

Modelo para amostragem e avaliação de Gases de Efeito Estufa (GEE) em reservatórios com produção aquícola



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Meio Ambiente
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

DOCUMENTOS 116

Modelo para amostragem e avaliação de Gases de Efeito Estufa
(GEE) em reservatórios com produção aquícola

*Marcelo Gomes da Silva
Ana Paula Contador Packer
Plínio Carlos Alvalá
Luciano Marani
Fernanda Garcia Sampaio*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Meio Ambiente
Rodovia SP-340, Km 127,5, Tanquinho Velho
Caixa Postal 69, CEP: 13918-110, Jaguariúna, SP
Fone: +55 (19) 3311-2610
Fax: +55 (19) 3311-2640
www.embrapa.br/meio-ambiente/
SAC: www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Meio Ambiente

Presidente
Ana Paula Contador Packer

Secretário-Executivo
Cristina Tiemi Shoyama

Membros
*Rodrigo Mendes, Ricardo A. A. Pazianotto, Maria
Cristina Tordin, Daniel Terao, Victor Paulo Marques
Simão, Joel Leandro de Queiroga, Vera Lucia
Ferracini, Marco Antonio Gomes*

Revisão de texto
Eliana de Souza Lima

Normalização bibliográfica
Victor Paulo Marques Simão

Tratamento das ilustrações
Silvana Cristina Teixeira

Projeto gráfico
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Silvana Cristina Teixeira

Foto da capa
Marcelo Gomes da Silva

1ª edição eletrônica (2018)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Meio Ambiente

Modelo para amostragem e avaliação de gases de efeito estufa (GEE) em
reservatórios com produção aquícola / Marcelo Gomes da Silva [et al.] –
Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2018.

22 p. il. color ; 21,0 cm x 14,8 cm. – (Documentos / Embrapa Meio Ambiente,
ISSN 1516-4961; 116).

1. Gases de efeito estufa. 2. Piscicultura. 3. Amostragem. I. Silva, Marcelo
Gomes da II. Série.

CDD (21.ed.) 551.6

Victor Paulo Marques Simão (CRB-8/5139)

© Embrapa, 2018

Autores

Marcelo Gomes da Silva

Engenheiro-agrônomo, doutor em Geofísica Espacial, bolsista CNPq da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

Ana Paula Contador Packer

Engenheira-agrônoma, doutora em Química Analítica, pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

Plínio Carlos Alvalá

Físico, doutor em Geofísica Espacial, pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Inpe), São José dos Campos, SP.

Luciano Marani

Físico, doutor em Geofísica Espacial, bolsista CNPq do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Inpe), São José dos Campos, SP.

Fernanda Garcia Sampaio

Zootecnista, doutora em Ciências Fisiológicas, pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

Apresentação

As mudanças climáticas oriundas do aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) refletem a necessidade de entender o impacto ambiental das atividades agropecuárias, consideradas potenciais fontes emissoras desses gases.

A piscicultura em sistemas de tanques-rede teve um crescimento significativo nas últimas décadas no Brasil. A cadeia produtiva de peixes tem se destacado devido à extensa malha hidrográfica e às condições propícias nos reservatórios tropicais. Reservatórios são sistemas dinâmicos que por sua natureza emitem GEE como o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O).

Neste contexto, se faz necessária a utilização de equipamentos e métodos que permitam quantificar as emissões dos reservatórios e diferenciar entre a emissão natural do reservatório e aquelas causadas pela atividade aquícola, de forma que se possa quantificar o real impacto desta atividade produtiva.

O presente trabalho apresenta uma abordagem objetiva, prática e de baixo custo para quantificação de GEE em áreas alagadas. Os resultados contribuem para o entendimento do impacto de atividades aquícolas, além de indicar estratégias de mitigação das emissões de gases de efeito estufa neste ambiente.

Marcelo Boechat Morandi
Chefe-Geral da Embrapa Meio Ambiente

Sumário

Introdução.....	7
Amostragem de Gases de Efeito Estufa em reservatórios.....	8
Modelo Amostral	8
Variáveis ambientais e limnológicas.....	10
Amostragem de GEE sob diferentes processos de transporte na coluna d'água.....	10
Câmara difusiva	11
Funil coletor.....	11
Amostragem de GEE dissolvido na água.....	16
Análise no laboratório.....	17
Cálculos de fluxo (difusivo e ebulitivo) e GEE dissolvido na água.....	18
Fluxo difusivo	18
Fluxo ebulitivo	19
GEE dissolvido	20
Considerações finais	20
Agradecimentos.....	20
Referências	21

Introdução

O aumento pela demanda de alimentos sugere cuidados com os possíveis impactos ambientais. Na 21ª Conferência das Partes (COP-21) da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), realizada em 2015 em Paris, os países membros se comprometeram a tomar medidas para reduzir a emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) e atenuar os impactos das mudanças climáticas.

Os GEE afetam o balanço radiativo do planeta devido à absorção de energia no espectro do infravermelho e reemissão na forma de calor, responsável pelo aquecimento da superfície e da atmosfera da Terra (Seinfeld; Pandis, 2006). O dióxido de carbono (CO_2) é considerado o principal GEE devido à concentração na atmosfera, com aproximadamente 400 partes por milhão (ppm). O metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) são considerados gases traço devido à baixa concentração na atmosfera, 1.850 e 330 partes por bilhão (ppb), respectivamente (NOAA, 2017). Entretanto, o Potencial de Aquecimento Global (*Global Warming Potential* – GWP) de CH_4 e de N_2O são respectivamente 34 e 298 vezes maior que o GWP do CO_2 para o horizonte de 100 anos e no cenário com feedback de carbono (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014)

As principais cadeias produtivas de alimentos são responsáveis por emissões significativas de GEE para a atmosfera. Em 2005 foi estimado que as cadeias produtivas foram responsáveis pela emissão de aproximadamente de 7,1 gigatoneladas de CO_2 -eq (1 gigatonelada = 10^6 toneladas), correspondendo a aproximadamente 14,5% do total de emissões induzidas por atividades humanas (49 gigatoneladas de CO_2 -eq) (Gerber et al., 2013; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014). A criação de gado bovino é considerada a principal fonte emissora de GEE por quilograma de carne produzido (15,6 kg CO_2 -eq/kg), sucedida por suínos (6,1 kg CO_2 -eq/kg) e aves (5,4 kg CO_2 -eq/kg) (MacLeod et al., 2013). As informações sobre as emissões de GEE associadas à cadeia produtiva de peixes ainda são escassas e não permitem a comparação com as principais cadeias produtivas de proteínas animais. Os poucos estudos na área apresentam uma ampla faixa de variação para a produção de peixe, entre 0,7 e 14,0 kg CO_2 -eq/kg (Ziegler et al., 2013; Robb et al., 2017).

