pH, o potencial de redução ( $E_H$ ), a profundidade e a presença de vegetação.

A partir do potencial de redução  $E_H$  (medido, em mVolts), pode-se obter a *intensidade de redução*,  $p\epsilon$ , um parâmetro considerado equivalente ao pH mas que representa a tendência da solução em doar elétrons. A partir do  $p\epsilon$  e do pH, a pressão parcial de oxigênio dissolvido na água ( $p_{O_2}$ ), em atm, pode ser calculada, como descrito por Stumm e Morgan (1996). A determinação da pressão parcial de oxigênio dissolvido a partir do potencial de redução e do pH é apresentada no Apêndice B.

A pressão atmosférica (em mbar) foi medida utilizando-se um barômetro digital (Barômetro/Altímetro portátil Oregon Scientific EB833/F), com precisão de  $\pm 1$  mbar. Para as medidas de pH utilizou-se um pHmetro digital (Oakton Waterproof pHTest R2),

com precisão de  $\pm 0,1$  pH. Já para as medidas do EH foi utilizado um medidor digital de potencial de redução (ORP Portable Oxygen Sensor Corning OS-19), com precisão de  $\pm 1$  mV. Os medidores eram calibrados diariamente, antes e após a coleta, na Base de Estudos do Pantanal (BEP) da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS). As temperaturas foram medidas com a ajuda de um termômetro digital construído no Laboratório de Ozônio e a profundidade foi determinada utilizando-se uma vara reta, com a medida em centímetros obtida através de uma trena. Todas as amostras de ar coletadas no Pantanal foram trazidas ao Laboratório de Ozônio, no INPE em São José dos Campos, onde tiveram suas concentrações de metano determinadas através da técnica de cromatografia gasosa.

Antes do início das campanhas de coleta, foram realizados diversos testes com as cúpulas, com a finalidade de determinar a melhor configuração para reduzir variações na temperatura interna. A capacidade de armazenagem das amostras nas seringas também foi testada e mostrou que estas podiam ser estocadas durante o período de amostragem e a realização da análise laboratorial sem variações significativas na concentração de metano. Nestes testes também foram determinados o intervalo de coleta e o tempo total de amostragem por fluxo.

Destacam-se entre as dificuldades encontradas na realização do trabalho de campo a dificuldade de acesso aos pontos de coleta, distância ao laboratório onde as amostras foram analisadas e o tempo disponível para a análise cromatográfica. Todas essas dificuldades limitam o número de campanhas realizadas ao longo do ano, a quantidade de dias em cada campanha, bem como o número de áreas que puderam ser amostradas e o número de fluxos amostrados em cada área.

### **3.3 Análise das Amostras – Cromatografia Gasosa**

A cromatografia gasosa foi utilizada pela primeira vez para análise de gases por Ramsay em 1905, na separação de gases e vapores. Devido à grande precisão, sensibilidade e linearidade conseguidas, a cromatografia foi utilizada no estudo de poluição urbana, e depois passou a ser também aplicada em estudos da atmosfera global, através da análise

de amostras de ar limpo, onde as quantidades envolvidas dos chamados gases-traço são muito pequenas (Alvalá, 1995).

Pode-se definir a cromatografia como um processo físico-químico de separação onde os constituintes da amostra são distribuídos entre uma fase estacionária e uma fase móvel (Ciola, 1985). A fase móvel é sempre um fluido (líquido, na chamada cromatografia líquida ou gás, na cromatografia gasosa). Na cromatografia gasosa, a amostra é carregada por um gás, chamado de *gás de arraste*, através de uma *coluna*, onde diferenças entre a interação dos constituintes da amostra com o material que compõe a coluna (chamado de *fase estacionária*), faz com que cada constituinte percorra em diferentes tempos, o que causa a separação. O tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o pico do constituinte de interesse é denominado *tempo de retenção*. Após percorrerem a coluna, os compostos de interesse são detectados por um detector apropriado. A Figura 3.3 ilustra a configuração típica do sistema de cromatografia gasosa. As principais partes de um cromatógrafo são a coluna cromatográfica (responsável pela separação dos constituintes da amostra), o forno (onde a coluna é aquecida e mantida a uma temperatura constante), o detector e o integrador que são responsáveis pela detecção e determinação dos picos dos constituintes de interesse.

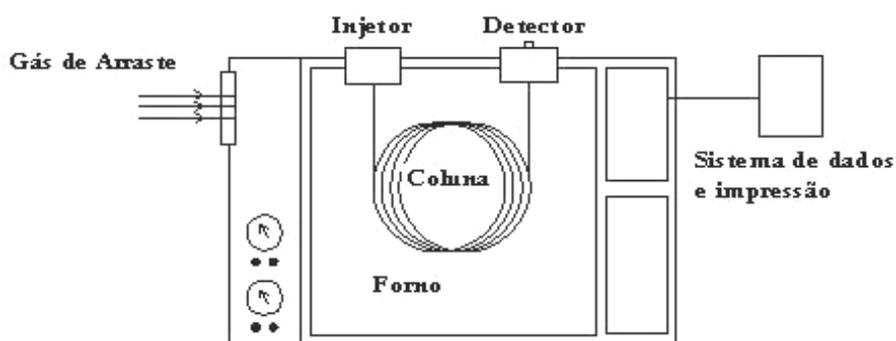


Figura 3.3 - Componentes básicos de um cromatógrafo a gás.  
FONTE: Adaptada de Ciola (1985).

Em uma análise, a amostra é inserida na coluna através de um sistema de injeção (“loop” de amostragem) e levada através da coluna pelo gás de arraste a uma velocidade

constante. Na coluna, os constituintes da amostra migram entre a fase móvel e a fase estacionária, de acordo com suas propriedades físico-químicas. Para a determinação de concentrações da ordem de partes por bilhão por volume (ppbv), é necessária a utilização de um gás de arraste ultrapuro (99,999%). Para a análise de metano, o gás adotado é o nitrogênio ( $N_2$ ), mantido sob alta pressão em cilindros especiais e que flui através do sistema a um fluxo constante.

O detector utilizado na análise do metano é o detector de ionização de chama (DIC), mostrado na Figura 3.4. O detector de ionização de chama é um dos mais amplamente usados na cromatografia gasosa. Ele é de fácil utilização, mas destrói a amostra, já que o gás de arraste proveniente da coluna é queimado em presença de ar e  $H_2$ .

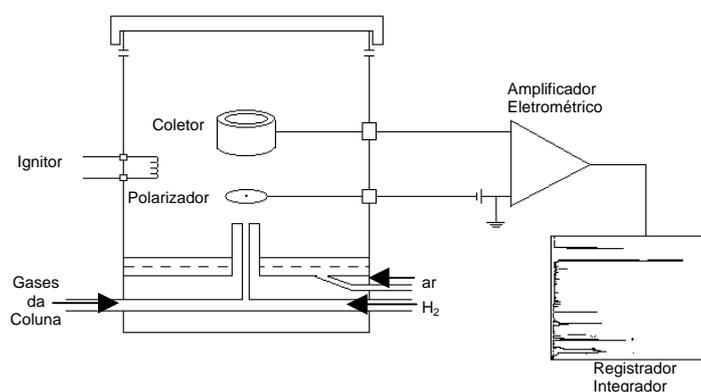


Figura 3.4 - Detector de Ionização de Chama.  
FONTE: Adaptada de Ciola (1985).

A chama produzida na queima da amostra se encontra em um campo elétrico. O DIC é um detector altamente sensível a compostos orgânicos. Ao sair da coluna, o gás (componentes da amostra + gás de arraste) é misturado com hidrogênio e ar sintético, e então queimado em um queimador de aço inoxidável. Os compostos orgânicos produzem íons e elétrons que podem conduzir eletricidade através da chama. Um eletrodo polarizador sobre a chama coleta os íons formados, gerando uma corrente que é amplificada. O sinal gerado é enviado a um integrador, que realiza a análise dos

cromatogramas, calculando o tempo de retenção, a área e a altura dos picos de cada espécie química.

A concentração de metano nas amostras coletadas foi determinada através da comparação da área obtida para o pico da amostra com a área de pico de uma amostra conhecida, chamada de gás-padrão. Eram analisadas 3 alíquotas do gás (amostra ou gás-padrão) para a determinação da área do pico. A cada três análises de amostras (seringas), realizava-se uma nova calibração, de maneira a garantir a estabilidade da relação sinal/ruído.

No Laboratório de Ozônio do INPE, opera-se um cromatógrafo comercial, da marca Shimadzu, modelo GC-14A otimizado para a análise do metano por Alvalá (1995), com erro relativo para cada amostra analisada menor ou igual a 1%. Este cromatógrafo é equipado com um loop de amostragem de 2,5 ml e duas colunas cromatográficas de aço inoxidável, com 1/8 de polegada de diâmetro. A primeira coluna, de 2,5 metros, é preenchida com gel de sílica e é utilizada para minimizar o tempo total de análise pela retenção do vapor d'água, do CO<sub>2</sub> e de compostos de carbono mais pesados que o metano. A segunda é uma coluna empacotada com peneira molecular de zeolite 5Å (5 Ângstroms), com 3,0 metros de comprimento, que é a responsável pela separação cromatográfica dos gases da amostra. O gás-padrão utilizado foi adquirido da NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), e apresenta concentração de 1749,4 ± 4,5 ppbv. Cada análise cromatográfica tem duração (tempo de retenção) de 5 minutos, o que representa 15 minutos de análise para cada amostra coletada. Com cerca de 2600 amostras coletadas, o tempo total utilizado para a análise cromatográfica foi de cerca de 650 horas.

### **3.4 Determinação dos Fluxos de Metano**

A determinação do fluxo de metano emitido pela superfície da lagoa é feita a partir da variação temporal da sua concentração no interior da cúpula. A concentração de metano em uma amostra de gás pode ser escrita como a razão entre sua pressão parcial ( $p_i$ ) e a pressão total ( $p$ ), ou pela razão entre o número de moles de CH<sub>4</sub> ( $n_{CH_4}$ ) e o número total

de moles da mistura ( $n_t$ ). O número de moles de uma substância presente na amostra é dado pela razão entre a massa da substância ( $m_{CH_4}$ ) e sua massa molar ( $M_{CH_4}$ ) ou  $n_{CH_4} = m_{CH_4}/M_{CH_4}$ . Adotando-se uma variação no número de moles de metano ( $\Delta n_{CH_4}$ ), e aplicando-se a equação dos gases ideais ( $pV=mRT/M$ ), pode-se escrever:

$$\frac{\Delta n_{CH_4}}{n_t} = \frac{\Delta m_{CH_4} RT}{M_{CH_4} pV} = \Delta \chi_{CH_4} \quad (3.2)$$

ou

$$\Delta m_{CH_4} = \frac{\Delta \chi_{CH_4} pVM_{CH_4}}{RT} \quad (3.3)$$

onde  $p$  é a pressão total (atm),  $V$  o volume total (litros),  $M_{CH_4}$  é a massa molar do metano (16,04 g mol<sup>-1</sup>),  $R$  é a constante dos gases (0,082 atm l mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) e  $T$  é a temperatura (K). Admitindo-se que a variação do fluxo através da área  $A$  (m<sup>2</sup>) é constante durante um intervalo de tempo  $\Delta t$ , pode-se escrever o fluxo  $\Phi_{CH_4}$  (em mgCH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup>dia<sup>-1</sup>) como:

$$\Phi_{CH_4} = \frac{\Delta \chi_{CH_4} pVM_{CH_4}}{\Delta t ART} = \frac{pVM_{CH_4}}{ART} \frac{\Delta \chi_{CH_4}}{\Delta t} = \frac{pVM_{CH_4}}{ART} \frac{\partial \chi_{CH_4}}{\partial t} \quad (3.4)$$

A mais importante variável em (3.3) é  $\partial \chi_{CH_4}/\partial t$ , que é derivada das medidas de concentração. Todas as demais variáveis são medidas diretamente no momento da coleta. A grandeza  $\partial \chi_{CH_4}/\partial t$  é estimada a partir da regressão linear, considerando-se

$\partial\chi_{\text{CH}_4}/\partial t$  como o “b” em  $\chi = \chi_0 + bt$ , e o coeficiente de correlação  $r$  entre  $\chi$  e  $t$  é uma medida da incerteza em  $\partial\chi_{\text{CH}_4}/\partial t$ .

Para se utilizar a regressão linear na obtenção de  $\partial\chi_{\text{CH}_4}/\partial t$ , considera-se que o fluxo é constante durante o tempo de coleta de amostras. Conforme suas características de transporte ao longo da coluna d’água, o fluxo de metano pode ser dividido em fluxo difusivo e fluxo ebulitivo. No primeiro, o metano produzido nos sedimentos se difunde lentamente na água, até atingir a superfície e ser emitido para a atmosfera. Esse tipo de fluxo é aproximadamente constante. No fluxo ebulitivo, a emissão de metano do substrato se dá através de bolhas, que depois de liberadas atingem quase instantaneamente a atmosfera. Nesse tipo de fluxo, que é esporádico, as quantidades liberadas de metano normalmente são maiores que no fluxo difusivo. Na Figura 3.5 são mostrados os resultados de duas coletas. Em (a) o fluxo é apenas difusivo e a linearidade entre  $\chi$  e  $t$  é mantida. Já em (b) observa-se a ocorrência de bolhas entre a coleta em 6 minutos e em 12 minutos, que elevou a concentração dentro da cúpula em mais de 4500 ppbv.

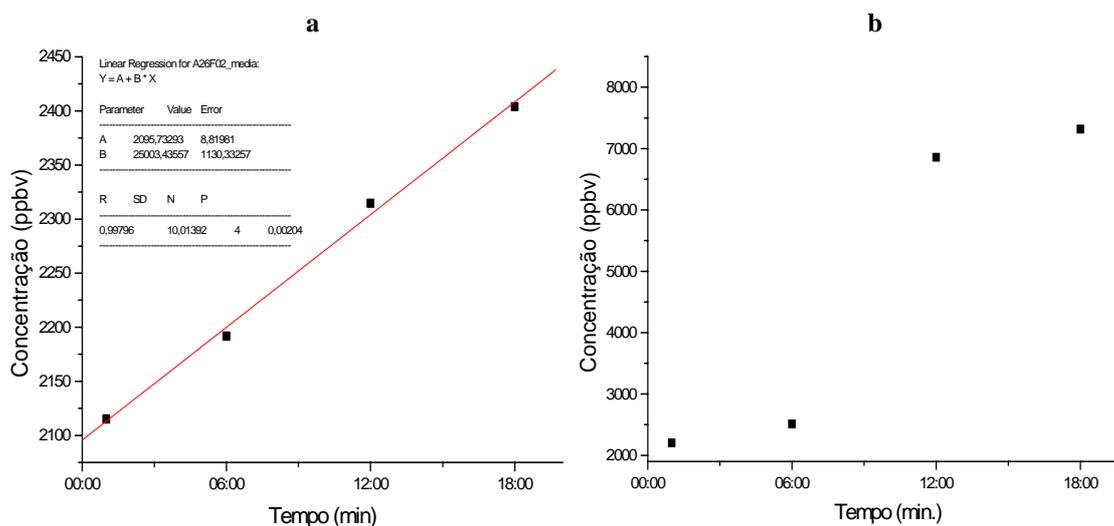


Figura 3.5 - Variação temporal da concentração medida no interior da cúpula para (a) fluxos difusivos e (b) fluxos ebulitivos.

Quando ocorre fluxo ebulitivo, o fluxo não pode ser considerado constante e o coeficiente de correlação entre a concentração e o tempo cai. Nesses casos, pode-se obter apenas um fluxo médio a partir da diferença entre as concentrações inicial e final dentro da cúpula.

### **3.5 Validação dos fluxos**

Nem todos os fluxos coletados são válidos devido a diversas causas, como erros de coleta e contaminação de amostras, e que contribuem para que algumas das medidas sejam perdidas. Nesse trabalho, foram utilizados dois critérios objetivos para separar os fluxos em difusivo ou ebulitivo e selecionar as medidas consideradas válidas. O primeiro critério é dado pelo quadrado do coeficiente de correlação ( $r^2$ ), o qual deveria ser superior a 0.9, garantido assim a linearidade requerida para um fluxo difusivo. Este critério tem sido utilizado em diversos estudos sobre emissão de metano (Sass et al., 1992; Khalil et al., 1998b; Alvalá e Kirchhoff, 2000). Esse critério não é excludente: uma vez não atingida a linearidade, o fluxo não pode ser considerado difusivo, mas, dependendo de suas características, pode ser considerado ebulitivo. O segundo critério considera a concentração inicial  $\chi_0$  (para  $t = 0$ ) obtida a partir da regressão linear, a qual foi comparada à concentração atmosférica observada nas amostras de ar ambiente, coletadas próximas ao local de amostragem. A concentração  $\chi_0$  deve ser próxima à concentração ambiente medida. Se ambos os critérios forem respeitados, o fluxo é válido, e classificado como fluxo difusivo.