Este trabalho tem como objetivo a abordagem do protocolo para amostragem e determinação de fluxo de GEE na interface água-atmosfera e concentração de GEE dissolvidos na água para aplicação em corpos d'água com produção aquícola. Ressalta-se que existem diversas técnicas e equipamentos para medição e determinação de GEE em áreas alagadas como a medição de fluxo na interface água-atmosfera (Khalil et al., 1998; Marani; Alvalá, 2007) covariâncias turbulentas (Lambert; Fréchet, 2005) e aplicação de equações empíricas (Liss, 1973; Sebacher et al., 1983; Wanninkhof et al., 2009).

A metodologia apresentada neste trabalho é sugerida devido ao fácil manuseio, obtenção de dados confiáveis e utilização de equipamentos de baixo custo quando comparada com outras metodologias (i.e.: covariâncias turbulentas). Os equipamentos e técnicas sugeridos foram utilizados em projetos com parceria da Embrapa e serão aplicados no projeto “Ações Estruturantes e Inovação para o Fortalecimento das Cadeias Produtivas da Aquicultura no Brasil”. Este projeto tem parceria entre a Embrapa, o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a atual Secretaria Especial de Aquicultura e Pesca, ligada à Presidência da República (SEAP). As figuras apresentadas neste trabalho são meramente ilustrativas, não configurando indicação de equipamento.

Amostragem de Gases de Efeito Estufa em reservatórios

Modelo amostral

A amostragem de GEE em reservatórios deve ser realizada em diversos pontos para se obter uma boa representatividade da emissão de CO_2 , CH_4 e N_2O . O número de locais pode variar em função de fatores como o tamanho da área alagada, o tempo de deslocamento entre locais e o tempo de permanência em cada ponto para realizar as amostragens. Para a escolha dos pontos amostrais também devem ser considerados aspectos que podem influenciar as características físico-químicas e, por consequência, a emissão natural da área. Como exemplo, pode-se citar locais com liberação de efluentes na água, atividades agrícolas e/ou criação de animais próximas às margens do reservatório.

Uma das formas de avaliar o impacto direto de uma atividade ou fator com potencial de alterar as características do meio é realizar amostragens em áreas anteriores e posteriores, de forma a avaliar se as emissões de GEE sofreram alterações. No exemplo da Figura 1A é apresentado o mapa de um reservatório com criação de peixes em tanques-rede em três áreas distintas (P1, P2, P3), representadas por losangos vermelhos. As áreas de amostragem R1 e R2 (quadrados amarelos) estariam anteriores às áreas de piscicultura, em relação à correnteza do rio, e podem ser consideradas áreas de controle onde haveria apenas as emissões naturais de GEE.

A área R3 teria o objetivo de avaliar se a criação de peixes alterou as características limnológicas, que podem resultar em emissões de GEE. No exemplo da Figura 1B, os tanques-rede estão localizados nos pontos P1-T, P2-T e P3-T. A amostragem nos pontos localizados na parte mais interna das áreas (P1-I, P2-I, P3-I) e nos pontos próximos à junção com o rio (P1-J, P2-J, P3-J) permite avaliar se os fluxos de GEE apresentam valores significativamente diferentes dos demais pontos, dentro de uma mesma área, representando a influência direta da aquicultura em relação à emissão natural de GEE no reservatório.

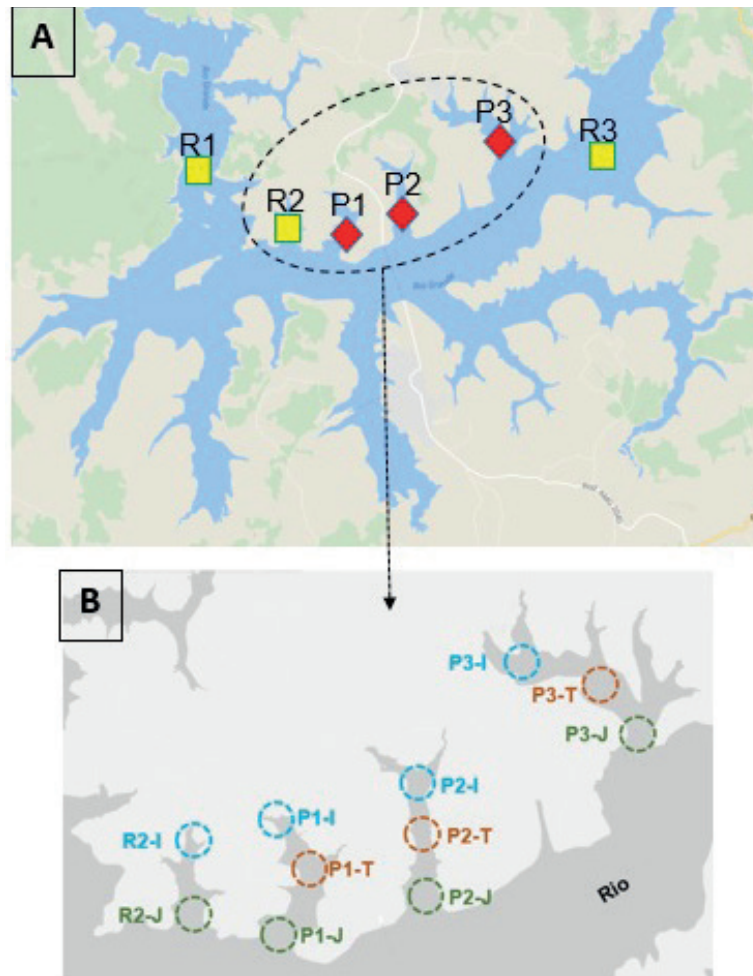


Figura 1. (A) Mapa com locais de amostragem em um reservatório. Quadrados amarelos representam áreas sem piscicultura (controle) e losangos vermelhos representam áreas com piscicultura. (B) Pontos de amostragem em uma área sem piscicultura (R2) e três áreas com piscicultura (P1, P2, P3). (J = ponto próximo à junção com o rio; T = ponto com criação de peixes em tanques-rede; I = ponto na parte mais interna da área). Os pontos I e J permitem avaliar a influência dos tanques-rede nas emissões de GEE.

Além da variação espacial, em diversas áreas, também se recomenda a amostragem da mesma área em diferentes dias e em diferentes épocas do ano. Para a amostragem de GEE, é necessário o deslocamento ao reservatório de uma equipe e de equipamentos, comumente denominada de campanha de coleta de dados. No estudo destinado à execução do Projeto Estratégico “Monitoramento de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Reservatórios de Usinas Hidrelétricas” da Chamada Pública nº 009/2008 da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), as equipes do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Inpe) e do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (Coppe-UFRJ), responsáveis pela amostragem de GEE, utilizaram de três a cinco dias para a realização de uma campanha de coleta de dados, mediante o tamanho do reservatório e considerando o tempo de deslocamento entre as áreas amostradas. O número de dias de amostragem no Projeto ANEEL foi definido para a obtenção significativa de dados, e considerando que os custos de uma campanha, como o aluguel do barco e de alimentação e estadia da equipe, são fatores que podem inviabilizar períodos maiores de amostragem. Em uma campanha recomenda-se que cada ponto seja amostrado em diferentes períodos (manhã/tarde/noite) ou em diferentes dias. As campanhas devem ser realizadas a cada três meses com o objetivo de realizar amostragens em diferentes estações do ano, abrangendo períodos de seca e cheia do reservatório, de forma a verificar a influência de fatores atmosféricos e/ou características limnológicas nas emissões de GEE.

Variáveis ambientais e limnológicas

As emissões de GEE em áreas alagadas têm grande influência do meio através de alterações biológicas, físicas e químicas, que podem afetar o balanço entre a produção e consumo de um gás (CO_2 , CH_4 , N_2O) na água. A medição de parâmetros ambientais nos pontos de amostragem é importante para caracterizar os fatores com maior impacto para cada gás. Dentre os parâmetros com documentada importância para a emissão de GEE, podem ser citados: a profundidade (Bartlett et al., 1990); a temperatura da água e do ar (Yang; Chang, 1998); o pH (Wang et al., 1993; Yang; Chang, 1998); o oxigênio dissolvido (Thauer et al., 2008); o potencial de oxirredução (Wang et al., 1993); os micro-organismos metanogênicos e metanotróficos (Thauer et al., 2008); a concentração de nitrato/nitrito (Thauer; Shima, 2006); a velocidade do vento (Sebacher et al., 1983; Wanninkhof et al., 2009) e a concentração de clorofila-a (Negoro et al., 1991; Anderson et al., 2002).

Parâmetros como profundidade, pH, oxigênio dissolvido, potencial de oxirredução, temperatura e clorofila-a podem ser medidos com sondas de análise de água (i.e.: Horiba, YSI) nos locais de amostragem. Amostras de sedimento coletadas com draga (i.e.: *Van Veen*), para determinar populações de micro-organismos metanogênicos e metanotróficos, são submetidas em laboratório à extração de DNA para sequenciamento em plataformas de alto rendimento. Amostras de água coletadas com garrafa de *Van Dorn* são analisadas em laboratório, para determinar a concentração de nitrogênio na água por meio da filtração da amostra com microfiltros de fibra de vidro (GF/F 47 mm) e análise por cromatografia iônica.

A influência das variáveis ambientais e limnológicas nos fluxos de GEE pode ser avaliada por meio de análise estatística de multiparâmetros (i.e.: Análise de Componentes Principais). Este tipo de análise permite identificar o conjunto de parâmetros estatisticamente significativos responsáveis pela variação no fluxo GEE. O método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, concentrando a informação estatisticamente significativa.

Amostragem de GEE sob diferentes processos de transporte na coluna d'água

O método de amostragem é baseado na técnica de câmara estática (Khalil et al., 1998; Marani; Alvalá, 2007), que utiliza câmaras flutuantes para reter os gases produzidos na água e que seriam emitidos para a atmosfera. A técnica é amplamente utilizada em estudos de GEE em áreas alagadas e as câmaras podem ser construídas de diversos tamanhos, formatos e materiais (Figura 2). A metodologia apresentada neste trabalho sugere adaptações em relação ao método original com o propósito de se adequar às áreas com criação de peixes em tanques-rede. Para estimar a emissão de GEE em uma área é necessário determinar o fluxo, que por definição é a massa de um gás trocada na camada limite (interface água-atmosfera) em função de uma área e intervalo de tempo conhecido.

Os GEE produzidos em corpos d'água são transportados para a superfície principalmente por dois mecanismos: a) difusão do gás através da coluna d'água (fluxo difusivo); e b) liberação de bolhas produzidas no substrato (fluxo ebulitivo). Um dos principais problemas na utilização de uma câmara estática, conforme sugerido por Khalil et al. (1998), deve-se à elevada concentração de GEE nas bolhas, principalmente metano. A entrada de bolhas na câmara provoca aumento significativo na concentração de GEE, que não permite determinar a contribuição do fluxo difusivo na amostra. Desta forma, a sugestão é utilizar equipamentos específicos para cada tipo de fluxo: 1) câmaras difusivas (fluxo difusivo); e 2) funis coletores (fluxo ebulitivo).



Figura 2. Diversos modelos de câmaras estáticas para coleta de amostras de GEE em áreas alagadas. Fonte: Männich (2013).

O transporte dos equipamentos até os pontos de amostragem é realizado com barco. É recomendada que a aproximação do ponto de amostragem seja realizada com o motor de popa desligado ou que se evite remar para evitar turbulência na água, que poderia provocar a liberação não natural dos GEE dissolvidos na superfície da água. O uso de poitas também deve ser evitado para que não haja arraste no fundo e conseqüentemente liberação dos gases retidos no sedimento. O barco pode ser amarrado aos taques-rede para evitar deriva ou, sempre que possível, utilizar estruturas fixas no corpo d'água, como galhos de árvores submersas ("paliteiros").

Câmara difusiva

A câmara difusiva, utilizada para amostragem de fluxos difusivos, é feita de policloreto de polivinila (PVC), de formato cilíndrico com abertura apenas na parte de baixo, volume interno de 1 litro, área de 0,05 m² e flutuador de espuma acoplado externamente para sustentação na água. A câmara é equipada com proteção na parte inferior, denominada "escudo", para evitar a entrada de bolhas e assegurar que apenas o componente difusivo do fluxo de GEE se acumule no interior (Figura 3).

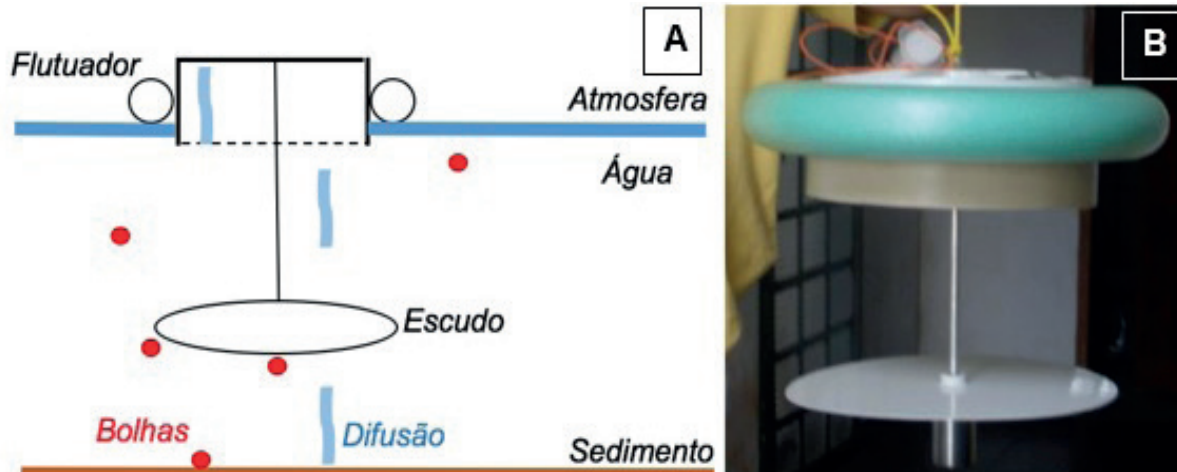


Figura 3. Esquema (A) e foto (B) de câmara estática utilizada para amostragem de fluxo difusivo de GEE. Fonte (Foto): Construmaq (<http://www.construmaq.ind.br/produtos/>).