O primeiro critério é baseado na consideração de que o fluxo difusivo de metano não muda significativamente durante o intervalo de tempo envolvido na coleta (que é inferior a 30 minutos). O segundo critério é necessário para eliminar fluxos anômalos que, apesar de passarem pelo primeiro critério, podem apresentar alguma perturbação ocorrida no início da coleta e causada, por exemplo, por movimentos na superfície da água durante a colocação da cúpula.

Os fluxos ebulitivos normalmente não satisfazem o segundo critério, apesar de, em alguns casos, passarem pelo primeiro critério. Assim, todas as curvas de concentração

dos fluxos que não satisfazem o segundo critério foram analisadas para determinar se ocorreram bolhas durante as coletas, identificadas pela observação de um crescimento abrupto na concentração medida no interior da cúpula (Smith et al, 2000). Um terceiro critério de validação foi então aplicado exclusivamente a estes fluxos: a ocorrência da bolha deveria ser identificada apenas depois da primeira amostra coletada, para evitar que perturbações no momento da instalação da cúpula fossem confundidas com bolhas. Assim, a primeira amostra (coletada em 6 minutos e, em alguns casos em 1 minuto) deveria ter sua concentração não muito acima da concentração ambiente. Os fluxos classificados como ebulitivos puderam ser tratados em separado com relação aos fluxos difusivos, e sua importância para a emissão regional de metano foi então avaliada.

### **3.6 Análise Estatística**

Medidas de fluxo nas quais se podem separar os componentes difusivo e ebulitivo mostram que estas resultam em distribuições não-normais, pois são combinações de emissões através de diferentes mecanismos de perda (Bartlett et al., 1988). Assim, os conjuntos de dados para os fluxos obtidos se aproximam, mas não seguem distribuições normais, uma situação comumente vista para emissões de gases traço (Bartlett et al., 1990; Devol et al., 1990). Observa-se que um pequeno número de medidas com fluxos muito altos tende a deslocar os valores médios derivados destes conjuntos para valores mais altos, levando a uma grande diferença entre as médias e medianas (Ramos et al, 2006; Christensen et al., 2003, Keller e Stallard, 1994). Apesar de relativamente raras em nossas medidas (cerca de 5%), estas amostras são representativas de emissões que ocorrem em regiões rasas altamente produtivas e são ocasionadas principalmente pela liberação episódica de bolhas e também por alguns fluxos difusivos extremos. Incluir os valores altos observados no cálculo das médias, e sua utilização nas estimativas de emissão, ao invés da utilização das medianas, torna as estimativas mais representativas do fluxo da região. Para um grande número de medidas, como o obtido em nosso trabalho, o Teorema do Limite Central assegura que a distribuição das observações será aproximadamente normal (Wilks, 2006). Como consequência do Teorema, os conjuntos obtidos para fluxo de gases traço podem ser tratados de forma gaussiana (Bartlett et al., 1990, Devol et al., 1988, Crill et al., 1988). Assim, neste trabalho, apresentamos tanto as

médias dos fluxos quanto suas medianas, possibilitando a comparação e avaliação da importância dos fluxos intensos na estimativa da emissão da região, como feito por Bartlett et al. (1988), Devol et al. (1988), Crill et al. (1988), Bartlett et al. (1990) e Smith et al. (2000), cujos dados são tratados supondo uma distribuição gaussiana.

Para a avaliação de comportamentos sazonais, interanuais, e a análise de diferenças entre as emissões entre os diferentes ambientes estudados, foram necessárias a separação dos dados em diferentes conjuntos (relacionadas ao comportamento que se pretendia avaliar) e a comparação entre as médias obtidas para cada conjunto.

A hipótese de que as médias de dois conjuntos são estatisticamente iguais foi testada através da aplicação do método de Análise de Variância (ANOVA), que é uma das mais poderosas técnicas estatísticas. A hipótese nula assumida é de que não existe diferença significativa entre os conjuntos. Quando a hipótese nula entre os conjuntos foi rejeitada, aplicou-se o teste de Tukey para determinar a existência de diferenças significativas entre as médias dos conjuntos. Quando a comparação se dá apenas entre dois conjuntos de dados, o teste de Tukey é similar ao chamado teste t para duas amostras (Wilks, 2006), o qual é uma função da diferença das duas médias das amostras sendo escrito como:

$$z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\left[ \frac{s_1^s}{n_1} + \frac{s_s^s}{n_2} \right]^{1/2}} \quad (3.4)$$

onde  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$  e  $s_1$  e  $s_s$  são as médias e o desvio padrão observados para os conjuntos 1 e 2, respectivamente. A hipótese assumida e testada é de que a diferença entre as médias é zero (ambos os conjuntos fazem parte do mesmo conjunto de dados) enquanto a hipótese alternativa é de que a diferença entre as médias é diferente de zero (os conjuntos são diferentes). Em todas as comparações entre médias realizadas nesse

trabalho, assumiu-se um nível de confiança de 95% para a validação da hipótese estatística assumida.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Introdução

Na realização desse trabalho foram coletadas amostras em locais onde se pudessem obter informações sobre os fluxos de metano em diferentes habitats ao longo de todo o ano, possibilitando assim a realização de uma melhor estimativa da emissão de metano para a região do Pantanal. Foram escolhidos vários pontos de coleta próximos da Base de Estudos do Pantanal (BEP), da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), situados ao longo da estrada vicinal conhecida como Estrada Parque, o que permitiu um acesso mais fácil a esses pontos. A BEP está situada na localidade chamada de *Passo do Lontra* (19° 34,6' S e 57° 01,1' O) no município de Corumbá, e oferece infra-estrutura para a estadia durante os trabalhos de campo, incluindo laboratórios que foram utilizados para a preparação do material para a realização das coletas e a calibração de medidores.

No Pantanal, as lagoas (definidas como bacias que contém água durante todo o ano) compreendem uma pequena porção da área alagada total. Hamilton et al. (2002) estimam que a área ocupada por lagoas permanentes e rios é de cerca de 3120 km<sup>2</sup>, apresentando pouca variação ao longo do ano. O restante da área alagada do Pantanal é constituído por vastas planícies que são alagadas principalmente quando os rios da região transbordam e também pelo acúmulo local da água das chuvas. Muitas dessas planícies secam sazonalmente, apesar de algumas áreas permanecerem com algum alagamento residual durante todo o ano. Essas planícies apresentam profundidades menores que as lagoas, e sua vegetação predominante varia ao longo do ano e do nível de inundação. O Pantanal também pode ser subdividido de acordo com os tipos de solo. Esta subdivisão foi apresentada sucintamente por Tundisi e Matsumura-Tundisi (1987) e mais detalhadamente por Pacheco do Amaral (1986). O solo também pode ser usado como um critério de delimitação do Pantanal, assim como o relevo, o regime de inundação e a vegetação (Vila da Silva, 1998).

Os locais de coleta neste trabalho foram escolhidos para representar de maneira geral estes dois habitats (lagoas e planícies alagadas), da sub-região do Abobral, no Pantanal Sul-Matogrossense. O Pantanal, sua divisão em sub-regiões e a localização dos pontos de coleta e da Base de Estudos do Pantanal são mostradas na Figura 4.1.

Durante os anos de 2004 e 2005, foram realizadas oito campanhas para coleta de amostras no Pantanal. As coletas foram realizadas nos meses de março, junho, setembro e dezembro de cada ano, com um total de 2602 amostras coletadas que resultaram na determinação de 560 fluxos de metano válidos em seis diferentes locais (Medalha e Mirante Baú, São João, Baixa e Arara-Azul) na sub-região do Pantanal conhecida como Abobral. Também foram realizadas coletas em uma lagoa na sub-região Paraguai (Lagoa do Arrozal) no mês de março de 2004. Esta lagoa tem como característica principal estar ligada diretamente ao rio Paraguai.

O período de coletas foi caracterizado por taxas de precipitação abaixo da média dos últimos 30 anos na região, o que levou a inundação em 2004 a atingir uma área menor que a média dos anos anteriores. No ano de 2005, a precipitação abaixo da média persistiu, e este pôde ser considerado como um ano de seca, com a régua de Ladário registrando nível máximo de 3,29 metros (EMBRAPA, 2006). Entre 1974 e 2006, apenas três anos foram considerados de seca (1994, 2001 e 2005). A baixa precipitação e o pequeno transbordo dos rios da região levaram a um pequeno acúmulo de água nas planícies, o que deixou a planície alagada São João praticamente seca durante a campanha de dezembro de 2004, não permitindo a realização de medidas. As planícies alagadas Arara-Azul e Baú também apresentaram intensa redução do nível de água, mas ainda foi possível coletar algumas amostras.

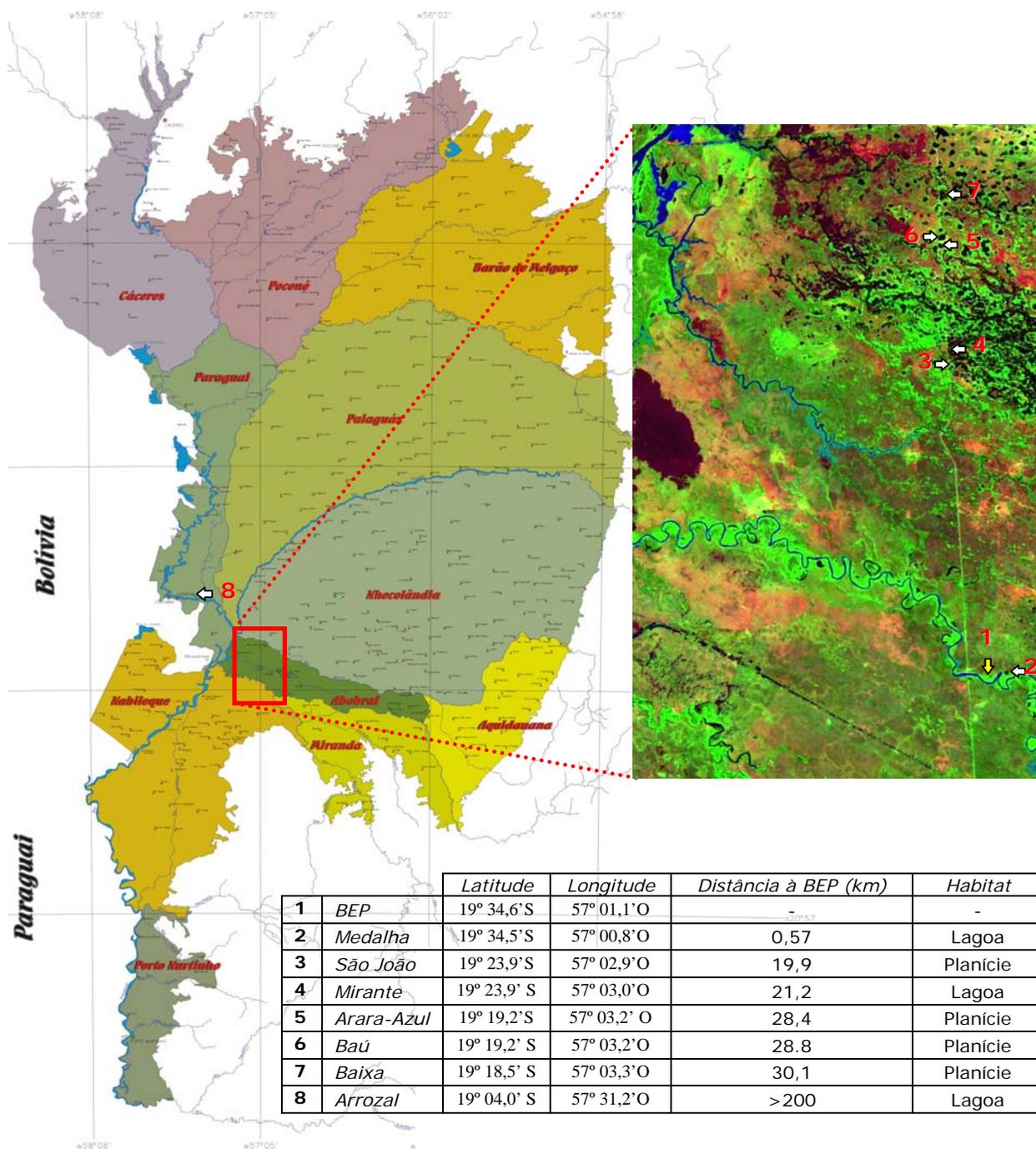


Figura 4.1 - Mapa mostrando a divisão do Pantanal em sub-regiões. Destaca-se a região de coleta, os locais de amostragem (setas brancas) e a BEP (seta amarela).

FONTE: adaptada de Miranda e Coutinho (2004) e EMBRAPA (2006).

A partir dos critérios linearidade e concentração inicial próxima à concentração ambiente medida descritos anteriormente (ver Metodologia), os fluxos foram classificados como fluxos difusivos ou fluxos ebulitivos. Nas oito campanhas realizadas ao longo dos anos de 2004 e 2005, o fluxo difusivo variou de 1,0 a 145,5  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , com um fluxo médio de  $13,1 \pm 20,7 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  ( $n = 342$ ) e uma mediana de  $5,0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . Por outro lado, os fluxos ebulitivos apresentaram valores maiores que aqueles observados para o transporte difusivo, além de uma maior variabilidade (de 1,6 a 2187,0  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), com uma média de  $279,5 \pm 289,5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  ( $n = 218$ ) e uma mediana de  $127,5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . O fluxo geral médio sobre todas as medidas ( $n=560$ ) foi de  $116,8 \pm 275,8 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  (mediana de  $11,1 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), próximo às médias encontradas por Smith et al. (2000) nas áreas alagadas do Rio Orinoco ( $114 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) e por Bartlett e Harris (1993) em medidas realizadas na região da planície amazônica nos anos de 1985 e 1987 ( $148 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ).

Os fluxos médios obtidos por Bartlett e Harris (1993) foram similares aos obtidos por uma série de trabalhos realizados durante as décadas de 1980, também realizados na região amazônica (Bartlett et al., 1988; Crill et al., 1988; Devol et al., 1988; Bartlett et al., 1990; Devol et al., 1990). Em uma série de campanhas realizadas no Pantanal durante 1997 e 1998, Alvalá e Kirchhoff (2000) observaram uma grande variabilidade nos fluxos medidos. Os fluxos médios obtidos foram de  $25 \pm 28 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  em 1997 e  $190 \pm 237 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  em 1998. O fluxo médio para o ano de 1998 foi similar ao obtido nesse trabalho.

Observou-se tanto no fluxo total quanto nos fluxos difusivo e ebulitivo uma considerável diferença entre as médias e as medianas, o que também está representado por um desvio na distribuição dos dados em relação a uma distribuição Gaussiana. Este comportamento é observado em grande parte das medidas de emissão de gases traço (Ramos et al., 2006; Christensen et al., 2003; Keller e Stallard, 1994; Devol et al., 1988; Devol et al., 1990; Bartlett et al., 1988) e decorre principalmente da existência de alguns fluxos muito intensos, principalmente no caso dos fluxos ebulitivos. Cerca de 80% dos fluxos ebulitivos medidos se situa na faixa entre 1 e  $100 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , enquanto apenas

2,7% estão acima de  $1000 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . Crill et al. (1988) também encontraram uma distribuição similar nas medidas realizadas na região amazônica, com cerca de 92% dos fluxos ebulitivos apresentando intensidade inferior a  $100 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . Como apontam Bartlett et al. (1988) esses fluxos intensos são causados pela liberação episódica de grandes bolhas e, apesar de raros, são importantes para a realização de estimativas de emissão e sua exclusão nas estimativas de fluxo médio causaria uma perda de representatividade, levando à subestimação da emissão de metano da região.

A Figura 4.2 apresenta todos os fluxos medidos, separados em difusivo e ebulitivos, e os fluxos médios por campanha e o desvio padrão obtidos para cada uma das oito campanhas realizadas na região do Pantanal.

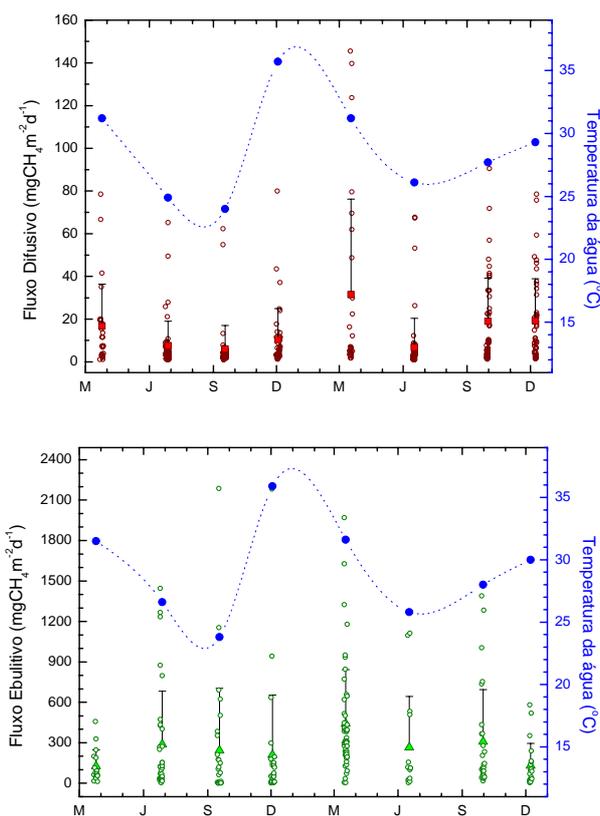


Figura 4.2 - Fluxos difusivo e ebulitivo individuais, suas médias por campanha e temperatura média da água por campanha.

A temperatura média da água em cada campanha também é apresentada, como um indicativo da variação climática. A variabilidade observada é a esperada em emissões de metano, principalmente para áreas alagadas naturais rasas, como é ressaltado por Bartlett et al. (1988) e Keller e Stallard (1994). Apesar da grande variabilidade observada nas medidas de fluxo, a qual se reflete em altos valores de desvios-padrão, a comparação entre o valor médio por campanha do fluxo difusivo com a temperatura média indica a existência de um comportamento sazonal, com os maiores fluxos médios ocorrendo nas campanhas de março e dezembro (período da cheia) enquanto os menores ocorreram nas campanhas de junho e setembro (período da seca) de maneira similar ao que ocorreu com a temperatura média da água.

#### **4.2 Emissões por Habitat**

Os trabalhos realizados por Bartlett et al. (1988), Crill et al. (1988) e Devol et al. (1988) na planície amazônica indicaram a existência de diferenças na emissão de metano entre os diferentes habitats que constituem aquela região. Marani e Alvalá (2007) mostram que os fluxos, principalmente o ebulitivo, apresentam grande diferença entre as lagoas e as planícies alagadas. Assim, os dados para os fluxos ebulitivo e difusivo neste trabalho foram analisados em separado para cada habitat, e testes estatísticos foram aplicados para determinar se existia diferença significativa entre as emissões de cada um deles.

Observou-se que os fluxos ebulitivos foram substancialmente maiores nas planícies alagadas quando comparados aos fluxos ebulitivos obtidos nas lagoas. Os fluxos difusivos não mostraram diferença estatisticamente significativa. A ausência de diferenças no fluxo difusivo sugere que a liberação de metano através desse mecanismo pode ser mediada por processos similares operando nos dois habitats, como a estratificação da coluna d'água, a mistura turbulenta, a taxa de produção nos sedimentos e a taxa de dissolução do metano na coluna d'água. Assim, as diferenças na influência da inundação e as diferenças observadas nas emissões por ebulição dos dois habitats sugerem que a divisão dos pontos de coleta em dois grupos diferentes leva a uma análise mais representativa das emissões de metano.

Nas lagoas permanentes ocorreu uma pequena influência do ciclo sazonal de alagamento, com pequena variação da altura da coluna d'água ao longo do ano. Sua profundidade variou principalmente com a distância à margem, atingindo até 4 metros nos locais mais profundos. Além disso, estas áreas permanecem alagadas ao longo de todo ano, e sua área total apresenta pouca variação sazonal. A vegetação dominante é flutuante (chamada de camalote ou aguapé – *Eichhornia crassipes* e *Eichhornia azurea*). Nas margens, a vegetação dominante é um tipo próprio de capim, chamado de mimoso-de-talo (*Paspalidium paladivagum*).

As planícies alagadas são caracterizadas como extensas planícies. São regiões normalmente utilizadas para pastagem pelas fazendas locais durante o período seco e que estão sob forte influência do ciclo de inundação. O nível da lâmina d'água varia consideravelmente ao longo do ano, e apenas pequenas áreas permanecem com água durante o pico da seca. Em anos de seca intensa, ou durante uma seqüência de anos de cheias pequenas, essas áreas costumam secar completamente. Sua profundidade média é inferior a 1 metro, mesmo durante o pico da cheia. Sua vegetação apresenta grande dinâmica, ou seja, grande variação na quantidade de determinadas espécies, de um ano para outro, além de mudanças em função do processo de sucessão natural (mudança das espécies aquáticas causada pela variação da profundidade), como é destacado por Pott e Pott (2000). Estão presentes desde vegetação flutuante, como a orelha-de-onça (*Phyllanthus fluitans*) até plantas com partes aéreas e raízes ligadas ao substrato, com dominância da guapé (*Pontederia parviflora Alexander*), da lagartixa (*Nymphaea jamesoniana*) e do lodinho-branco (*Egeria najas*), todas plantas aquáticas flutuantes fixas (ligadas aos sedimentos). As plantas enraizadas tendem a ser dominantes nas áreas mais rasas, enquanto as plantas flutuantes surgem como espécies principais em profundidades superiores a 1,5 metro.

Após a separação por habitats, foram determinados os valores médios e medianos para os fluxos difusivo e ebulitivo de metano e demais fatores ambientais de interesse (pH, pressão parcial de oxigênio dissolvido, temperatura e profundidade da água). Os resultados obtidos para o fluxo difusivo são mostrados na Tabela 4.1, que apresenta as médias para o fluxo, a profundidade, a pressão parcial de oxigênio dissolvido na água

(na forma de log), o pH e a temperatura da água. Também são apresentadas as medianas e os valores máximos e mínimos para cada grandeza.

Tabela 4.1 - Valores médios e medianas observados para o fluxo difusivo de metano ( $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), a profundidade (m), a pressão parcial do  $\text{O}_2$  dissolvido (atm) o pH e a temperatura da água ( $^\circ\text{C}$ ) para lagoas e planícies alagadas. Também são apresentados os valores mínimos e máximos encontrados.

	<b>Lagoas (n=201)</b>			<b>Planícies Alagadas (n=141)</b>		
	<i>Média (<math>\pm dp</math>)</i>	<i>Mediana</i>	<i>Min/Máx</i>	<i>Média (<math>\pm dp</math>)</i>	<i>Mediana</i>	<i>Min/Máx</i>
Fluxo	12,3 $\pm$ 16,6	5,4	1 / 90,5	14,1 $\pm$ 25,4	4,2	1 / 145,5
Profundidade	1,6 $\pm$ 1,0	1,3	0,2 / 3,5	0,5 $\pm$ 0,3	0,4	0,1 / 1,4
log p <sub>O<sub>2</sub></sub>	-39,5 $\pm$ 41,8	-53,5	-122,1 / 59,0	-33,5 $\pm$ 32	-38,4	-74,3 / 48,4
pH	7,3 $\pm$ 0,4	7,35	6,5 / 9,2	7,8 $\pm$ 1,0	7,65	6,4 / 9,8
Temperatura	27,6 $\pm$ 3,8	27	21 / 38	28,8 $\pm$ 4,3	28	22 / 39

Observa-se que os valores médios do fluxo difusivo em lagoas e planícies alagadas são muito semelhantes. Embora com valores inferiores, as medianas também se mostraram semelhantes. As planícies alagadas apresentam uma variabilidade maior no fluxo difusivo que a encontrada nas lagoas, o que pode estar relacionada com a influência da vegetação no transporte de metano para a atmosfera e aos menores valores de profundidade encontrados nas planícies alagadas. A análise de variância (ANOVA) e a aplicação do teste de Tukey indicam que existe uma diferença estatística significativa entre a profundidade média das lagoas e das planícies alagadas. Em uma primeira aproximação, a diferença de profundidade entre os ambientes não influenciou significativamente no fluxo difusivo.

Diferentemente do observado para o fluxo difusivo, o fluxo ebulitivo apresentou grande diferença de comportamento entre lagoas e planícies alagadas, com as médias apresentando diferença estatística significativa. O mesmo observou-se com a profundidade, que também apresentou diferença estatística significativa. A Tabela 4.2 apresenta as médias do fluxo, profundidade, pressão parcial de oxigênio dissolvido na

água (na forma de log), pH e temperatura da água. Também são apresentados as medianas e os valores máximos e mínimos para cada grandeza.

Tabela 4.2 - Valores médios e medianas observados para o fluxo ebulitivo de metano ( $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), a profundidade (m), a pressão parcial do  $\text{O}_2$  dissolvido (atm) o pH e a temperatura da água ( $^\circ\text{C}$ ) para lagoas e planícies alagadas. Também são apresentados os valores mínimos e máximos encontrados.

	Lagoas (n=76)			Planícies Alagadas (n=144)		
	Média ( $\pm\sigma$ )	Mediana	Min/Máx	Média ( $\pm\sigma$ )	Mediana	Min/Máx
Fluxo	134,2 $\pm$ 216,0	82,2	2,0 / 5719,0	354,1 $\pm$ 435,7	204,4	1,6 / 2187,0
Profundidade	1,6 $\pm$ 1,1	1,0	0,1 / 3,5	0,6 $\pm$ 0,3	0,5	0,1 / 1,4
log pO <sub>2</sub>	-41,2 $\pm$ 37,1	-55,3	-102,0/55,1	-30,4 $\pm$ 32,9	-37,5	-71,1 / 63,8
pH	7,3 $\pm$ 0,3	7,4	6,6 / 7,8	7,5 $\pm$ 0,9	7,4	6,4 / 9,6
Temperatura	29,2 $\pm$ 3,8	29,5	21 / 36	29,4 $\pm$ 4,1	29	21 / 39

Tanto a média do fluxo ebulitivo quanto a mediana obtidas nas planícies alagadas são significativamente maiores que aqueles observados nas lagoas. Como as planícies alagadas representam a maior parte da área alagável do Pantanal, estimativas para a emissão de metano devem levar essa diferença em consideração. Este comportamento diferente entre os dois habitats na emissão ebulitiva de metano deve estar relacionada principalmente às diferenças de profundidade observadas entre lagoas e planícies alagadas e possivelmente também com a disponibilidade de nutrientes e utilização das planícies como pastagem durante o período seco. Vê-se na tabela que a profundidade média nas planícies alagadas é significativamente inferior à observada nas lagoas.

Além da maior intensidade dos fluxos ebulitivos nas planícies alagadas, também foi observada uma maior taxa de ocorrência destes. A ocorrência de bolhas foi detectada em 51% dos fluxos coletados nas planícies alagadas, enquanto apenas 27% das medidas realizadas em lagoas indicaram a presença de fluxo ebulitivo. Os fluxos ebulitivos são primariamente relacionados com a taxa de produção de metano nos sedimentos e com a pressão hidrostática que deve ser superada para que as bolhas deixem os sedimentos,

como destacam Bastviken et al. (2004) e Keller e Stallard (1994). Assim, a maior profundidade observada nas lagoas age como um atenuante na emissão de bolhas do substrato, já que a pressão hidrostática é maior. Além disso, fatores como a troca de calor e os ventos podem induzir turbulências na superfície da água e desencadear a liberação de bolhas (Bastviken et al., 2004; Crill et al., 1988; Devol et al., 1988; Keller e Stallard, 1994; Ramos et al., 2006). Assim, variações na insolação (cobertura de nuvens) e nos ventos também podem estar relacionadas à ocorrência de bolhas. Nas lagoas pesquisadas, a presença de matas nas margens pode ter diminuído a ação dos ventos. Já as áreas alagadas constituem-se de áreas mais abertas, portanto, mais sujeitas à ação de rajadas de vento e à ocorrência de turbulência, que deve ter favorecido a liberação de bolhas pelos sedimentos.

Como mencionado por Bartlett et al. (1988) e Devol et al. (1988), a ocorrência de bolhas é um evento ocasional, mas que quando ocorre domina a liberação de metano. A presença de bolhas foi observada em 39% de todas as medidas de fluxo, mas foi responsável por aproximadamente 90% da quantidade total de metano emitido para a atmosfera. Keller e Stallard (1994) observaram que o fluxo ebulitivo é dependente da profundidade, de forma inversamente proporcional, através da pressão hidrostática. Por outro lado, Bastviken et al. (2004) observaram que a porcentagem de medidas com ocorrência de bolhas em áreas alagadas temperadas é não-linearmente relacionada à profundidade com bolhas sendo detectadas em uma faixa de 25 a 80% das cúpulas e com uma maior razão de ocorrência de bolhas nos locais com menor profundidade. A Figura 4.3 apresenta a frequência (ou razão) de ocorrência de bolhas em relação ao número total de fluxos por faixa de profundidade em lagoas e em planícies alagadas. Em nossas observações, a presença de bolhas foi detectada em 39% de todas as medidas, variando entre 23% e 52% dependendo da faixa de profundidade e do habitat. Observa-se uma diferença clara entre os dois habitats, com uma razão menor de ocorrência de bolhas nas lagoas. Além disso, a maior ocorrência de bolhas nas lagoas foi entre 0,1 e 0,49 metro (42%). Essa razão foi próxima à encontrada para as áreas alagáveis nesta mesma faixa de profundidade (45%). As áreas das lagoas com pequenas profundidades correspondem às áreas próximas às margens, sujeitas a condições

sazonais semelhantes às planícies alagadas e muitas vezes ficando secas durante o período de seca.

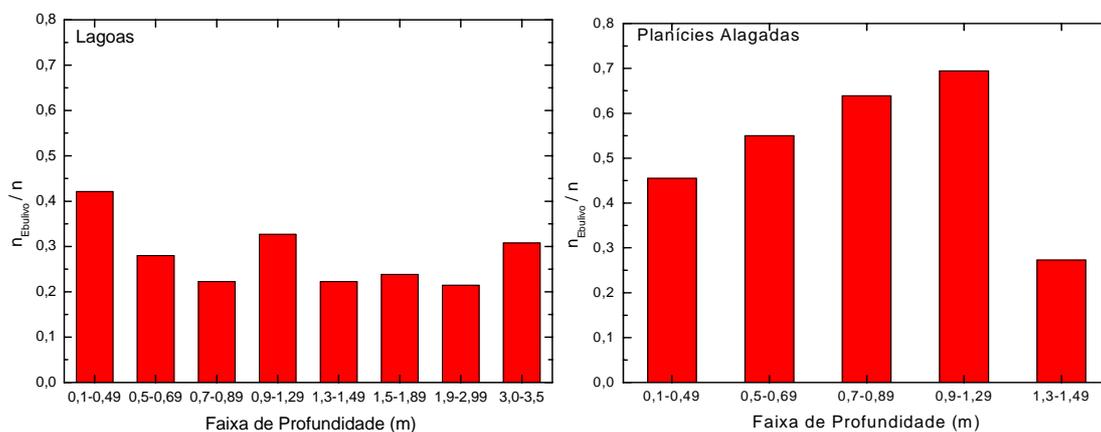


Figura 4.3 - Razão de ocorrência de bolhas, por faixa de profundidade, em lagoas e planícies alagadas.

Para profundidades maiores, a taxa de ocorrência de fluxos ebulitivos observada é diferente entre as lagoas e as planícies alagadas. A maior frequência de ocorrência de bolhas para planícies alagadas se deu entre 0,5 e 1,29 metros, com taxa de ocorrência de bolhas de cerca de 70% na faixa 0,9-1,29 metro. A taxa média de ocorrência de bolhas para as planícies alagadas foi de 51%. Como destacam diversos autores (Bastviken et al., 2004; Crill et al., 1988; Devol et al., 1988; Keller e Stallard, 1994; Ramos et al., 2006) a liberação de bolhas depende de um balanço complexo entre taxa de produção de metano no substrato, condições físico-químicas da coluna d'água e pressão hidrostática. Além disso, variações na pressão hidrostática, causadas por vento ou trocas de calor na superfície da água, podem ser fatores decisivos para desencadear a liberação de bolhas. Keller e Stallard (1994) observam que a ocorrência de bolhas é mínima em locais mais profundos que 9 metros, com a taxa de emissão de bolhas e a profundidade da água fortemente anti-correlacionadas. Além disso, ao medirem a concentração de metano em cada bolha, observaram uma tendência das bolhas capturadas em locais mais profundos a terem concentrações de metano inferiores do que as capturadas em locais mais rasos.

A concentração de metano média nas bolhas de locais rasos foi de 77%, em locais de profundidade média foi de 79%, enquanto as bolhas dos locais mais profundos apresentaram uma concentração média de 66%. Relações significativas entre os fluxos e profundidades foram observadas em trabalhos com medidas realizadas entre 0,1 e 15 metros (Bastviken et al., 2004; Keller e Stallard, 1994). A faixa de profundidade encontradas no Pantanal foi pequena quando comparada a aqueles trabalhos, tendo variado entre 0,15 e 3,5 metros, o que tornou difícil a observação de uma relação direta entre fluxos e profundidade.

### **4.3 Influência de parâmetros ambientais da coluna d'água**

A existência de relações entre os fluxos (ebulitivo ou difusivo) e os fatores ambientais medidos (oxigênio dissolvido, pH e temperatura da água) foi investigada através de regressões lineares. Os resultados dos testes de correlação entre cada variável e os fluxos difusivo e ebulitivo indicam que não existe uma correlação direta entre as emissões de metano e cada fator. Em todos os casos investigados, o coeficiente de correlação ( $r$ ) encontrado foi baixo (mais informações sobre o coeficiente de correlação encontrado entre os fluxos de metano e as variáveis ambientais estão disponíveis nas tabelas do Apêndice A). Além da regressão, procurou-se observar a existência de alguma influência destes fatores através da divisão dos fluxos em dois conjuntos, tomando como referência a mediana do fator ambiental que se estava investigando. Em um dos conjuntos foram mantidos os valores acima da mediana, enquanto o outro foi constituído das medidas com valores da variável de interesse abaixo da mediana. As médias dos fluxos e das demais variáveis foram determinadas para cada conjunto. Com a aplicação da análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey procurou-se a existência de uma diferença estatística significativa entre as médias obtidas para cada variável nos dois conjuntos. Essa metodologia de comparação foi utilizada por Smith et al. (2000) na análise de fluxos de metano obtidos em áreas alagadas na Venezuela e possibilita avaliar de forma qualitativa se as variáveis ambientais estão conectadas à emissão de metano. A Figura 4.4 representa a comparação entre os conjuntos obtidos para cada variável ambiental, destacando, em vermelho, aqueles onde foi observada diferença estatística significativa entre os fluxos dos conjuntos acima e abaixo quando

considerada a mediana da variável (primeira coluna da esquerda) e em verde as variáveis ambientais. (o detalhamento das análises é apresentado no Apêndice A).