Em cada ponto de amostragem são utilizadas de duas a três câmaras simultaneamente para melhor representatividade do ponto e identificação de valores anômalos (*outliers*). A configuração ideal sugere que cada câmara seja operada por um membro da equipe, mas em situações com restrição de pessoal disponível, todas as câmaras podem ser operadas por uma pessoa, com especial atenção na identificação das amostras. As câmaras podem ser dispostas todas do mesmo lado do barco ou em lados alternados (Figura 4). Ao se colocar as câmaras na água deve-se evitar impacto para evitar a liberação dos GEE na superfície. O tempo de coleta deve ser estimado a partir de pré-análise no local. Testes realizados em reservatórios com criação de peixe em tanques-rede, utilizando a câmara difusiva apresentada na Figura 3, demonstraram que é possível obter variação significativa da concentração de CH_4 e CO_2 no interior da câmara com 10 minutos de amostragem. Para N_2O , devido à menor produção na água, quando comparada com o CH_4 e CO_2 , a variação significativa foi obtida após 30 minutos de coleta.

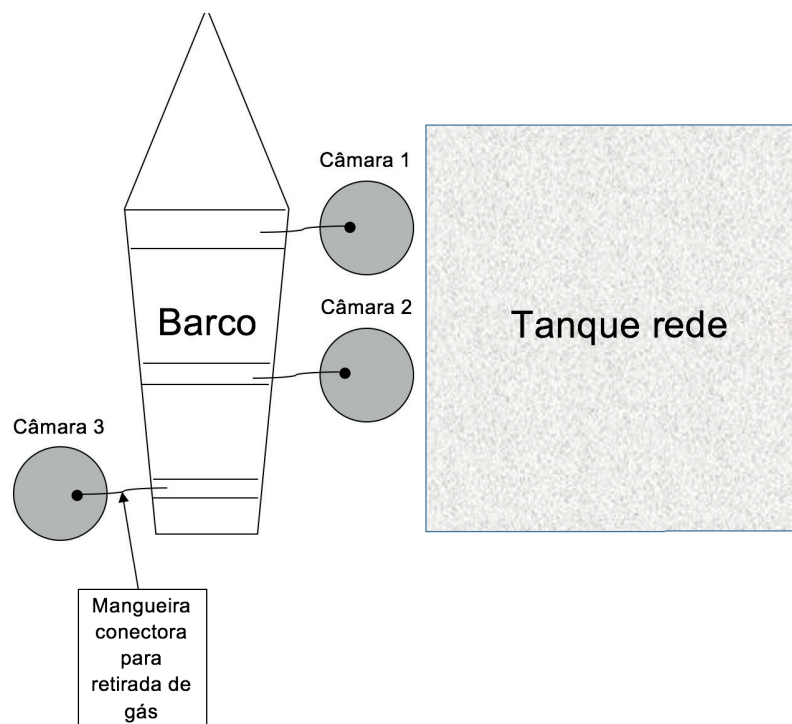


Figura 4. Esquema para disposição de câmaras difusivas no ponto de amostragem.

A câmara difusiva é equipada com um tubo de teflon instalado para retirada de amostras de gás do interior da câmara com auxílio de uma seringa. O intervalo entre as coletas de amostras de gás depende do tempo total em que a câmara permanece na água. Para determinar os fluxos de CH_4 , CO_2 e N_2O , onde o tempo total de amostragem varia dependendo da concentração do gás a ser amostrado, deve-se realizar uma coleta no minuto inicial (logo após a câmara ser depositada na água), e posteriormente em intervalos regulares (Figura 5). Cada amostra de gás retirada da câmara deve ser transferida por meio de uma agulha para um frasco de vidro lacrado com tampa de borracha (frasco de amostragem) (Figura 6). Os frascos devem ser previamente submetidos à retirada do ar interno, utilizando uma bomba de vácuo por aproximadamente 30 segundos. Recomenda-se que as tampas de borracha sejam trocadas após cada campo para evitar escape do gás pelos furos. Em campo os frascos devem ser armazenados em local fresco (i.e.: caixa térmica) para evitar alteração do material coletado. Em cada ponto de amostragem também deve-se coletar uma amostra de ar ambiente, enchendo uma seringa com ar atmosférico e transferindo para um frasco de amostragem (recomenda-se fazer a duplicata do processo). Ao final do intervalo total de coleta, como apresentado no exemplo da Figura 5, serão obtidos quatro frascos de amostragem por câmara, que correspondem à obtenção de um (1) fluxo de GEE (Figura 5), além dos frascos com ar ambiente (duplicata), que são utilizados posteriormente para validação dos fluxos. Os intervalos de coleta sugeridos nos minutos 0, 10, 20 e 30 são utilizados como exemplo, com base em testes previamente realizados em áreas com piscicultura.

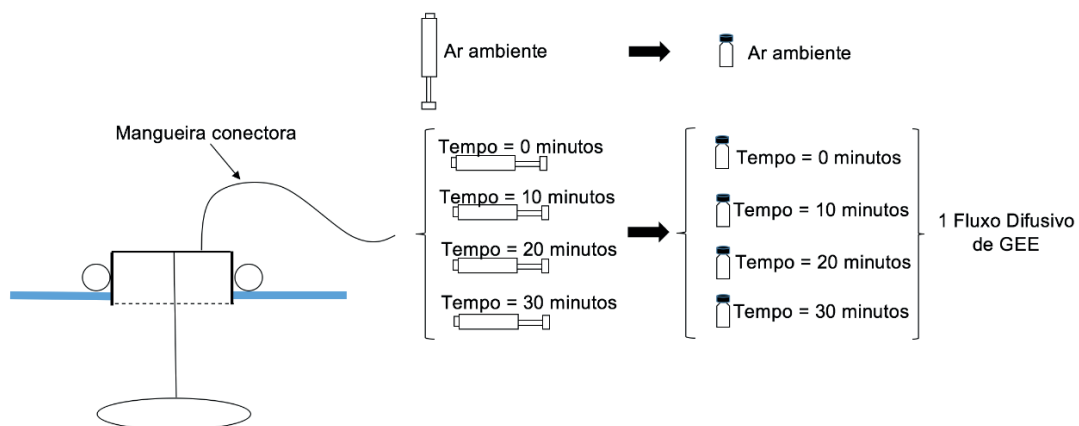


Figura 5. Esquema de coleta de amostras de gás com câmara difusiva para obtenção de um (1) fluxo difusivo de GEE.