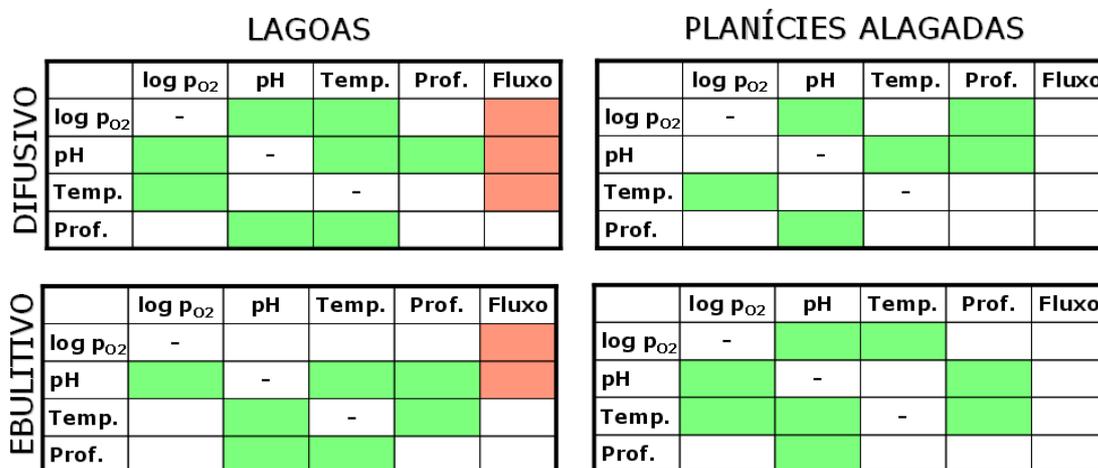


Figura 4.4 - Análise qualitativa da influência das variáveis ambientais medidas. A existência de influência de uma variável ambiental no fluxo é marcada pela cor vermelha e as demais influências entre variáveis estão em verde.

A maioria dos organismos metanogênicos é sensível ao pH do ambiente, habitando preferencialmente locais com pH próximo à neutralidade (são ditos *neutróficos*), e apresentam produção eficiente de metano quando o pH dos sedimentos varia entre 6,4 e 7,8 com queda nas taxas de produção para pH maiores ou menores (Wang et al., 1993). Yang e Chang (1998) verificaram que a maior produção de metano ocorreu para valores de pH 6,0 a 7,7 e que, nessa faixa, não ocorreram diferenças na taxa de produção, porém a produção de metano foi inibida quando o pH dos sedimentos foi inferior a 3,2 (meio ácido) ou superior a 9,3 (meio básico). Em nossas observações no Pantanal, o pH medido próximo da superfície da água variou entre 6,4 e 9,8. Não foi possível medir os fatores ambientais nos sedimentos, mas os valores observados na água próximo à superfície podem ser considerados como indicativos do comportamento nos sedimentos. Cerca de 90% das medidas apresentaram pH entre 6,5 e 7,7 com apenas 6% das medidas acima de pH 9,0. A média obtida foi de  $7,5 \pm 0,7$  com mediana de 7,4. Com estes valores, pode-se dizer que a variação do pH ficou dentro da faixa considerada ótima para as bactérias metanogênicas e que grandes variações nos fluxos nesta faixa de

pH não seriam esperadas. A existência de uma relação entre o pH e os fluxos não foi observada, com a correlação encontrada muito baixa ( $r < 0,17$ ). A separação em dois conjuntos, baseada na mediana do pH, mostrou a existência de uma diferença significativa entre os fluxos nas lagoas (Tabelas A.3 e A.4 do Apêndice A). Nas planícies alagadas, não foi observada nenhuma diferença estatística significativa entre os fluxos dos dois conjuntos. Também se observou uma diferença significativa no oxigênio dissolvido, na temperatura, e na profundidade entre o conjunto com pH acima da mediana e o conjunto com pH abaixo da mediana, tanto para o fluxo difusivo quanto para o fluxo ebulitivo das lagoas. Como a faixa de variação do pH foi pequena, pode-se considerar que a sua influência na produção de metano foi baixa, e a diferença observada nos fluxos pode ter sido influenciada pelos demais fatores.

A produção de metano é máxima em ambientes completamente reduzidos, livres de oxigênio, onde as bactérias metanogênicas apresentam máxima população. Por sua vez, a presença de oxigênio dissolvido na água favorece a existência de bactérias metanotróficas, responsáveis pela oxidação do metano. A quantidade de oxigênio dissolvido nas águas do Pantanal ao longo dos anos de 2004 e 2005 foi baixa, com as medidas realizadas em 2005 apresentando valores menores do que os observados em 2004. Cerca de 85% dos valores observados ficaram abaixo da condição de equilíbrio com a atmosfera ( $\log p_{O_2} = -0,68$ ) e próximos à condição de anoxia, como também encontrado por Hamilton et al. (1995), indicando a existência de um déficit de oxigênio. Em geral, as lagoas tenderam a apresentar menos oxigênio dissolvido que as planícies alagadas.

O coeficiente de correlação entre o oxigênio dissolvido e os fluxos de metano apresentou um valor negativo e baixo tanto para as lagoas ( $r = -0,36$  para o fluxo difusivo e  $r = -0,24$  para o fluxo ebulitivo) quanto para as planícies alagadas ( $r = -0,12$  para o fluxo difusivo e  $r = 0,02$  para o fluxo ebulitivo). Além disso, das Tabelas A.5 e A.6 do Apêndice A, observa-se que a faixa de variação da pressão parcial do oxigênio dissolvido foi bem maior nas lagoas, com algumas medidas muito baixas, como se pode constatar da grande diferença entre médias e medianas. Nas lagoas, a separação com base na mediana do  $\log p_{O_2}$  mostrou que existe uma diferença estatística significativa

entre os dois conjuntos tanto no fluxo difusivo ( $6,9 \pm 11,7 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  e  $20,0 \pm 19,2 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) quanto no fluxo ebulitivo ( $71,8 \pm 72,4 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  e  $228,3 \pm 314,0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), com as maiores médias de fluxo acontecendo no conjunto com os valores de oxigênio dissolvido abaixo da mediana. Portanto, o fluxo mostrou-se muito maior no conjunto com menor quantidade de oxigênio dissolvido, o que se relaciona à condição de anoxia necessária para a presença de bactérias metanogênicas levando a uma maior taxa de produção de metano no substrato e sua liberação através de bolhas e também a uma possível menor destruição de metano durante a difusão ao longo da coluna d'água. A grande diferença entre os fluxos médios de cada conjunto indica que a concentração de oxigênio dissolvido na água tem influência na emissão de metano ao garantir um ambiente ideal para a produção bacteriana.

A produção do metano é dependente da temperatura dos sedimentos, tendo taxa máxima de produção em torno de  $37^\circ\text{C}$  (Yang e Chang, 1998). Nossas medidas de temperatura se restringiram a 10 cm de profundidade, mas pode-se dizer que a temperatura nos sedimentos tende a ser sempre inferior às medidas realizadas próximas à superfície da água. Esta segue o padrão de variação sazonal da temperatura. Em nossas medidas, a temperatura da água próxima à superfície variou entre  $21$  e  $39^\circ\text{C}$ , com os menores valores acontecendo durante os meses de junho e setembro. Apesar de não apresentar uma correlação com os fluxos de metano, a divisão em conjuntos, a partir das medianas da temperatura, mostrou uma diferença estatística significativa no fluxo difusivo nas lagoas, com fluxo médio para o conjunto com temperaturas abaixo da mediana de  $3,8 \pm 2,7 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  de  $18,6 \pm 19,5 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  para o conjunto de temperaturas acima da mediana, como podem ser visto nas Tabelas A7 e A8 do Apêndice A. A divisão em dois conjuntos baseada na mediana da temperatura causou a separação dos fluxos entre os meses de junho/setembro e dezembro/março, e mostra que a variação da temperatura é a principal responsável pela variação sazonal observada no fluxo difusivo das lagoas. Nas planícies, o fluxo difusivo não apresentou uma diferença estatisticamente significativa.

#### 4.4 Influência da Vegetação

Além do transporte por meio da difusão na coluna d'água e da liberação de bolhas pelos sedimentos, um outro mecanismo de emissão potencialmente importante é o transporte direto de metano para a atmosfera através dos caules de vegetação. Os caules podem atuar como dutos por onde o metano produzido nos sedimentos é transportado e liberado para a atmosfera sem sofrer a ação oxidante da coluna de água. Além disso, partes das plantas, como as raízes, constituem uma fonte de matéria orgânica para a ação das bactérias. Diversos trabalhos, realizados tanto em áreas alagadas tropicais (Devol et al., 1988; Bartlett et al., 1990; Crill et al., 1988) quanto em áreas alagadas temperadas (Christensen et al., 2003) mostram que as maiores emissões de metano são de áreas alagadas cobertas por macrófitas aquáticas. Para investigar a influência da presença da vegetação aquática na emissão de metano do Pantanal, algumas medidas foram realizadas sobre pontos em que ao menos uma das cúpulas cobria áreas de macrófitas aquáticas, enquanto as demais estavam colocadas sobre água aberta próxima. A Tabela 4.3 resume os resultados obtidos na análise da influência da vegetação nos fluxos difusivo e ebulitivo em cada habitat, apresentando os valores médios, o desvio padrão ( $\sigma$ ) e suas medianas. Quando comparadas, as medidas sobre vegetação e água aberta mostram a existência de diferença estatística significativa apenas entre os fluxos difusivos medidos nas planícies alagadas.

Como aponta Devol et al. (1988) e Christensen et al. (2003), o transporte através da vegetação aquática ocorre quando esta é ligada aos sedimentos pelas raízes, e é dependente da densidade de plantas. No Pantanal, a vegetação cobre grandes extensões das áreas alagadas, mas em geral, elas estão ligadas ao sedimento apenas próximo às margens, onde a profundidade é menor. Nas lagoas, nossas medidas foram realizadas principalmente em pontos da região central, onde a vegetação predominante é flutuante. Assim a influência da vegetação aquática no transporte deve ter sido minimizada. Já nas planícies alagadas, a profundidade média é menor, e, em muitos casos, a vegetação é constituída de macrófitas aquáticas que apresentam raízes que as ligam ao sedimento, possibilitando a ocorrência do transporte do metano através da vegetação. Esse

transporte se dá de maneira contínua, aparecendo nas medidas como parte do componente difusivo.

Tabela 4.3 - Fluxos difusivo e ebulitivo médios ( $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) obtidos sobre macrófitas aquáticas e sobre água aberta. As medianas também são apresentadas.

		Planícies Alagadas			Lagoas		
		<i>n</i>	<i>Média</i> ( $\pm \sigma$ )	<i>Mediana</i>	<i>n</i>	<i>Média</i> ( $\pm \sigma$ )	<i>Mediana</i>
<b>Difusivo</b>	<i>Água aberta</i>	90	8,0 $\pm$ 12,3	4,1	176	12,3 $\pm$ 16,0	5,4
	<i>Macrófitas aquáticas</i>	51	24,8 $\pm$ 36,8	4,7	25	12,7 $\pm$ 20,6	5,2
<b>Ebulitivo</b>	<i>Água aberta</i>	77	397,2 $\pm$ 478,0	240,3	65	139,8 $\pm$ 228,0	75,4
	<i>Macrófitas aquáticas</i>	67	304,5 $\pm$ 378,9	190,9	9	94,2 $\pm$ 88,1	87,0

Como as planícies alagadas são a principal componente da área alagada anualmente no Pantanal, as estimativas de emissão devem levar em consideração quanto dessa área é coberta por vegetação aquática. As grandes variedades de macrófitas, bem como a variação espacial e sazonal de sua distribuição, tornam a avaliação da influência da vegetação na emissão total de metano uma tarefa difícil. A partir de imagens de satélite, Hamilton et al. (1995) estimaram de forma aproximada que até 80% das áreas alagadas do Pantanal podem ser cobertas por vegetação, mas sem realizar uma melhor caracterização do tipo de vegetação, se são flutuantes livres ou fixadas aos sedimentos. Na realização das estimativas de emissão, foi considerado que a vegetação predominante nas planícies alagadas tem ligação com os sedimentos e, portanto, tem contribuição para o fluxo de metano.

#### 4.5 Variabilidade Sazonal e Interanual

Para analisar a existência de um padrão sazonal nas emissões de metano, os fluxos medidos foram separados em dois conjuntos: o conjunto da estação de cheia, contendo os fluxos medidos em dezembro e março, e o conjunto de seca, com os fluxos obtidos nas campanhas de junho e setembro. A Tabela 4.4 apresenta os valores médios observados para o fluxo difusivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH, para cada estação do ano.

Tabela 4.4 - Valores médios para o fluxo difusivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH para as estações de cheia e seca.

	Planícies Alagadas		Lagoas	
	Cheia (n = 54)	Seca (n = 87)	Cheia (n = 82)	Seca (n = 119)
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	21,3 ± 34,7	9,7 ± 16,0	16,7 ± 18,4	9,4 ± 14,5
Profundidade (m)	0,6 ± 0,4	0,5 ± 0,2	2,1 ± 1,1	1,3 ± 0,8
Temperatura da água (°C)	33,0 ± 3,5	26,2 ± 2,1	31,2 ± 2,7	25,2 ± 2,0
log pO <sub>2</sub>	-49,9 ± 19,1	-15,7 ± 33,6	-56,7 ± 28,2	-25,1 ± 45,8
pH	8,0 ± 1,0	7,7 ± 1,0	7,2 ± 0,3	7,4 ± 0,3

A comparação entre o fluxo difusivo médio obtido durante a cheia e o obtido durante a seca mostrou que existe diferença estatística significativa entre eles tanto nas planícies alagadas quanto nas lagoas. Além disso, a profundidade, a temperatura da água e a quantidade de oxigênio dissolvido também foram diferentes nas duas estações do ano, ressaltando a influência da variação sazonal destas variáveis como causa da variação sazonal do fluxo difusivo. Como observado na análise da influência das variáveis ambientais, a variação na quantidade de oxigênio dissolvido entre a cheia e a seca deve ser a principal influência na variação sazonal do fluxo difusivo.

Os resultados obtidos para o fluxo ebulitivo são mostrados na Tabela 4.5. O fluxo ebulitivo médio entre as estações de cheia e de seca não apresentou diferença

estatisticamente significativa em nenhum dos dois habitats, mesmo com a temperatura, a profundidade da água e a quantidade de oxigênio dissolvido apresentando diferenças estatísticas significativas. A diferença observada na quantidade de oxigênio dissolvido não foi grande e, além disso, a análise da influência das variáveis ambientais mostrou que o fluxo ebulitivo é pouco dependente dos demais fatores.

Tabela 4.5 - Valores médios para o fluxo ebulitivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH para as estações de cheia e seca.

	Planícies Alagadas		Lagoas	
	Cheia (n = 72)	Seca (n = 72)	Cheia (n = 42)	Seca (n = 32)
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	356,8 ± 429,4	351,4 ± 445,0	152,6 ± 210,0	110,2 ± 224,8
Profundidade (m)	0,7 ± 0,3	0,5 ± 0,2	2,1 ± 1,2	1,0 ± 0,5
Temperatura da água (°C)	32,5 ± 3,2	26,2 ± 2,0	31,9 ± 2,3	25,8 ± 2,3
log pO <sub>2</sub>	-44,6 ± 16,8	-13,2 ± 39,2	-48,0 ± 21,0	-32,5 ± 49,9
pH	7,5 ± 0,9	7,6 ± 0,9	7,2 ± 0,3	7,4 ± 0,3

Estes resultados são indicativos de que a liberação de metano para a atmosfera através do fluxo ebulitivo deve envolver outros fatores, como por exemplo, os diferentes compostos orgânicos presentes nos sedimentos e coluna d'água e também variações na pressão hidrostática que possam desencadear a liberação das bolhas.

Em um trabalho realizado na planície amazônica, Bartlett et al. (1990) comparam os resultados obtidos durante a cheia em 1985 com resultados obtidos durante o período de vazante em 1987, os quais sugerem que as taxas de emissão permaneceram relativamente constantes durante o período de subida e de descida da água. Mas como destaca Bartlett et al. (1990), nesse trabalho foram analisados os fluxos obtidos durante a subida (1985) e a descida (1987) do rio, em torno do nível máximo atingido pelo rio, e ainda durante a estação das chuvas. Não foram obtidos fluxos no período de seca, quando o rio atinge seu menor nível. Além disso, analisou-se o fluxo médio, sem considerar os fluxos ebulitivo e difusivo em separado. Em nosso trabalho, apenas o

fluxo difusivo apresentou variação sazonal significativa. O fluxo médio, devido à grande contribuição do fluxo ebulitivo, não apresentou uma variação sazonal significativa. Em um trabalho realizado durante os anos de 1997 e 1998 na Lagoa da Medalha (também utilizada nesse trabalho), Alvalá e Kirchhoff (2000) observaram a presença de uma forte variação sazonal na média mensal dos fluxos difusivos, com valores médios para o período da cheia (outubro a abril) de  $238 \pm 238 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  enquanto no período de seca o valor médio foi de apenas  $7 \pm 14 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . Resultados preliminares apresentados por Marani e Alvalá (2007) também indicam a existência de uma pequena variação sazonal nos fluxos difusivos ao longo do ano de 2004, com valores mais intensos durante o período de cheia em comparação com os obtidos para o período de seca. A variação sazonal observada apenas no fluxo difusivo indica que a variação sazonal no fluxo de metano no Pantanal pode não ser significativa na extrapolação e na realização de estimativas de emissão da região. A variação da área alagada é mais significativa, se mostrando como o principal fator determinante da sazonalidade na emissão regional de metano.

Com base em informações sobre variabilidade interanual dos fluxos de metano em áreas alagadas das regiões temperadas do Hemisfério Norte, Walter et al. (2001a) estimam que a grande variabilidade observada nas taxas de crescimento anual da concentração de metano na atmosfera pode estar relacionada, em grande parte, à variabilidade interanual nas emissões das áreas alagadas causadas por variações nas taxas de precipitação (que causa variações na área total alagada e na profundidade) e na temperatura em diferentes anos.

São poucos os dados sobre a variabilidade interanual em áreas alagadas tropicais, com apenas um trabalho realizado na região da planície amazônica (Bartlett et al., 1990), que indicou não existir uma diferença estatística significativa no fluxo geral médio entre os dois anos de estudo (1985 e 1987), no entanto, os períodos do ano analisado foram diferentes. Enquanto em 1985 analisou-se o fluxo de metano durante o período de subida do rio, em 1987 foi analisado o início do período da vazante. Mesmo não observando uma variação interanual significativa no fluxo, Bartlett et al. (1990) sugerem que a variabilidade no tamanho da área alagada ano a ano poderia causar uma

variação interanual grande na emissão da planície amazônica como um todo. Assim, pode-se destacar duas causas possíveis para a variabilidade na emissão de metano de uma região: a variação do tamanho da área alagada e a variação do fluxo, que podem ser causadas pela variabilidade na precipitação (que se refletiriam na profundidade e na área alagada) e na temperatura em diferentes anos. No caso do Pantanal, Hamilton et al. (2002) destacam que a maior parte da variabilidade climática observada é dirigida pelas anomalias na temperatura superficial das águas do Oceano Pacífico (os fenômenos *El Niño* e *La Niña*) que influem diretamente na taxa de precipitação na bacia pantaneira e seus afluentes. A Tabela 4.6 apresenta os valores médios obtidos para o fluxo difusivo, profundidade, temperatura da água, oxigênio dissolvido e pH, obtidos para cada ano.

Tabela 4.6 - Valores médios para o fluxo difusivo, profundidade, temperatura da água, oxigênio dissolvido e pH para 2004 e 2005.

	Planícies Alagadas		Lagoas	
	2004 (n = 61)	2005 (n = 80)	2004 (n = 105)	2005 (n = 96)
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	12,0 ± 17,4	15,7 ± 30,1	7,5 ± 11,4	17,6 ± 19,5
Profundidade (m)	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,4	1,9 ± 1,1	1,3 ± 0,8
Temperatura da água (°C)	28,9 ± 5,7	28,7 ± 2,7	27,7 ± 4,9	27,5 ± 1,8
log pO <sub>2</sub>	-13,5 ± 26,6	-61,9 ± 9,4	-13,1 ± 33,8	-76,7 ± 15,1
pH	7,6 ± 0,8	8,1 ± 1,1	7,2 ± 0,4	7,5 ± 0,3

A comparação entre os fluxos difusivos medidos nos anos de 2004 e de 2005, através da ANOVA e do teste de Tukey, mostra que as médias de cada ano para esse fluxo apresentam uma diferença estatística significativa apenas para as lagoas, que também apresentam diferença significativa entre as profundidades médias e a quantidade de oxigênio dissolvido. O fluxo difusivo médio das lagoas em 2005 foi maior que o de 2004, enquanto a profundidade e a quantidade de oxigênio dissolvido foram menores. O maior fluxo médio observado em 2005 pode ter sido causado pelo ambiente mais anóxico e mais raso quando comparado a 2004, o que teria levado a uma maior

produção e emissão de metano por meio de difusão. Nas planícies alagadas, mesmo com uma menor quantidade de oxigênio dissolvido em 2005, não se observou diferença estatística significativa no fluxo difusivo médio. A profundidade média nos dois anos também não foi estatisticamente diferente, o que pode ter contribuído para que o fluxo difusivo nas planícies alagadas fosse similar entre os dois anos.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados médios obtidos para o fluxo ebulitivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH para 2004 e 2005. Os valores médios encontrados para o fluxo ebulitivo nas planícies alagadas e nas lagoas foram maiores para o ano de 2005, mas só apresentaram diferença estatística significativa para as lagoas.

Tabela 4.7 - Valores médios para os fluxos ebulitivo, a profundidade, a temperatura da água, o oxigênio dissolvido e o pH para 2004 e 2005.

	<b>Planícies Alagadas</b>		<b>Lagoas</b>	
	<b>2004</b> (n = 66)	<b>2005</b> (n = 78)	<b>2004</b> (n = 40)	<b>2005</b> (n = 34)
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	322,3 ± 479,1	381,0 ± 396,5	76,0 ± 76,8	202,7 ± 295,5
Profundidade (m)	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,3	1,9 ± 1,2	1,3 ± 0,9
Temperatura da água (°C)	28,5 ± 5,3	30,1 ± 2,6	29,8 ± 4,9	28,6 ± 1,9
log p <sub>O<sub>2</sub></sub>	-9,0 ± 32,6	-52,2 ± 13,0	-18,1 ± 36,6	-67,7 ± 10,7
pH	7,5 ± 0,8	7,6 ± 1,1	7,2 ± 0,2	7,5 ± 0,3

Nas planícies alagadas, a única variável medida que apresentou diferença estatística significativa foi a quantidade de oxigênio dissolvido na água, com o ano de 2005 apresentando condições mais anóxicas para a coluna d'água, o que também foi observado nas lagoas. Nas lagoas a profundidade também foi diferente entre 2004 e 2005, com valor médio menor em 2005. As demais variáveis não apresentaram diferença significativa.

Dos parâmetros medidos, a profundidade e a quantidade de oxigênio dissolvido parecem ter sido os principais fatores responsáveis pela variação no fluxo ebulitivo médio. Como indicam Keller e Stallard (1994) e Bastviken et al. (2004), tanto o fluxo ebulitivo quanto a frequência de ocorrência de bolhas apresentaram dependência com a profundidade, tendo maior intensidade em profundidades menores. Outros fatores como a quantidade de matéria orgânica disponível, as taxas de produção de metano nos sedimentos e seu consumo na coluna d'água (metanotrofia) podem apresentar variações de um ano para o outro influenciando a emissão do metano para a atmosfera, e dificultando a quantificação da influência de cada um dos fatores.

A realização de estimativas da emissão de metano que investiguem a participação das áreas alagadas tropicais na variação interanual da concentração atmosférica deve considerar a diferença observada nos fluxos difusivo e ebulitivo das lagoas. Um maior número de anos de observação é necessário para uma melhor compreensão dessas contribuições.

#### **4.6 Estimativa de emissão de metano para o Pantanal**

Estimativas de emissão de metano são derivadas da combinação dos fluxos médios com informações sobre a área alagada. Apesar da considerável incerteza causada pela grande variabilidade e espalhamento nas medidas de fluxos, estas estimativas ajudam a indicar a importância de determinada área alagada na emissão global de metano e sua influência no balanço atmosférico. A caracterização da variabilidade temporal e espacial dos fluxos de metano e das áreas de emissão é necessária para a realização de estimativas de fluxo em escala regional de áreas grandes, complexas e heterogêneas como o Pantanal. A avaliação da importância dos componentes difusivo e ebulitivo do fluxo de metano, bem como de seus comportamentos em diferentes ambientes também se faz necessária para diminuir a incerteza presente nestas estimativas.

Como ressaltam Bastviken et al. (2004), ainda existem questões em aberto relacionadas ao conteúdo global de metano, incluindo discrepâncias entre extrapolações de medidas de pequena escala feitas em ambientes específicos e modelos que calculam emissões desses ambientes baseados em observações da concentração atmosférica do metano e

sua composição isotópica. As atuais estimativas de emissão de metano das áreas alagadas tropicais apresentam três principais deficiências: a excessiva dependência de dados da planície Amazônica; pouca informação sobre variações sazonais e espaciais dos fluxos e o conhecimento insuficiente da área alagada nos trópicos. Bartlett et al. (1990) indicam que as taxas de emissão de metano utilizadas em estimativas anteriores de emissão de áreas alagadas tropicais eram muito baixas quando comparadas aos fluxos médios obtidos durante o GTE ABLE 2A/AGE (Bartlett et al, 1988, Devol et al, 1988, Crill et al, 1988). Da mesma forma, a estimativa de emissão de metano baseada em medidas intensivas de fluxo no Pantanal é necessária para melhorar o entendimento da participação desta área para o conteúdo global de metano.

A análise dos fluxos de metano apresentada neste trabalho mostra a importância do componente ebulitivo para o fluxo médio de metano nos ambientes em que as medidas foram realizadas (lagoas e planícies alagadas), além da existência de variabilidade nos fluxos difusivo e ebulitivo em escala espacial em uma mesma área de coleta e entre diferentes áreas da mesma região. A análise da variabilidade temporal mostrou a existência de uma pequena variação sazonal, observada no fluxo difusivo, e de uma possível variação interanual. Esses dados foram utilizados para uma estimativa aproximada da emissão de metano da região considerando as variabilidades observadas. Nos cálculos de estimativas foram considerados apenas os casos em que foi observada diferença estatística significativa entre os parâmetros.

#### **4.6.1 Fluxo anual médio**

Foram realizadas várias estimativas considerando-se progressivamente as diferenças observadas no fluxo de metano. Para comparação com a emissão de outras regiões alagadas tropicais, que possuem áreas diferentes, inicialmente foi determinado o fluxo médio anual, em  $\text{gCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . Uma primeira estimativa para o fluxo de metano no Pantanal foi obtida a partir do fluxo médio de  $116,8 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  ao se considerar todas as amostras, resultando em um fluxo anual médio de  $42,6 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . Esta primeira estimativa pode ser considerada bem grosseira, uma vez que não considera as diferenças entre o fluxo ebulitivo e difusivo e as demais variáveis observadas, e deve se

considerar apenas como indicativa da ordem de grandeza do fluxo de metano no Pantanal.

Ao se considerar a separação entre fluxos difusivo e ebulitivo, deve-se levar em consideração que o fluxo ebulitivo não acontece durante todo o tempo, como ocorre com o fluxo difusivo, podendo se supor este último constante em toda a área. Para dar a devida importância ao fluxo ebulitivo, deve-se considerar a razão de ocorrência desse fluxo com relação ao número total de medidas. Para essa estimativa do fluxo de metano, considerou-se apenas a separação entre os fluxos difusivo e ebulitivo que, em nossas medidas, ocorreu em 218 dos 560 fluxos medidos, ou na razão de 38,9% dos fluxos. Assim, ao calcular o fluxo médio anual, consideramos que o fluxo difusivo ocorreu em toda a área (100%) enquanto o fluxo ebulitivo apenas em uma fração (38,9%) da área do Pantanal. Com base nessas considerações, o fluxo anual médio do Pantanal pode ser estimado em  $44,6 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  com uma contribuição de  $4,8 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  do fluxo difusivo e de  $39,8 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  do fluxo ebulitivo, o que resulta 5% maior do que ao se considerar apenas o fluxo médio.

Durante a análise dos resultados, mostrou-se também que existe uma diferença importante entre os fluxos de metano medidos nas lagoas e os fluxos medidos nas planícies alagadas. Essa diferença é significativa entre os fluxos ebulitivos médios destes dois habitats ( $134,2 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  e  $354,1 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  para lagoas e planícies, respectivamente). Assim, estimativas que levem em conta essa diferença tendem a serem mais precisas. A razão de ocorrência de bolhas em cada habitat também se mostrou diferente, sendo maior nas planícies alagadas (51% contra 27% nas lagoas). Considerando o fluxo por habitat, a estimativa de fluxo de metano resulta em  $18,0 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  para as lagoas, frente um fluxo estimado em  $70,7 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  para as planícies alagadas, o que destaca a importância das planícies alagadas como principal emissora de metano dentro do Pantanal e da importância da realização de medidas nesses ambientes.

Neste ponto, pode-se fazer uma avaliação da variação de emissão anual nos dois anos de amostragem, lembrando que tanto o fluxo difusivo quanto o ebulitivo das lagoas

apresentou uma diferença estatística significativa entre 2004 e 2005. Fluxo difusivo médio anual nas lagoas foi de  $2,7 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  e  $6,4 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  para 2004 e 2005, respectivamente. Já o fluxo ebulitivo médio nas lagoas foi de cerca de  $7,5 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  para 2004 e de  $20,0 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  para 2005. O fluxo médio anual nas lagoas foi então estimado em  $10,2 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  para o ano de 2004 e, para o ano de 2005, em  $26,4 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ , com uma variação de cerca de mais de 250% de um ano para o outro.

Outra diferença significativa observada ao longo das análises foi a influência da vegetação na emissão de metano. A vegetação pode atuar como um caminho que facilita a emissão de metano do substrato para a atmosfera, impedindo que este seja destruído ao longo da coluna d'água. Essa influência foi observada nas medidas de fluxo difusivo nas planícies alagadas ( $24,8 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  em águas vegetadas e  $8,0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  em água aberta). Assim, uma melhor estimativa da emissão de metano para as planícies alagadas deve levar em consideração a influência da vegetação no fluxo difusivo. Hamilton et al. (1995) estimam que a vegetação cubra a maior parte dos ambientes no Pantanal (cerca de 80% da área total). Sob essas considerações, o fluxo difusivo médio anual nas áreas alagadas foi calculado em  $7,8 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . A contribuição das áreas com presença de vegetação foi de  $7,2 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  enquanto as áreas sem vegetação foram responsáveis por apenas  $0,6 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . O fluxo médio anual por área para as planícies alagadas se torna então  $73,7 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . A Tabela 4.8 resume os resultados das estimativas para a emissão anual média de metano por área, mostrando a contribuição relativa dos fluxos difusivo e ebulitivo em cada área.

Tabela 4.8 - Fluxos difusivo e ebulitivo e fluxo médio anual ( $\text{tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ ).

Habitat	Fluxo Difusivo	Fluxo Ebulitivo	Fluxo Anual
Pantanal <sup>1</sup>	-	-	42,6
Pantanal <sup>2</sup>	4,8	39,8	44,6
Lagoas <sup>3</sup>	4,8	13,2	18,0
Planície <sup>3</sup>	4,8	65,9	70,8
Lagoas (2004) <sup>4</sup>	2,7	7,5	10,2
Lagoas (2005) <sup>4</sup>	6,4	20,0	26,4
Planície (Veg) <sup>5</sup>	7,8	65,9	73,7

<sup>1</sup> Considerando o fluxo geral médio;

<sup>2</sup> Considerando separadamente os fluxos difusivo e ebulitivo;

<sup>3</sup> Considerando a diferença nos fluxos difusivo e ebulitivo entre lagoas e planícies alagadas;

<sup>4</sup> Considerando a variação interanual nos fluxos para as lagoas entre 2004 e 2005;

<sup>5</sup> Considerando a influência da vegetação no fluxo difusivo das planícies e cobertura de vegetação de 80%;

#### 4.6.2 Área alagada

Um fator importante de uma determinação da emissão de metano do Pantanal para a atmosfera é a extensão espacial da área alagada. Essa extensão é primariamente controlada pela variação sazonal do nível do rio e pelo acúmulo de água da precipitação. Com base em dados de satélite, Hamilton et al. (2002) obtiveram diversas estimativas sobre o alagamento no Pantanal, considerando a área total, área média e também a duração do período da inundação, os quais foram utilizados nas estimativas de emissão do Pantanal.