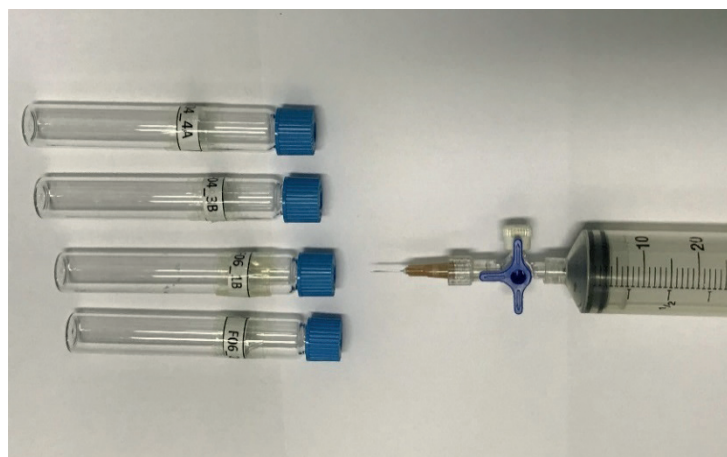


Figura 6. Frascos de amostragem para armazenamento e análise laboratorial de amostras de GEE.

No ponto de amostragem é necessário medir a temperatura do ar e a pressão atmosférica para incluir no cálculo de fluxo (Item Fluxo difusivo). Os frascos com amostras devidamente identificados são analisados posteriormente em laboratório, conforme descrito no Item Análise de laboratório.

Funil coletor

O funil coletor é utilizado para coletar bolhas que se desprendem do sedimento. A estrutura básica é composta por uma estrutura cônica revestida com tecido não poroso, abertura na base e um bocal com rosca que permita acoplar um recipiente coletor (i.e.: garrafa *pet*), graduado (em ml) (Figura 7). A flutuação do funil é feita por garrafas *pet* preenchidas com ar. O tamanho do funil pode variar de acordo com a área amostrada, pois deve-se evitar que a base fique próxima ao sedimento, para impedir que a oscilação do funil na água provoque agitação no fundo e, conseqüentemente, a liberação de bolhas.

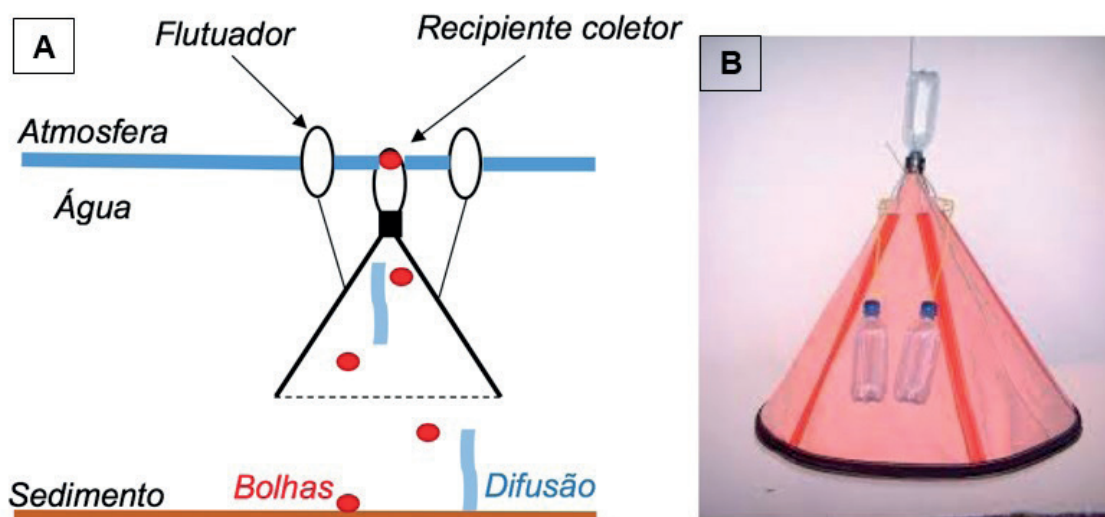


Figura 7. Esquema (A) e foto (B) de funil coletor utilizado para amostragem de fluxo ebulitivo de GEE. Fonte (Foto): Construmaq (<http://www.construmaq.ind.br/produtos/>).

Para uma mesma área amostral recomenda-se a utilização de vários funis, a fim de aumentar a confiabilidade dos dados obtidos, considerando que a liberação de bolhas é um evento aleatório. Os funis devem ser espalhados por diversos pontos para se obter uma boa representatividade de área (Figura 8). É recomendável amarrar os funis a uma estrutura fixa (i.e.: tanques-rede) para evitar perda por deriva.

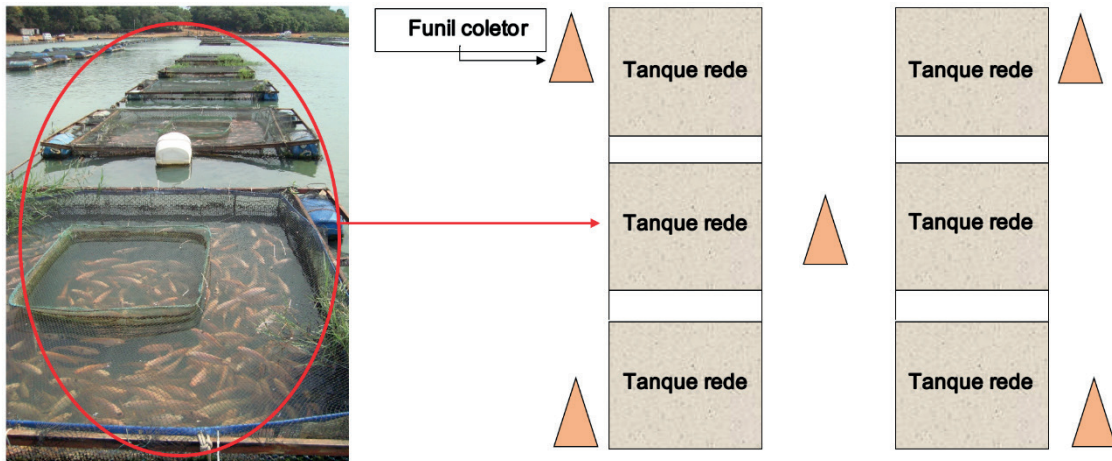


Figura 8. Esquema de disposição de funis coletores em uma área com fileiras de tanques-rede.

No ponto de amostragem o funil deve ser colocado na água até a submersão, pois a coluna d'água faz o isolamento para que não haja troca gasosa com o ar atmosférico que resultaria na diluição dos GEE coletados por bolhas. Após a imersão do funil, é acoplado o recipiente coletor totalmente preenchido com água. As bolhas que entram no funil irão se acumular no topo do recipiente coletor resultando em um ambiente com elevada concentração de GEE. O gás que entra no funil por difusão não consegue ser transferido da água para o ambiente com elevada concentração de GEE formado pelas bolhas. Em sistemas onde há gradiente de concentração, a transferência ocorre do meio mais concentrado para o menos concentrado (Lei de Fick). Desta forma, a amostra de GEE coletada com funis coletores conterá apenas o componente ebulitivo transportado por bolhas.