A área máxima sujeita à inundação (incluindo lagoas permanentes, canais de rios e planícies alagadas) foi estimada por Hamilton et al. (2002) em  $130\,920\text{ km}^2$ , se constituindo assim como a maior área alagada da América do Sul. Desta área, cerca de  $3120\text{ km}^2$  representam áreas abertas (lagoas e rios) e apresentam pouca variação em sua extensão ao longo do ano. No período 1979-1987, a área alagada máxima atingida em um ano foi de  $109\,590\text{ km}^2$ , e a área alagada média neste período foi de  $52\,710\text{ km}^2$ . Durante o mesmo período, a área alagada máxima da planície amazônica foi de  $90.300\text{ km}^2$ , enquanto a área alagada média foi de  $46\,190\text{ km}^2$  (Hamilton et al., 2002), com rios e lagos respondendo por  $20\,750\text{ km}^2$ . Também foi estimado que ao longo de um ciclo de

alagamento, ao menos metade da área permanece alagada por cerca de 170 dias, o que coloca o Pantanal como a área alagada da América do Sul em que o alagamento tem maior duração anual. Também se observou que ocorre uma defasagem de 2 a 3 meses entre o período de chuva e o pico de alagamento causado pelo lento escoamento das águas através da planície pantaneira, mantendo um alagamento significativo mesmo durante a estação de seca. Em algumas regiões, principalmente na parte sul do Pantanal, o pico de inundação pode ocorrer durante o período de seca nos anos em que a chuva se concentra na cabeceira dos afluentes do rio Paraguai (Hamilton et al., 2002).

Com base na comparação entre as áreas alagadas no período de observações e o nível do Rio Paraguai na estação de Ladário, Hamilton et al. (2002) obtiveram uma relação linear entre a extensão da área alagada média mensal ( $Y$ , em  $\text{km}^2$ ) e o nível médio mensal do rio ( $X$ , em metros), que pode ser escrita como  $Y = -17.309 + 18.520X$  (com  $r^2=0,90$ ), e é válida para o nível do rio entre 1,3 a 6,4 metros. A partir dessa relação, e com base em registros históricos do nível do Rio Paraguai entre 1900 e 1999, a área alagada média durante o século passado foi estimada (Hamilton et al., 2002) em 34 880  $\text{km}^2$ .

A partir da relação encontrada por Hamilton et al. (2002), a área alagada máxima em um dado ano pode ser estimada do nível máximo do rio Paraguai (pico da cheia) medido em Ladário. Entre 1979 e 1987, a média anual da área alagada foi de cerca de 60% da área máxima atingida.

Considerando-se o pico da cheia para 2004 (4,26 metros) e 2005 (3,29 metros) temos uma área máxima alagada de 61 586  $\text{km}^2$  em 2004 e de 43 622  $\text{km}^2$  em 2005. A média anual da área alagada para o período 2004-2005 foi de 31 561  $\text{km}^2$ . A área de rios e lagos é estimada por Hamilton et al. (2002) em 3120  $\text{km}^2$ , resultando em uma área anual média para as planícies alagadas de 28 441  $\text{km}^2$ . A Tabela 4.9 apresenta as áreas alagada máxima e anual média para o Pantanal, destacando a contribuição das lagoas e as planícies alagadas para a área anual média em 2004 e 2005, além do valor médio para o período.

Tabela 4.9 - Área alagada máxima e média anual (km<sup>2</sup>) para o Pantanal em 2004, 2005 e no período 2004-2005. Também é mostrada a contribuição das lagoas e planícies para a área alagada média anual.

	Área Máxima	Área Anual Média	Lagoas	Planícies
2004	61 586	36 949	3120	33 829
2005	43 622	26 173	3120	23 053
2004-2005	52 604	31 561	3120	28 441

#### 4.6.3 Estimativa regional de emissão de metano

Considerando o fluxo médio (116,8 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>) e a área alagada média (31 561 km<sup>2</sup>), temos uma primeira estimativa da emissão de metano para todo o Pantanal de 1,34 TgCH<sub>4</sub>/ano. Quando se considera a separação entre fluxo difusivo e ebulitivo, a emissão média anual atinge 1,41 TgCH<sub>4</sub>/ano, com contribuição de 0,15 TgCH<sub>4</sub>/ano e 1,26 TgCH<sub>4</sub>/ano do fluxo difusivo e do fluxo ebulitivo respectivamente.

A separação entre lagoas e planícies alagadas mostrou que os fluxos de metano em cada ambiente são diferentes, de modo que as estimativas de emissão de metano na região se tornam mais precisas ao calcular a contribuição de cada habitat. Considerando a área para lagoas e rios de 3120 km<sup>2</sup> (Hamilton et al., 2002), a emissão anual média de metano foi de 0,06 Tg, das quais 0,02 Tg via fluxo difusivo e 0,04 Tg via fluxo ebulitivo. A emissão principal do Pantanal se concentra nas planícies alagadas, as quais representam a maior parte de sua área, e foi estimada em 2,01 TgCH<sub>4</sub>/ano, dos quais 0,14 TgCH<sub>4</sub>/ano por fluxo difusivo e 1,87 TgCH<sub>4</sub>/ano por fluxo ebulitivo. Neste caso, a emissão anual total de metano do Pantanal (lagoas + planícies alagadas) foi estimada em 2,07 Tg.

Pode-se também calcular a emissão para o ano de 2004 e para o ano de 2005, considerando a variação estatisticamente significativa observada nos fluxos difusivo e ebulitivo das lagoas entre os dois anos e a variação na área alagada média das planícies, que foi menor em 2005. Para as lagoas, a emissão para 2004 pode ser estimada em 0,03 TgCH<sub>4</sub>/ano (0,01 TgCH<sub>4</sub>/ano de fluxo difusivo e 0,02 TgCH<sub>4</sub>/ano de fluxo ebulitivo)

enquanto em 2005 atingiu 0,08 TgCH<sub>4</sub>/ano (0,02 TgCH<sub>4</sub>/ano por fluxo difusivo e 0,06 TgCH<sub>4</sub>/ano por fluxo ebulitivo). Para as planícies alagadas, a emissão foi estimada em 2,39 TgCH<sub>4</sub>/ano para 2004 (difusivo: 0,16 TgCH<sub>4</sub>/ano; ebulitivo: 2,23 TgCH<sub>4</sub>/ano) e em 1,63 TgCH<sub>4</sub>/ano para 2005 (difusivo: 0,11 TgCH<sub>4</sub>/ano; ebulitivo: 1,52 TgCH<sub>4</sub>/ano). Assim, a emissão total estimada para o Pantanal em 2004 foi de 2,42 TgCH<sub>4</sub>/ano e em 2005 foi de 1,71 TgCH<sub>4</sub>/ano. Apesar dos fluxos nas lagoas terem sido maiores em 2005, a menor área atingida nesse ano e a maior importância das planícies alagadas como fonte de metano no Pantanal fez com que a emissão estimada fosse menor do que em 2004 em cerca de 30%.

Ao se considerar a influência da vegetação observada no fluxo difusivo das planícies alagadas, a estimativa de emissão por difusão sobe para 0,23 TgCH<sub>4</sub>/ano, e a emissão anual média pelas planícies alagadas do Pantanal totaliza 2,14 Tg de metano e a emissão anual de metano do Pantanal (lagoas + planícies alagadas) atinge 2,20 Tg. Os resultados de cada estimativa estão resumidos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Emissão anual para os habitats (Tg/ano).

<b>Ambiente</b>	<b>Fluxo Difusivo</b>	<b>Fluxo Ebulitivo</b>	<b>Emissão Anual</b>
Pantanal <sup>1</sup>	-	-	1,37
Pantanal <sup>2</sup>	0,15	1,28	1,43
Lagoas <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,06
Planície <sup>3</sup>	0,14	1,91	2,05
Pantanal (2004) <sup>4</sup>	0,17	2,25	2,42
Pantanal (2005) <sup>4</sup>	0,13	1,58	1,71
Planície (Veg) <sup>5</sup>	0,23	1,91	2,14

<sup>1</sup> Considerando a área média e o fluxo geral médio;

<sup>2</sup> Considerando a área média e os fluxos difusivo e ebulitivo separadamente;

<sup>3</sup> Considerando a área média para dada habitat e a diferença nos fluxos difusivo e ebulitivo entre os habitats;

<sup>4</sup> Considerando a variação interanual na área das planícies alagadas e nos fluxos para as lagoas entre 2004 e 2005;

<sup>5</sup> Considerando a influência da vegetação no fluxo difusivo das planícies e cobertura de vegetação de 80%;

As estimativas de emissão anual de metano no Pantanal variaram de 1,37 Tg, considerando-se apenas os valores médios de fluxo e área, para 2,20 Tg/ano quando se considera as diferenças entre os fluxos das lagoas e das planícies, além da influência da vegetação, que pode ser considerada a estimativa mais completa para a emissão média anual obtida para o Pantanal. A diferença de 60% entre as estimativas de emissão média mostra a importância de considerar as diferenças observadas entre os fluxos e habitats. A principal incerteza nestas estimativas resulta na extrapolação das medidas, realizadas na sub-região do Abobral, para todo o Pantanal. Mesmo assim, pode-se afirmar que a emissão anual de metano do Pantanal é significativa e faz desta região uma importante contribuinte para o conteúdo atmosférico global de metano.

#### 4.6.4 Comparação com outras áreas alagadas tropicais

A Tabela 4.11 apresenta as principais estimativas de emissão de metano da América do Sul, incluindo o Pantanal, onde se destaca a existência de grande variabilidade nas determinações das emissões, o que evidencia a dificuldade presente na extrapolação das medidas realizadas em uma região para outras.

Tabela 4.11 - Fluxo anual médio e emissão anual de metano para áreas alagadas da América do Sul obtidas em diversos trabalhos.

Região	Autores	Fluxo Anual Médio (tonCH <sub>4</sub> km <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )	Emissão (TgCH <sub>4</sub> /ano)
Amazônia <sup>1</sup>	Bartlett et al., 1988	42,8	3 - 21
Amazônia <sup>1</sup>	Bartlett et al., 1990	54,0	2 - 14
Rio Orinoco <sup>2</sup>	Smith et al., 2000	41,6	0,17
Amazônia <sup>1</sup>	Melack et al, 2004	40,5	1,73
Pantanal <sup>3</sup>	Melack et al, 2004	95,2	3,32
Pantanal <sup>4</sup>	este trabalho	42,6-69,7	1,37-2,20

<sup>1</sup> Fluxos medidos em diversos habitats amazônicos e estimativas de emissão baseadas em área diferentes;

<sup>2</sup> Fluxos medidos em diversos habitats ao longo do rio Orinoco

<sup>3</sup> Estimativa para o Pantanal feita com base em fluxos medidos na bacia Amazônica;

<sup>4</sup> Fluxos medidos em lagoas e planícies alagadas no Pantanal e área média entre 2004 e 2005;

Bartlett et al. (1988), Crill et al (1988) e Devol et al. (1988) apresentaram as primeiras estimativas para emissão de metano na Amazônia, baseadas em uma série de medidas de fluxo realizadas como parte do GTE ABLE 2A/AGE, durante o ano de 1985, ao longo da planície alagada dos rios Solimões e Amazonas e em alguns lagos da região. O fluxo anual médio obtido variou entre os trabalhos, dependendo do ambiente examinado. Bartlett et al. (1988), analisando tanto áreas de lagos, áreas com vegetação e de floresta alagada, obtiveram um fluxo anual médio de  $42,8 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ , com o fluxo de lagos sendo responsável por  $1,1 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . A emissão anual foi estimada entre 3 e 21 TgCH<sub>4</sub>/ano considerando a área total da bacia Amazônica compreendida entre 70 000 e 500 000 km<sup>2</sup>. Já Crill et al. (1988) analisaram as emissões dos vários ambientes (água aberta, floresta alagada e vegetação flutuante) encontrados em um lago próximo ao Rio Solimões (Lago Calado), e encontraram um fluxo anual médio de  $50,0 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . Ao considerar que os lagos representariam uma área de 14.000 km<sup>2</sup>, as emissões de metano desse ambiente amazônico foram estimadas em 0,7 Tg/ano. Já em uma revisão destes trabalhos, realizados na Amazônia durante o GTE ABLE 2A/AGE, juntamente com a análise de novos fluxos medidos durante o ano de 1987, Bartlett et al. (1990) estimaram o fluxo anual médio em  $54,0 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ , com emissão anual para a região da planície amazônica entre 2 e 14 Tg de metano, valores muito próximos aos apresentados por Bartlett et al. (1988) e Crill et al. (1988). O fluxo anual médio apresentado nestes trabalhos foi inferior ao observado para o Pantanal, mas as estimativas de emissão regional apresentam faixas bem maiores, resultado das diferentes estimativas para a área alagada amazônica.

Baseando suas estimativas de emissão de metano na planície amazônica em medidas de fluxo realizadas em diferentes ambientes alagados da Amazônia, incluindo as medidas realizadas durante o GTE ABLE 2A/AGE, Melack et al (2004) encontraram um fluxo anual médio de  $40,5 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$  para a bacia principal Solimões/Amazonas. Os lagos seriam responsáveis pela emissão de mais  $18,5 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ . A emissão total da Amazônia foi estimada com base em novas medidas de área alagada e cobertura vegetal, realizadas através de sensoriamento remoto, os quais indicaram que a área alagada média da região da bacia principal Solimões/Amazonas era de cerca de 42 700

km<sup>2</sup> e portanto bem inferior às utilizadas nas estimativas anteriores. A estimativa de emissão anual do metano foi de 1,73 Tg (Melack et al., 2004). Ao considerar estas novas estimativas para a área da bacia Amazônica, a emissão total para a Amazônia dos trabalhos de Bartlett et al. (1988), Bartlett et al. (1990) e Crill et al. (1988) pode ser revisada, levando a uma estimativa de emissão entre 1 e 2 TgCH<sub>4</sub>/ano (Melack et al., 2004), estando assim na mesma ordem de grandeza das estimativas de emissão do Pantanal. Já uma das poucas estimativas de emissão de metano em áreas alagadas tropicais fora da planície amazônica foi realizada em uma área alagada do Rio Orinoco, na Venezuela (Smith et al., 2000), onde foi realizada uma série de medidas durante 17 meses ao longo de 1991 e 1992 nos principais ambientes desta área. O fluxo anual médio foi estimado em 41,6 tonCH<sub>4</sub>km<sup>-2</sup>ano<sup>-1</sup>, com uma emissão para toda a área de 0,17 TgCH<sub>4</sub>/ano.

A partir de medidas realizadas na Amazônia, em áreas de vegetação semelhante às savanas encontradas nas principais áreas alagadas da América do Sul, Melack et al. (2004) determinaram estimativas para a emissão destas áreas, assumindo um fluxo de metano anual médio de 95,2 tonCH<sub>4</sub>km<sup>-2</sup>ano<sup>-1</sup> igual para todas. Também considerou a área alagada média de 34 880 km<sup>2</sup> obtida por Hamilton et al. (2002). A emissão anual de metano para o Pantanal foi estimada em 3,32 Tg (Melack et al., 2004). Ao comparar o fluxo médio assumido por Melack et al. (2004) como representativo do Pantanal com o fluxo médio de 68,6 tonCH<sub>4</sub>km<sup>-2</sup>ano<sup>-1</sup>, obtido em nosso estudo, verifica-se que este é cerca de 30% superior, além de ser aproximadamente o dobro dos resultados obtidos por Smith et al (2000) nas áreas alagadas do Rio Orinoco. Para a emissão anual o valor encontrado por Melack et al. (2004) mostrou-se 50% superior ao deste trabalho.

As últimas estimativas de área obtida do sensoriamento remoto mostram que o Pantanal é a maior área alagada da América do Sul, enquanto que a área alagada da planície amazônica resultou menor do que se estimava anteriormente (Melack et al. 2004, Hamilton et al., 2002). Assim, quando se compara tanto o fluxo médio por área, quanto a emissão regional anual, os resultados têm indicado que o Pantanal se mostra a mais importante região emissora de metano para a atmosfera entre as áreas alagadas da América do Sul.



## 5 CONCLUSÕES

As áreas alagadas são consideradas a principal fonte individual de metano para a atmosfera e diversos estudos mostram que as áreas alagadas tropicais podem ser responsáveis por cerca de 60% da emissão anual dessa fonte. Até recentemente, a avaliação da importância das áreas alagadas tropicais no balanço global de metano foi muito dependente das medidas realizadas na região amazônica, enquanto outras áreas importantes ainda não haviam sido estudadas. O Pantanal é a maior área alagada da América do Sul, e a realização de estimativas de emissão para esta região é importante para entender a participação das áreas alagadas tropicais tanto no balanço atmosférico global do metano quanto na variabilidade ano a ano observada na sua taxa de acúmulo na atmosfera.

A implantação de coletas de amostra utilizando seringas de poliuretano permitiu a realização de um maior número de amostragem, com a medida de fluxo em diversos pontos do Pantanal Sul Mato-grossense e assim possibilitou uma avaliação da contribuição de diferentes habitats e da importância de cada componente do fluxo na emissão anual de metano.

A separação dos fluxos considerando a forma de transporte do metano dos sedimentos para a atmosfera (bolhas ou difusão) e a divisão da área alagada em dois habitats conforme suas características de alagamento permitiram uma melhor avaliação da emissão de metano do Pantanal. Dos habitats analisados, as planícies alagadas constituem a maior parte da área alagada do Pantanal durante o período de coletas e foram responsáveis por 97% da emissão anual de metano. O fluxo ebulitivo observado foi significativamente mais intenso, respondendo por cerca de 90% da emissão das planícies (ebulitivo: 1,91 TgCH<sub>4</sub>/ano e difusivo: 0,23 TgCH<sub>4</sub>/ano) e a 67% da emissão das lagoas (ebulitivo: 0,04 TgCH<sub>4</sub>/ano e difusivo: 0,02 TgCH<sub>4</sub>/ano). Observou-se também que, a razão de ocorrência de bolhas nas planícies alagadas (51%) foi maior do que a observada nas lagoas (27%).

A avaliação dos fatores ambientais (oxigênio dissolvido, temperatura e pH da água) não permitiu obter uma relação direta da influência destes no fluxo de metano. Contudo, uma análise qualitativa baseada na separação em conjuntos através da mediana de cada fator indicou quais destes fatores ambientais podem apresentar influência na emissão. A quantidade de oxigênio dissolvido na água mostrou ter influência nos fluxos de metano nas lagoas, com os conjuntos considerados mais anóxicos apresentando fluxos difusivos médios maiores. A temperatura também mostrou ser importante, principalmente no fluxo difusivo, mas as temperaturas encontradas no Pantanal situaram-se em torno da faixa de produção ótima de metano, mesmo durante o inverno, minimizando assim um efeito sazonal mais intenso. Da mesma forma, os valores de pH medidos na água também se encontraram dentro da faixa em que a produção de metano pelas bactérias é mais eficiente, não ocorrendo diferenças significativas observáveis entre os fluxos.

A profundidade mostrou ter influência na liberação de bolhas nas planícies alagadas, mas não foi possível obter uma correlação direta entre profundidade e fluxo de metano. Outros fatores, como turbulências na água e variações na pressão hidrostática sobre os sedimentos, também estão envolvidos no mecanismo de liberação de bolhas. Além disso, a faixa de profundidade medida neste trabalho foi pequena quando comparada com outros trabalhos, os quais indicam a existência de uma anticorrelação entre os fluxos e a profundidade.

Um outro fator que se mostrou importante na emissão de metano foi a presença de vegetação ligada aos sedimentos pelas raízes. O fluxo difusivo médio observado nas planícies alagadas em áreas com presença de vegetação aquática foi de  $24,8 \pm 36,8$   $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , significativamente maior que o observado nas áreas de água sem vegetação ( $8,0 \pm 12,3$   $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ), evidenciando a ocorrência desse tipo de transporte quando a vegetação é ligada pelas raízes aos sedimentos. Em geral, nas lagoas, a profundidade maior faz com que a vegetação predominante seja flutuante, sem ligação com os sedimentos, e não foi observada diferença entre os fluxos em áreas com vegetação e de água aberta.

A partir das medidas realizadas nos diferentes habitats do Pantanal, os fluxos obtidos foram extrapolados (para a realização de estimativas para a emissão da região). Em uma primeira estimativa, considerou-se apenas o fluxo médio ( $116,8 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) e a área alagada média ( $31\,561 \text{ km}^2$ ) nos dois anos de observação resultando em uma emissão anual de metano média de 1,37 Tg. Quando as diferenças estatisticamente significativas observadas entre os fluxos de lagoas e de planícies alagadas e de áreas vegetadas e sem vegetação foram consideradas, a emissão de metano do Pantanal passou para 2,20 Tg/ano, levando a um aumento de 60% na contribuição do Pantanal ao conteúdo atmosférico de metano. Mesmo com a incerteza decorrente da limitação da realização das medidas à apenas uma sub-região do Pantanal, essa extrapolação permite uma primeira quantificação da emissão de metano dessa área alagada.

A variação sazonal foi pequena e observada principalmente no fluxo difusivo. A variação da extensão da área alagada é mais significativa e deve ser o principal fator relacionado à variabilidade sazonal da emissão regional de metano. Da mesma forma, a comparação entre as emissões anuais de metano em 2004 e 2005 mostra que a variação na extensão atingida pela área alagada também é um fator importante na variabilidade interanual. O fluxo anual médio para o Pantanal (considerando os fluxos anuais médios das lagoas e das planícies alagadas) em 2005 ( $100,1 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ ) foi maior do que o observado em 2004 ( $83,9 \text{ tonCH}_4\text{km}^{-2}\text{ano}^{-1}$ ). Mesmo assim, a área alagada média menor em 2005 fez com que a emissão extrapolada para o Pantanal nesse ano fosse menor (2004: 2,42 TgCH<sub>4</sub>/ano e 2005: 1,71 TgCH<sub>4</sub>/ano). Uma melhor caracterização e precisão na quantificação da emissão regional e das variações sazonal e interanual demandam mais anos de observação e um volume maior de medidas de fluxo, incluindo as demais sub-regiões do Pantanal.

A comparação com a emissão obtida para outras áreas alagadas da América do Sul coloca o Pantanal, com sua grande extensão, permanência do alagamento durante grande parte do ano, e fluxo intenso, como uma importante fonte de metano para a atmosfera na América do Sul e uma dos maiores contribuintes naturais de emissão das áreas alagadas.

### **Sugestões de trabalhos futuros:**

Para a elaboração de estimativas de emissão de metano mais representativas do Pantanal, faz-se necessário estender as medidas às outras sub-regiões, diminuindo as incertezas causadas pela extrapolação das medidas. A continuidade das medidas de fluxo também possibilitará uma melhor caracterização das variações ano a ano presentes nos fluxos.

Deve-se incrementar as medidas dos parâmetros ambientais, incluindo a quantidade de metano dissolvido ao longo de diferentes profundidades da coluna d'água, possibilitando a obtenção do perfil desses parâmetros, além da quantificação da metanotrofia na coluna d'água e sua relação com a emissão de metano para a atmosfera.

As dificuldades logísticas no Pantanal em experimentos como o deste trabalho, são os principais fatores limitantes. A utilização de dados de sensoriamento remoto, juntamente com a melhor caracterização das medidas em cada habitat, deve levar a uma melhor precisão nas estimativas de emissão de metano para o Pantanal.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agostinetto, D.; Fleck, N.G.; Mauro Rizzardi, M.A.; Balbinot Jr, A.A. Potencial de emissão de metano em lavouras de arroz irrigado. **Ciência Rural**, v.32, n.6, p.1073-1081, 2002.
- Alvalá, P.C. **Observações do metano atmosférico no Brasil**. 126p. (INPE-5969-TDI/573). Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 1995.
- Alvalá, P.C.; Kirchhoff, V.W.J.H. Methane fluxes from the Pantanal floodplain in Brazil: seasonal variation. In: J. van Ham et al. (Eds.) **Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse gases: scientific understanding, control and implementation**. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, p. 95-99, 2000.
- Bartlett, K.B.; Crill, P.M.; Sebacher, D.I.; Harris, R.C.; Wilson, J.O.; Melack, J.M. Methane flux from the central Amazonian floodplain. **J. Geophys. Res.**, v. 93, n. D2 , p. 1571-1582, Feb. 1988.
- Bartlett, K.B.; Crill, P.M.; Bonassi, J.A.; Richey, J.E.; Harriss, R.C. Methane flux from the Amazon River floodplain: emissions during the rising water. **J. Geophys. Res.**, v. 95, n. D10 , p. 16773-16788, Sept. 1990.
- Bartlett, K.B.; Harriss, R.C. Review and assessment of methane emission from wetlands. **Chemosphere**, v. 26, n. 1-4 , p. 261-320, Jan.-Feb. 1993.
- Bastviken, D.; Cole, J.; Pace, M.; Tranvik, L., Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and global estimate, **Global Biogeochem. Cycles**, v. 18, n. 4, Oct. 2004.
- Beck, L.L.; Piccot, S.D.; Kirchegessner, D.A. Industrial sources. In: Khalil, M. (Ed.) **Atmospheric methane: sources, sinks and role in global change**. New York, NY: Springer-Verlag, p. 341-399, 1993.
- Blake, D.R.; Rowland, F.S. Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. **Science**, v. 239, n. 4844 ,p. 1129-1131, Mar. 1988.
- Boone, D. Biological formation and consumption of methane. In: Khalil, M. (Ed.) **Atmospheric methane: its role in the global environment**. New York, NY: Springer-Verlag, p. 42-62, 2000.
- Chang, T.-C.; Yang, S.-S. Methane emission from wetlands in Taiwan. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 32, p. 4551-4558, Oct. 2003.
- Chappellaz, J.; Blunier, T.; Kints, S.; Dallenbach, A.; Barnola, J.; Schwander, J.; Raynaud, D.; Stauffer, B. Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene. **J. Geophys. Res.**, v. 102, n. D13, p. 15987-15997, July 1997.
- Christensen, T. R.; Panikov N.; Mastepanov M.; Joabsson A.; Steward A.; O'quist M.; Sommerkorn M.; Reynaud S.; Svensson B. Biotic controls on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> exchange in

wetlands - A closed environment study. **Biogeochemistry**, v. 64, n. 3, p. 337-354, July 2003.

Cicerone, R.J.; Oremland, R.S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. **Global Biogeochem. Cycles**, v. 2, n. 4, p. 299-327, Dec. 1988.

Cicerone, R.J.; Shetter, K.D. Sources of atmospheric methane: measurements in rice paddies and a discussion. **J. Geophys. Res.**, v. 86, n. C8, p. 7203-7209, Aug. 1981.

Ciola, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blücher, 1985. 266 p.

Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory - CMDL. **Summary Report 1998-1999.**, v. 25, 2001.

Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory - CMDL. **Summary Report 2000-2001.**, v. 26, 2002.

Crill, P.M.; Bartlett, K.B.; Wilson, J.O.; Sebacher, D.I.; Harriss, R.C.; Melack, J.M.; MacIntyre, S.; Lesack, L.; Smith-Morrill, L. Tropospheric methane from an Amazonian floodplain lake. **J. Geophys. Res.**, v. 93, n. D2, p. 1564-1570, Feb. 1988.

Crutzen, P.J.; Zimmermann, P.H. The changing photochemistry of the troposphere. **Tellus**, v. 43AB, n. 4, p. 136-150, Aug.-Sept. 1991.

Devol, A.H.; Richey, J. E.; Clark, W.A.; King, S. L.; Martinelli, L. A. Methane emissions to the troposphere from the Amazon floodplain. **J. Geophys. Res.**, v. 93, n. D2, p. 1583-1592, Feb. 1988.

Devol, A.H.; Richey, J.E.; Forsberg, B.R.; Martinelli, L. A. M Seasonal dynamics in methane emissions from the Amazon River floodplain to the troposphere. **J. Geophys. Res.**, v. 95, n. D10, p. 16417-16426, Oct. 1990.

Dickinson, R.E.; Cicerone, R.J. Future global warming from atmospheric trace gases. **Nature**, v. 319, n. 6049, p. 109-115, Jan. 1986.

Ding, W.; Cai, Z.; Wang, D. Preliminary budget of methane emissions from natural wetlands in China. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 5, p. 751-759, Feb. 2004.

Dlugokencky, E.; Masarie, K.; Lang, P.; Tans, P. Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden. **Nature**, v. 393, n. 6684, p. 447-450, June 1998.

Dlugokencky, E.J.; Dutton, E.G.; Novelli, P.C.; Tans, P.P.; Masarie, K.A.; Lantz, K.O.; Madronich, S. Changes in CH<sub>4</sub> and CO growth rates after the eruption of Mt. Pinatubo and their link with changes in tropical troposphere UV flux. **Geophys. Res. Lett.**, v. 23, n. 20, p. 2761-2764, Oct. 1996.

Donner, L.; Ramanathan, V. Methane and nitrous oxide: their effects on the terrestrial climate. **J. Atmos. Sci.**, v. 37, n. 1, p. 119-124, Jan. 1980.

Ehhalt, D.H.; Schmidt, U. Sources and sinks of atmospheric methane. **Pure and Applied Geophys.**, v. 116, n. 2-3, p. 452-464, Feb. 1978.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Cheia e seca no Pantanal**, Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/destaques/cheia.htm>>, Acesso em: 2006.

- Etheridge, D.; Steele, L.; Francey, R.; Langenfelds, R. Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: evidence of anthropogenic emissions and climatic variability. **J. Geophys. Res.**, v. 103, n. D13, p. 15979-15993, July 1998.
- Fraser, P.J.; Hyson, P.; Rasmussen, R.A.; Crawford, A.J.; Khalil, M.A.K. Methane, carbon monoxide and methylchloroform in the southern hemisphere. **J. Atmos. Chem.**, v. 4, n. 1, p. 3-42, Mar. 1986.
- Hamilton, S.K.; Sippel, S.J.; Melack, J.M. Oxygen depletion and carbon dioxide and methane production in waters of the Pantanal wetland of Brazil. **Biogeochemistry**, v. 30, n. 2, p. 115-141, Aug. 1995.
- Hamilton, S.K.; Sippel, S.J.; Melack, J.M. Comparison of inundation patterns among major South American floodplains. **J. Geophys. Res.**, v. 107, n. D20, p. 1-14, Aug. 2002.
- Keller, M.; Stallard, R. F. Methane emission by bubbling from Gatun Lake, Panama. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, n. D4, p. 8307-8319, Apr. 1994.
- Keller, M.; Mitre, M.E.; Stallard, R.F. Consumption of atmospheric methane in soils of central Panama: effects of agricultural development. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 4, n. 1, p. 21-27, Mar. 1990.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A. Atmospheric methane: trends over the last 10,000 years. **Atmospheric Environment**, v. 21, n. 11, p. 2445-2452, Nov. 1987.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A. Atmospheric methane: recent global trends. **Environ. Sci. Technol.**, v. 24, n. 4, p. 549-553, Apr. 1990.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A. Global emissions of methane during the last several centuries. **Chemosphere**, v. 29, n. 5, p. 833-842, Sept. 1994.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Shearer, M.; Chen, Z.-L.; Yao, H.; Yang, J. Emissions of methane, nitrous oxide, and other trace gases from rice fields in China. **J. Geophys. Res.**, v. 103, n. D19, p. 25241-25250, Oct. 1998a.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Shearer, M.; Dalluge, R.; Ren, L.; Duan, C.-L. Factors affecting methane emissions from rice fields. **J. Geophys. Res.**, v. 103, n. D19, p. 25219-25231, Oct. 1998b.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Shearer, M. Effects of production and oxidation processes on methane emissions from rice fields. **J. Geophys. Res.**, v. 103, n. D19, p. 25233-25239, Oct. 1998c.
- Khalil, M.A.K.; Rasmussen, R.A.; Shearer, M.J.; Deludge, R.W.; Ren, L.X.; Duan, C.L. Measurements of methane emissions from rice fields in China. **J. Geophys. Res.**, v. 103, n. D19, p. 25181-25210, Oct. 1998d.
- Lehner, B.; P. Döll, Development and validation of a global database of lakes, reservoirs and wetlands. **Journal of Hydrology**, v. 296, n.1-4, p. 1-22, Aug. 2004.
- Levine, J.S.; Cofer III, W.R.; Pinto, J.P. Biomass burning. In: Khalil, M. (Ed.) **Atmospheric methane: its role in the global environment**. New York, NY: Springer-Verlag, p. 190-201, 2000.

- Logan, J.A.; Prather, M.J.; Wofsy, S.C.; McElroy, M.B. Tropospheric chemistry: a global perspective. **J. Geophys. Res.**, v. 86, n. C8, p. 7210-7254, Aug. 1981.
- Magalhães, N. W. **Conheça o Pantanal**. São Paulo: Terragraph, 1992, 390p.
- Marani, L.; Alvalá, P.C. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 8, p. 1627-1633, 2007.
- Melack, J.M.; Hess, L.L.; Gastil, M.; Forsberg, B.R.; Hamilton, S.K.; Lima, I.B.T.; Novo, E.M.L.M. Regionalization of methane emissions in the Amazon Basin with microwave remote sensing. **Global Change Biology**, v. 10, n. 5, p. 530-544, May 2004.
- Miranda, E.E. de; Coutinho, A.C. (Coord.). **Brasil visto do espaço**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2004. Disponível em: <<http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br>>. Acesso em: 16 mar. 2004.
- Mitchell, J.F.B. The "greenhouse" effect and climate change. **Rev. Geophys.**, v. 27, n. 1, p. 115-139, Feb. 1989.
- Pacheco do Amaral Filho, Z. Solos do Pantanal Mato-grossense. In: Ed. Boock, Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal, 1., 1986. Corumbá, **Anais...** Corumbá: EMBRAPA-CPAP, 1986. p. 91-103, Documento 5.
- Peer, R.L.; Thorneole, S.A.; Epperson, D.L. A comparison of methods for estimating global methane emission from landfills. **Chemosphere**, v. 26, n. 1-4, p. 387-400, Jan.-Feb. 1993.
- Por, F. D. **The Pantanal of Mato Grosso (Brazil)**. Dordrecht: K. A. Publishers, 122p, 1995.
- Pott, V.J.; Pott, A. **Plantas aquáticas do Pantanal**. 1. ed., Brasília: EMBRAPA, 2000, 404p.
- Ramos, F. M., I. B. T.; Lima, R. R.; Rosa, E. A.; Mazzi, J. C.; Carvalho, M. F. F. L.; Rasesa, J. P. H. B.; Ometto, A. T.; Assireu, J. L. Stech. Extreme event dynamics in methane ebullition fluxes from tropical reservoirs, **Geophys. Res. Lett.**, v. 33, n. 21, L21404, doi:10.1029/2006GL027943, Nov. 2006.
- Rao, V. B.; Cavalcanti, I. F. A.; Hada, K. Annual variation of rainfall over Brazil and water vapor characteristics over South America. **J. Geophys. Res.**, v. 101, n. D21, p.26539-26551, Nov. 1996.
- Rasmussen, R.A. ; Khalil, M. Atmospheric methane (CH<sub>4</sub>): trends and seasonal cycles. **J. Geophys. Res.**, v. 86, n. C10, p. 9826-9832, Oct. 1981.
- Ravishankara, A.R. Kinetics of radical reactions in the atmospheric oxidation of CH<sub>4</sub>. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 39, n. 1, p. 367-394, Oct. 1988.
- Sass, R.L.; Fisher, F.M.; Wang, Y.B.; Turner, F.T.; Jund, M.F. Methane emissions from rice fields: the effect of floodwater management. **Global Biogeochem. Cycles**, v. 6, n. 3, p. 249-262, 1992.
- Seiler, W.; Conrad, R. Contribution of tropical ecosystem to the global budget of trace gases, especially CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and N<sub>2</sub>O. In: Dickinson, R.E. (Ed.) **The Geophysiology**

**of Amazonia:** vegetation and climate interactions. New York, NY: Willey, p. 133-160, 1987.

Simpson, I.J.; Rowland, F.S.; Meinardi, S.; Blake, D.R. Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane.

**Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 22, Nov. 2006.

Smith, L.K.; Lewis, Jr., W.M.; Chanton, J.P.; Cronin, G.; Hamilton, S.K. Methane emission from the Orinoco River floodplain, Venezuela. **Biogeochemistry**, v. 51, n. 2, p. 113-140, Nov. 2000.

Steele, L.P.; Dlugokencky, P.M.; Lang, P.M.; Tans, P.P.; Martin, R.C.; Masarie, K.A. Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980's. **Nature**, v. 358, n. 6384, p. 313-316, July 1992.

Stern, D.; Kaufmann, R. Estimates of global anthropogenic methane emissions 1860-1993. **Chemosphere**, v. 33, n. 1, p. 159-176, July 1996.

Stumm, W. e Morgan, J.J.; **Aquatic chemistry** – chemical equilibria and rates in natural waters, New York: Wiley-Interscience Publication, 1996.

Subak, S. Methane from the House of Tudor and the Ming Dynasty: anthropogenic emissions in the sixteenth century. **Chemosphere**, v.29, n. 5, p. 843-854, Sept. 1994.

Thompson, A.M. The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: probable past and future changes. **Science**, v. 256, n. 5060, p. 1157-1165, May 1992.

Tundisi, J.G. e Matsumura-Tundisi, T. The Pantanal Wetlands of Western Brazil. In: Saijo, Y.; Tundisi, J. G. (Eds.) **Limnological studies in Central Brazil**, Nagoya: Eater Research Institute Nagoya University, p. 177-188, 1987.

Vila da Silva, J. S.; Abdon, M. M. Delimitação do Pantanal Brasileiro e suas subregiões. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 33. n. especial, p. 1703-1711, Out. 1998.

Walter, B.P.; Heimann, M.; Matthews, E. Modeling modern methane emissions from natural wetlands 1. Model description and results. **J. Geophys. Res.**, v. 106, n. D24, p. 34189-34206, Dec. 2001a.

Walter, B.P.; Heimann, M.; Matthews, E. Modeling modern methane emissions from natural wetlands 2. Interannual variations 1982-1993. **J. Geophys. Res.**, v. 106, n. D24, p. 34207-34219, Dec. 2001b.

Wang, Z.P.; Delaune, R.D.; Masscheleyn, P.H. Soil redox and pH effects on methane production in a flooded rice. **Soil Science Society of America Journal**, v. 57, n. 2, p. 382-385, Mar. 1993.

Wassmann, R.; Neue H.U.; Alberto M.C.R.; Lantin, R.S.; Bueno, C.; Llenaresas, D.; Arah, J.R.M.; Papen, H.; Seiler, W.; Rennenberg, H. Fluxes and pools of methane in wetland rice soil with organic inputs. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.42, n.1-2, p.163-173, Sept. 1996.

Wilks, D.S. **Statistical methods in the atmospheric sciences**: 2. Ed., London: Academic Press, p. 627, 2006.

Wuebbles, D.J.; Hayhoe, K. Atmospheric methane and global change. **Earth-Science Reviews**, v. 57, n.3-4 ,p. 177-210, May 2002.

Yang, S.S.; Chang, H.L. Effect of environmental conditions on methane production and emission from paddy soil. **Agriculture Ecosystem & Environment**, v. 69, n.1, p-69-80, May 1998.

**APÊNDICE A – ANÁLISE QUALITATIVA DA INFLUÊNCIA DE  
FATORES AMBIENTAIS NO FLUXO DE METANO**

TABELA A.1 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e temperatura, obtidos da separação pela mediana da profundidade, em lagoas.

<b>FLUXO DIFUSIVO – Profundidade</b> (média: 1,6±1,0 m; faixa: 0,25/3,50; mediana 1,3 m, r=0,01)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=101)</b>	<b>Abaixo (n=100)</b>	<b>D.E.S*</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	12,3 ± 15,0	12,4 ± 18,1	Não
log pO <sub>2</sub>	-41,8 ± 34,9	-37,0 ± 48,0	Não
pH	7,2 ± 0,2	7,4 ± 0,4	Sim
Temperatura (°C)	28,2 ± 4,2	27,1 ± 3,1	Sim
<b>FLUXO EBULITIVO – Profundidade</b> (média: 1,6 ± 1,1 m; faixa: 0,15/3,50; mediana 1,05m, r=0,10)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=41)</b>	<b>Abaixo (n=33)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	141,4 ± 212,1	125,4 ± 223,7	Não
log pO <sub>2</sub>	-43,0 ± 28,2	-39,2 ± 45,2	Não
pH	7,2 ± 0,2	7,4 ± 0,3	Sim
Temperatura (°C)	30,4 ± 3,8	27,7 ± 3,3	Sim

\*Diferença Estatística Significativa (D.E.S.)

TABELA A.2 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e temperatura, obtidos da separação pela mediana da profundidade, em planícies alagadas.

<b>FLUXO DIFUSIVO – Profundidade</b> (média: 0,5 ± 0,3 m; faixa: 0,15/1,45; mediana 0,45 m, r=0,18)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=71)</b>	<b>Abaixo (n=70)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	18,1 ± 31,7	10,0 ± 16,0	Não
log pO <sub>2</sub>	-27,9 ± 28,0	-38,5 ± 34,6	Não
pH	7,3 ± 0,8	8,3 ± 0,8	Sim
Temperatura (°C)	28,3 ± 3,5	29,3 ± 4,9	Não
<b>FLUXO EBULITIVO – Profundidade</b> (média: 0,6 ± 0,3 m; faixa: 0,10/1,40; mediana 0,5 m; r=0,06)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=73)</b>	<b>Abaixo (n=71)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	419,8 ± 433,9	286,5 ± 430,2	Não
log pO <sub>2</sub>	-32,8 ± 28,9	-28,1 ± 36,5	Não
pH	7,3 ± 0,8	7,8 ± 0,9	Sim
Temperatura (°C)	29,2 ± 3,3	29,5 ± 4,9	Não

TABELA A.3 - Valores médios de fluxo, profundidade, temperatura e oxigênio dissolvido, obtidos da separação pela mediana do pH, em lagoas.

<b>FLUXO DIFUSIVO – pH</b> (média: 7,3 ± 0,4; faixa: 6,5/9,2; mediana 7,3; r=0,08)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=89)</b>	<b>Abaixo (n=89)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	16,7 ± 18,0	10,4 ± 15,9	Sim
Profundidade (m)	1,3 ± 0,8	2,0 ± 1,1	Sim
Temperatura (°C)	27,3 ± 2,6	28,6 ± 4,7	Sim
log pO <sub>2</sub>	-51,0 ± 46,7	-27,7 ± 32,3	Sim
<b>FLUXO EBULITIVO – pH</b> (média: 7,3 ± 0,3; faixa: 6,6/7,8; mediana 7,4; r=0,10)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=37)</b>	<b>Abaixo (n=35)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	186,3 ± 286,5	80,4 ± 85,4	Sim
Profundidade (m)	1,3 ± 0,9	2,0 ± 1,3	Sim
Temperatura (°C)	28,2 ± 2,8	20,5 ± 4,4	Sim
log pO <sub>2</sub>	-50,9 ± 39,7	-30,7 ± 31,4	Sim

TABELA A.4 - Valores médios de fluxo, profundidade, temperatura e oxigênio dissolvido, obtidos da separação pela mediana do pH, em planícies alagadas.

<b>FLUXO DIFUSIVO – pH</b> (média: 7,8 ± 1,0; faixa: 6,4/9,8; mediana 7,65; r=-0,17)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=52)</b>	<b>Abaixo (n=52)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	12,0 ± 19,4	19,8 ± 33,7	Não
Profundidade (m)	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,4	Sim
Temperatura (°C)	30,6 ± 3,4	28,7 ± 3,4	Sim
log pO <sub>2</sub>	-38,7 ± 33,7	-28,3 ± 29,5	Não
<b>FLUXO EBULITIVO – pH</b> (média: 7,5 ± 0,9 m; faixa: 6,4/9,6; mediana 7,4; r=-0,03)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=68)</b>	<b>Abaixo (n=63)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	333,1 ± 458,2	390,4 ± 420,4	Não
Profundidade (m)	0,4 ± 0,2	0,7 ± 0,3	Sim
Temperatura (°C)	29,5 ± 5,1	29,9 ± 2,3	Não
log pO <sub>2</sub>	-24,3 ± 46,0	-37,0 ± 19,3	Sim

TABELA A.5 - Valores médios de fluxo, pH, profundidade e temperatura, obtidos da separação pela mediana do oxigênio dissolvido, em lagoas

<b>FLUXO DIFUSIVO – log p<sub>O2</sub></b> (média: -39,5 ± 41,8; faixa: -122,1/59,0; mediana -53,5; r=-0,36)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=89)</b>	<b>Abaixo (n=91)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	6,9 ± 11,7	20,0 ± 19,2	Sim
pH	7,2 ± 0,4	7,4 ± 0,3	Sim
Profundidade (m)	1,6 ± 0,9	1,7 ± 1,1	Não
Temperatura (°C)	26,3 ± 4,1	29,5 ± 2,8	Sim
<b>FLUXO EBULITIVO – log p<sub>O2</sub></b> (média: -41,2 ± 37,1; faixa: -102,2/55,1; mediana -55,3; r=-0,24)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=43)</b>	<b>Abaixo (n=29)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	71,8 ± 72,4	228,3 ± 314,0	Sim
pH	7,2 ± 0,3	7,4 ± 0,3	Não
Profundidade (m)	1,6 ± 1,2	1,6 ± 1,1	Não
Temperatura (°C)	29,3 ± 4,5	29,4 ± 2,4	Não

TABELA A.6 - Valores médios de fluxo, pH, profundidade e temperatura, obtidos da separação pela mediana do oxigênio dissolvido, em planícies alagadas.

<b>FLUXO DIFUSIVO – log p<sub>O2</sub></b> (média: -33,5 ± 32,0; faixa: -74,3/48,4; mediana -38,5; r=-0,12)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=52)</b>	<b>Abaixo (n=52)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	12,0 ± 19,4	20,0 ± 35,4	Não
pH	8,6 ± 0,6	8,1 ± 1,0	Sim
Profundidade (m)	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,4	Sim
Temperatura (°C)	30,6 ± 5,5	31,6 ± 3,1	Não
<b>FLUXO EBULITIVO – log p<sub>O2</sub></b> (média: -30,4 ± 32,9; faixa: -71,1/63,8; mediana -37,5; r=0,02)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=66)</b>	<b>Abaixo (n=65)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	371,6 ± 497,9	349,5 ± 375,0	Não
pH	7,3 ± 0,8	7,8 ± 1,0	Sim
Profundidade (m)	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,3	Não
Temperatura (°C)	27,7 ± 4,2	31,7 ± 3,1	Sim

TABELA A.7 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e profundidade, obtidos da separação pela mediana da temperatura, em lagoas.

<b>FLUXO DIFUSIVO – Temperatura</b> (média: 27,6 ± 3,8°C; faixa: 21/38; mediana 27°C; r=0,14)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=116)</b>	<b>Abaixo (n=85)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	18,6 ± 19,5	3,8 ± 2,7	Sim
log pO <sub>2</sub>	-62,2 ± 25,8	2,3 ± 32,1	Sim
pH	7,3 ± 0,3	7,3 ± 0,4	Não
Profundidade (m)	1,7 ± 1,1	1,5 ± 0,9	Não
<b>FLUXO EBULITIVO – Temperatura</b> (média: 29,2 ± 3,8°C; faixa: 21/36; mediana 29,5°C; r=0,10)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=38)</b>	<b>Abaixo (n=36)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	164,1 ± 217,5	102,7 ± 212,8	Não
log pO <sub>2</sub>	-47,2 ± 22,0	-35,0 ± 47,5	Não
pH	7,2 ± 0,2	7,5 ± 0,2	Sim
Profundidade (m)	2,2 ± 1,2	1,0 ± 0,6	Sim

TABELA A.8 - Valores médios de fluxo, oxigênio dissolvido, pH e profundidade, obtidos da separação pela mediana da temperatura, em planícies alagadas.

<b>FLUXO DIFUSIVO – Temperatura</b> (média: 28,8 ± 4,3°C; faixa: 22/39; mediana 28°C; r=0,11)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=77)</b>	<b>Abaixo (n=62)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	17,4 ± 30,8	10,2 ± 16,2	Não
log pO <sub>2</sub>	-50,2 ± 17,8	-6,6 ± 31,5	Sim
pH	7,9 ± 0,9	7,6 ± 0,9	Não
Profundidade (m)	0,6 ± 0,4	0,5 ± 0,2	Não
<b>FLUXO EBULITIVO – Temperatura</b> (média: 29,4 ± 4,1°C; faixa: 21/39; mediana 29°C; r=0,05)			
<b>Variável</b>	<b>Acima (n=79)</b>	<b>Abaixo (n=65)</b>	<b>D.E.S.</b>
Fluxo (mgCH <sub>4</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	358,9 ± 417,4	348,2 ± 460,3	Não
log pO <sub>2</sub>	-45,2 ± 15,1	-7,9 ± 39,5	Sim
pH	7,4 ± 0,9	7,8 ± 1,0	Sim
Profundidade (m)	0,6 ± 0,3	0,5 ± 0,2	Sim

## APÊNDICE B – PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Como definido em Stumm e Morgan (1996), o pH de uma solução mede a tendência relativa desta em aceitar ou transferir prótons. Em uma solução ácida, esta tendência é baixa, e em uma solução alcalina é alta. Similarmente, pode-se definir o parâmetro  $p\varepsilon$  como sendo uma medida da tendência relativa de uma solução em aceitar ou transferir elétrons. Em uma solução altamente redutora, a tendência de doar elétrons é relativamente alta. Assim como a atividade de hipotéticos de íons hidrogênio é muito baixa em soluções de pH alto, a atividade de hipotéticos elétrons é muito baixa em soluções de  $p\varepsilon$  alto. Logo, altos  $p\varepsilon$  indicam uma relativamente alta tendência de oxidação. O  $p\varepsilon$  pode ser relacionado ao potencial de redução  $E_H$  através da expressão:

$$p\varepsilon = E_H / (2,3RTF^{-1}) \quad (\text{B.1})$$

onde  $R=0,082 \text{ atm l mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura da solução (em Kelvins) e  $F$  é a constante de Faraday ( $F=96500$ ).

Para soluções aquosas em um dado pH, cada valor de  $p\varepsilon$  está associado à pressão parcial de  $\text{H}_2$  e de  $\text{O}_2$ . Em uma forma logarítmica, a equação de equilíbrio *redox* pode ser escrita como:

$$\log p_{\text{O}_2} = -83,1 + 4pH + 4p\varepsilon \quad (\text{B.2})$$

Assim, através do pH e do  $p\varepsilon$  medidos, pode-se obter a pressão parcial de oxigênio dissolvido  $p_{O_2}$ . Para águas naturais (pH entre 4 e 10) a faixa de variação do  $p\varepsilon$  se estende aproximadamente de -10 à 17. Além desses valores, a água é reduzida para  $H_2$  ou oxidada para  $O_2$ , respectivamente. Pode-se dizer que soluções que apresentam altos valores de  $p\varepsilon$  apresentam altas concentrações de  $O_2$  dissolvido. As bactérias metanogênicas necessitam de meios anaeróbios (livres de oxigênio) para sua sobrevivência. Quanto menor o valor de  $p\varepsilon$ , maior a probabilidade de existência destas bactérias neste meio. Considerando-se uma solução com pH=7, a produção de metano é efetiva a partir do  $p\varepsilon = - 5,6$  (Stumm e Morgan, 1996).