O tempo de permanência dos funis na água pode variar de minutos a horas de acordo com a logística adotada pela equipe de amostragem, mas é essencial anotar o tempo total de coleta para utilizar posteriormente no cálculo do fluxo. O procedimento para recolher o funil deve ser iniciado por meio do desacoplamento do recipiente coletor ainda dentro da água, tomando-se cuidado para que não haja inclinação, de forma a evitar que o ar no interior escape ou que o ar ambiente entre na garrafa. Ainda dentro da água, o recipiente deve ser fechado com uma tampa. O volume de gás, com base na escala graduada, deve ser anotado antes de ser transferido para um frasco de amostragem com o auxílio de uma seringa (Figura 9), para posterior análise em laboratório da concentração de GEE. Para realizar o cálculo de fluxo também são necessárias a temperatura do ar e a pressão atmosférica durante o período de amostragem, conforme será descrito no Item Análise de laboratório.

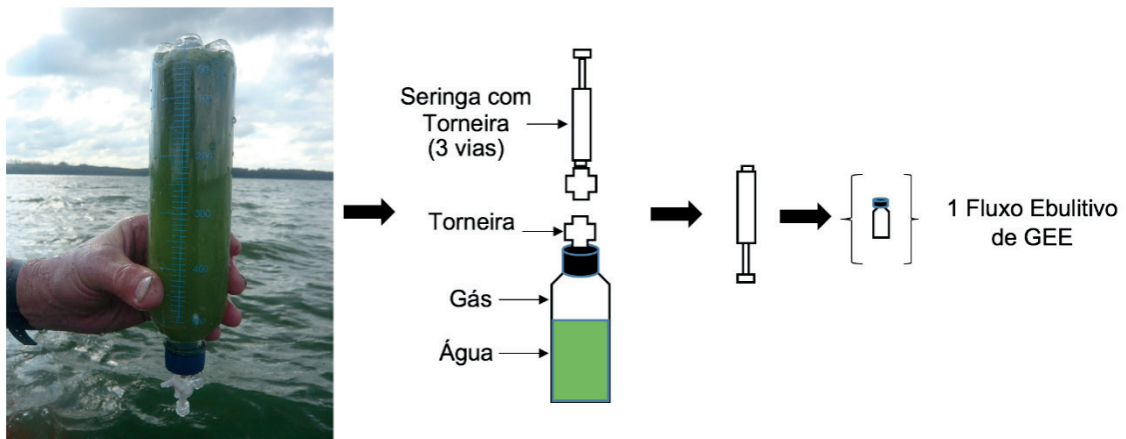


Figura 9. Esquema de coleta de amostras de gás com recipiente coletor para obtenção de um (1) fluxo ebulitivo de GEE. Fonte (Foto): Construmaq (<http://www.construmaq.ind.br/produtos/>).

Amostragem de GEE dissolvido na água

A amostragem de GEE dissolvido na água em diferentes profundidades é utilizada para análise dos processos de produção e consumo de GEE na coluna d'água. Por exemplo, o CO₂ produzido na água pode ser consumido na zona fótica devido à ação de organismos autótrofos. Nesta situação, a análise apenas do fluxo de CO₂ pode resultar em uma interpretação errônea de que não há produção do gás no ponto amostrado.

A determinação da concentração de GEE dissolvido na água é baseada na técnica de *headspace*, sugerida por Ioffe e Vitenberg (1984) para extração de gases com baixa solubilidade em água. A coleta da amostra de água próxima à superfície pode ser realizada com uma seringa ou utilizar uma garrafa de Van Dorn (Figura 10) para coleta de amostras em profundidade.



Figura 10. Garra de Van Dorn para coleta de amostras de água em profundidade.

O procedimento de amostragem se baseia em utilizar uma seringa de 60 ml, para primeiramente preencher o volume interno com 30 ml de água (Figura 11a). Em seguida, deve-se posicionar a seringa verticalmente com a abertura para cima para que, ao puxar o êmbolo, o volume interno da seringa tenha uma adição de 30 ml de ar ambiente (Figura 11b). A torneira de três (3) vias deve ser fechada para evitar troca gasosa com o exterior e a seringa deve ser agitada manualmente por aproximadamente dois (2) minutos (Figura 11c). A seringa é então colocada em repouso na posição horizontal para que os GEE dissolvidos na água sejam transportados da fase aquosa para a fase aérea em seu interior (Figura 11d). Apenas a fase aérea é transferida para o frasco de amostragem para análise em laboratório. Recomenda-se posicionar a seringa verticalmente com a agulha voltada para cima, evitando-se assim injeção de água no frasco de amostragem.

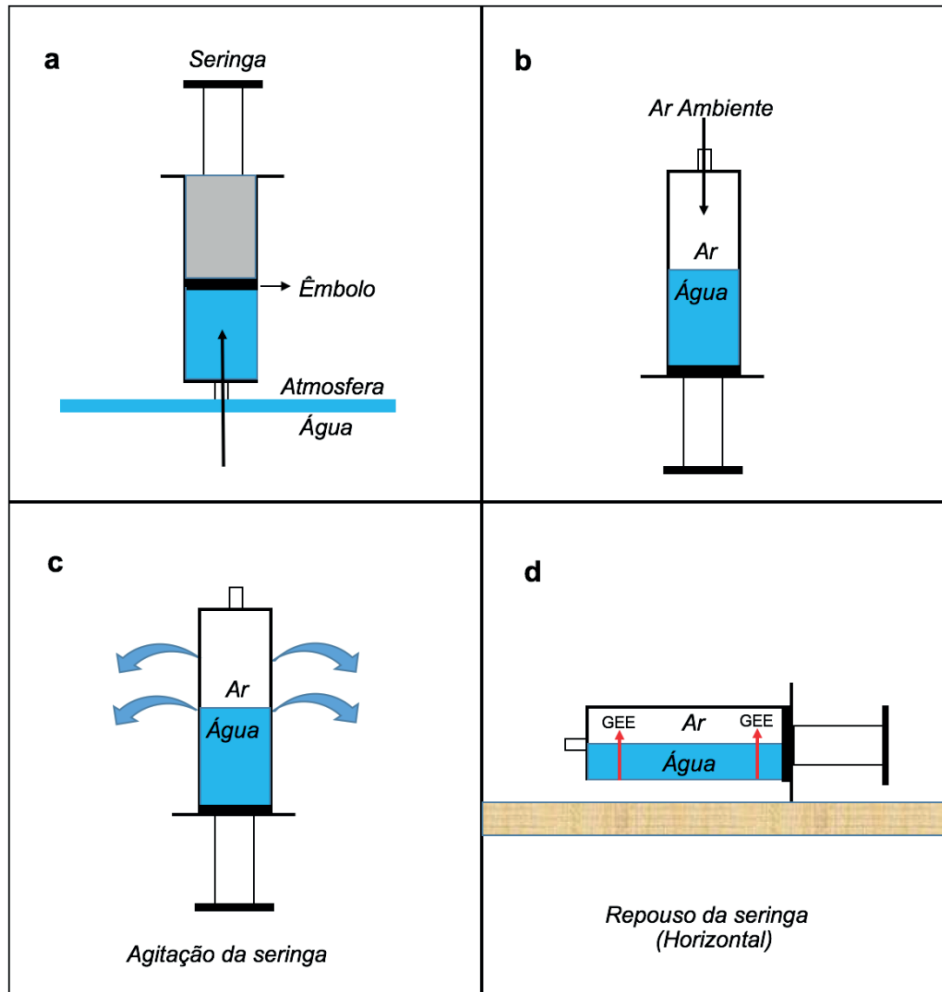


Figura 11. Esquema para extração de gases de efeito estufa dissolvidos na água: a) Coleta de amostra de água; b) Complementação do volume interno da seringa com ar ambiente; c) Agitação da seringa; d) Repouso da seringa em posição horizontal. Fonte: Adaptado de Marani et al. (2013).

Como a técnica de *headspace* utiliza ar ambiente para realizar a extração de GEE dissolvido, é necessário coletar amostras contendo apenas ar ambiente, conforme descrição no Item Câmara difusiva. É necessário determinar a concentração de GEE no ar para subtrair este valor das amostras e obter apenas a concentração dos gases dissolvidos na água.

Análise no laboratório

As amostras de ar coletadas por meio de câmaras difusivas, funis coletores e técnica de *headspace* devem ser analisadas em laboratório tão breve quanto possível, utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa para determinar a razão de mistura de CO_2 , CH_4 e N_2O em cada amostra.

O tempo de análise para cada amostra dependerá das características de cada equipamento. Na Embrapa Meio Ambiente (Jaguariúna, SP), no cromatógrafo TRACE™ 1310 equipado com amostrador automático compatível com os frascos de amostragem utilizados em campo, o tempo de análise por amostra fica em torno de sete (7) minutos, determinando-se ao final a razão de mistura, em partes por milhão (ppm), de CO_2 , CH_4 e N_2O .

Cálculos de fluxos (difusivo e ebulitivo) e GEE dissolvido na água

Fluxo difusivo

O fluxo é calculado individualmente para cada gás (CO_2 , CH_4 , N_2O), mas o procedimento de cálculo se aplica a todos. O primeiro passo é determinar o número de mols do gás na amostra com base na equação geral dos gases (4.1).

$$PV = nRT \quad (4.1)$$

Onde P é a pressão atmosférica (atm), V o volume interno (L) da câmara difusiva, n o número de mols, R a constante universal dos gases ideais ($\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T a temperatura do ar (K). Desta forma, o número de mols é obtido pela Equação (4.2).

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (4.2)$$

A segunda parte do cálculo envolve determinar a variação da razão de mistura, obtida por cromatografia gasosa, em função do tempo total de amostragem. O valor pode ser obtido através do coeficiente angular (α) da equação da reta Equação (4.3), formada pela razão de mistura das quatro amostras (no exemplo, minutos 0, 10, 20 30) coletadas do interior da câmara difusiva, conforme representado na Figura 12.

$$y = \alpha x + \beta \quad (4.3)$$

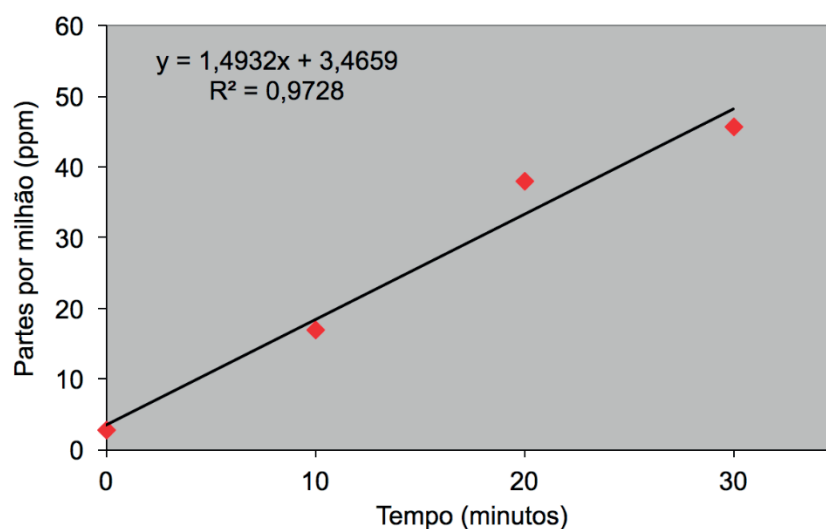


Figura 12. Representação gráfica da variação da razão de mistura (ppm) de GEE no interior da câmara difusiva em função do tempo de amostragem.

O fluxo de gás (CO_2 , CH_4 e/ou N_2O) é obtido pela multiplicação entre o número de mols Equação (4.2) e o coeficiente angular α Equação (4.3), considerando-se a área (A) da câmara difusiva (m^2), conforme mostrado na Equação (4.4).

$$F_{\text{Difusivo}} = \frac{n\alpha}{A} \quad (4.4)$$

Como o fluxo difusivo pode ser expresso em diversas unidades ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$, $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), recomenda-se atenção na conversão das unidades para obtenção de valores corretos ao final do cálculo.

Fluxo ebulitivo

Para o cálculo de fluxo ebulitivo é necessário definir a porcentagem do gás (CO_2 , CH_4 ou N_2O) na amostra. Considerando que 1 ppm (micromol/mol) corresponde a 0,0001% de gás, temos que a porcentagem (%) da razão de mistura (ppm), obtida pela análise cromatográfica da amostra de gás coletada com funil coletor, é:

$$(\%) = (\text{ppm}) \times 0,0001 \quad (4.5)$$

O volume total de gás na amostra (V_{GEE}) é obtido pela multiplicação entre a porcentagem de gás (Equação 4.5) e o volume de bolhas (V_{Bolhas}) no recipiente coletor do funil, conforme descrito no Item Funil coletor.

$$V_{\text{GEE}} = (\%) \times V_{\text{Bolhas}} \quad (4.6)$$

A massa de gás na amostra (m_{GEE}) é calculada por:

$$m_{\text{GEE}} = \frac{P(V_{\text{GEE}})M_{\text{GEE}}}{RT} \quad (4.7)$$

Onde P é a pressão atmosférica (atm) no ponto de amostragem, M_{GEE} é a massa molar (g mol^{-1}) do gás estudado, R a constante universal dos gases ideais ($\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T a temperatura do ar (K) no ponto de amostragem. O fluxo ebulitivo é obtido pela massa de gás na amostra em função da área do funil (A , em m^2) e do tempo de coleta (t , em horas):

$$F_{\text{Ebulitivo}} = \frac{m_{\text{GEE}}}{At} \quad (4.8)$$

O fluxo ebulitivo pode ser expresso em diversas unidades ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$, $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), e então recomenda-se atenção na conversão das unidades para obtenção de valores corretos ao final do cálculo.

GEE dissolvido

A primeira etapa para o cálculo de um GEE dissolvido na água é extrair a razão de mistura do ar ambiente ($ppm_{ArAmbiente}$) da amostra obtida pela técnica de *headspace* ($ppm_{Amostra}$), conforme detalhado no Item sobre amostragem de GEE dissolvido na água, para obter a razão de mistura apenas do gás dissolvido na água ($ppm_{Dissolvido}$).

$$ppm_{Dissolvido} = ppm_{Amostra} - ppm_{ArAmbiente} \quad (4.9)$$

A concentração de gás dissolvido na água ($C_{GEE_{Dissolvido}}$) é calculada com base na Equação (4.10).

$$C_{GEE_{Dissolvido}} = \frac{PM_{GEE}(ppm_{Dissolvido})}{RT} \quad (4.10)$$

Onde P é a pressão atmosférica no ponto de amostragem, M_{GEE} é a massa molar do gás estudado, (ppm) é a razão de mistura do gás na amostra obtido por cromatografia, R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura do ar no ponto de amostragem.

Considerações finais

A metodologia sugerida para amostragem de Gases de Efeito Estufa (GEE) em áreas com criação de peixes em tanques-rede é de fácil execução e utiliza equipamentos de baixo custo quando comparados com outros métodos de medição de GEE. O pequeno porte dos equipamentos também permite o transporte para amostragem em diversos pontos ou mesmo em diferentes pisciculturas ou reservatórios.

Agradecimentos

Ao Laboratório Associado de Pesquisas em Biogeoquímica Ambiental (LAPBio) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Inpe, São José dos Campos, SP) e à Embrapa Meio Ambiente (Jaguariúna, SP), que realizaram diversas atividades de amostragem de Gases de Efeito Estufa em áreas alagadas e em áreas aquícolas, as quais permitiram a adequação dos métodos sugeridos. À empresa Construmaq (São Carlos, SP), que gentilmente emprestou os equipamentos utilizados para a elaboração deste trabalho.

Referências

- ANDERSON, D. M.; GLIBERT, P. M.; BURKHOLDER, J. M. Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. **Estuaries**, v. 25, n. 4, p. 704-726, 2002.
- BARTLETT, K. B.; CRILL, P. M.; BONASSI, J. a; RICHEY, J. E.; HARRISS, R. C. Methane flux from the Amazon River floodplain: emissions during rising water. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. D10, p. 16773-16788, 1990.
- GERBER, P. J.; STEINFELD, H.; HENDERSON, B.; MOTTET, A.; OPIO, C.; DIJKMAN, J.; FALCUCCI, A.; TEMPIO, G. **Tackling climate change through livestock: a global assessment of emissions and mitigation opportunities**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2013. 115 p.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2014: mitigation of climate change: Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014**. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>> Acesso em: 12 ago. 2018.
- IOFFE, B. V; VITENBERG, A. G. **Head-space analysis and related methods in gas chromatography**. New York: J. Wiley, 1984. 276 p.
- KHALIL, M. A. K.; RASMUSSEN, R. A.; SHEARER, M. J.; YAO, H.; YANG, J. Emissions of methane, nitrous oxide, and other trace gases from rice fields in China. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. D19, p. 25241-25250, 1998.
- LAMBERT, M.; FRÉCHETTE, F.L. Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectrical reservoirs and natural water bodies. In: TREMBLAY, A.; VARFALVY, L.; ROEHM, C.; Garneaus, M. (Ed.). **Greenhouse gas emissions: fluxes and processes: hydroelectrical reservoirs and natural environments**. Berlim: Springer, 2005. p. 37-60.
- LISS, P. S. Processes of gas exchange across an air-water interface. **Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts**, v. 20, n. 3, p. 221-238, 1973.
- MACLEOD, M.; GERBER, P.; MOTTET, A.; TEMPIO, G.; FALCUCCI, A.; OPIO, C.; VELLINGA, T.; HENDERSON, B.; STEINFELD, H. **Greenhouse gas emissions from pig and chicken supply chains: a global life cycle assessment**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2013. 171 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i3460e.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2018.
- MÄNNICH, M. **Estimativa De Emissões De Gases De Efeito Estufa Em Reservatórios E Lagos: Contribuições Para O Monitoramento E Modelagem 1D - Vertical**. 2013. 284 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba.
- MARANI, L.; ALVALÁ, P. C. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 8, p. 1627-1633, 2007.
- MARANI, L.; ALVALÁ, P. C.; SILVA, M. G. **Protocolo para coleta, análise e determinação das concentrações de metano dissolvido em águas naturais**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2013. 9 p. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CR7MSS>>. Acesso em: 12 ago. 2018.
- NEGORO, M.; SHIOJI, N.; MIYAMOTO, K.; MICIRA, Y. Growth of microalgae in high CO₂ gas and effects of SO_x and NO_x. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 28-29, n. 1, p. 877-886, 1991.
- ROBB, D. H. F.; MACLEOD, M.; HASAN, M. R.; SOTO, D. **Greenhouse gas emissions from aquaculture**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i7558e.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2018.
- SEBACHER, D. I.; HARRISS, R. C.; BARTLETT, K. B. Methane flux across the air-water interface: air velocity effects. **Tellus B**, v. 35B, n. 2, p. 103-109, 1983.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2nd. ed. New Jersey: J. Wiley, 2006. 1232 p.
- THAUER, R. K.; KASTER, A.-K.; SEEDORF, H.; BUCKEL, W.; HEDDERICH, R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 8, p. 579-591, 2008.
- THAUER, R. K.; SHIMA, S. Methane and microbes. **Nature**, v. 440, n. 7086, p. 878-879, 2006.

WANG, Z. P.; DELAUNE, R. D.; PATRICK, W. H.; MASSCHELEYN, P. H. Soil redox and pH effects on methane production in a flooded rice soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 57, n. 2, p. 382-385, 1993.

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

YANG, S.; CHANG, H. Effect of environmental conditions on methane production and emission from paddy soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 69, p. 69-80, 1998.

ZIEGLER, F.; WINTHER, U.; HOGNES, E. S.; EMANUELSSON, A.; SUND, V.; ELLINGSEN, H. The carbon footprint of norwegian seafood products on the global seafood market. **Journal of Industrial Ecology**, v. 17, n. 1, p. 103-116, 2013.

Embrapa

Meio Ambiente

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

CGPE 14938