

**DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE METANO EM RESERVATÓRIOS DE
HIDROELÉTRICAS**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)

Luara Bernardes Esteves Moreira (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: Luara_moreira@yahoo.com.br

Plínio Carlos Alvalá (CCST, Orientador)

E-mail: plinio@dge.inpe.br

JULHO DE 2012

RESUMO

Os processos de emissão de gases de efeito estufa em reservatórios de centrais hidrelétricas no Brasil vêm sendo discutidos por diversos setores da sociedade devido ao considerável potencial de geração de energia. Dados empíricos que balizam estas discussões podem ser obtidos a partir da amostragem do ar que é liberado para a atmosfera na decomposição da matéria orgânica existente nestes reservatórios. Dentre os gases analisados está o metano (CH_4), quantificado a partir de coletas de ar realizadas com seringas plásticas de polipropileno em câmaras estáticas. Neste trabalho foi avaliado o uso das seringas empregadas na metodologia de coleta do metano, uma vez que o polipropileno pode ser permeável ao gás estocado, possibilitando a adsorção das amostras ao longo do tempo de uso das seringas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do CCST/INPE, onde seringas, novas e usadas, foram preenchidas com o mesmo gás padrão, correspondente a concentração de $1804 \pm 2,17\%$ nanomol.mol^{-1} de CH_4 , sendo posteriormente analisadas por cromatografia gasosa. Todas as seringas foram limpas com nitrogênio para eliminação de qualquer gás traço. A metodologia foi validada por meio da comparação entre as seringas teste com injeções realizadas diretamente do cilindro de gás padrão e da linearidade das curvas de calibração do equipamento. O teste foi realizado para sete dias de armazenagem de amostras nas seringas, onde, para cada dia, cada uma das seringas foi analisada em triplicata, totalizando 24 amostras, 12 acondicionadas em seringas novas e 12 em seringas já manuseadas (usadas) em trabalhos anteriores, com dois anos de utilização em média. O uso de seringas novas proporcionou uma menor variação na concentração do metano em relação ao volume injetado diretamente do cilindro padrão, sendo seu desvio padrão percentual médio no intervalo de estocagem avaliado igual a 0,7%. Para as seringas “usadas”, este valor correspondeu a 1,4%, diferença que não se mostrou significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t de Student. As curvas de concentração apresentaram comportamento semelhante, estando suas diferenças associadas aos possíveis erros de amostragem e injeção do gás padrão e das amostras. Portanto, os resultados do ensaio indicam que é possível a reutilização das seringas de polipropileno para a coleta e armazenagem para análise de metano, visto que as seringas

usadas apresentaram uma variação de concentração não significativa ao longo de 7 dias. Porém, há necessidade de novos testes que comprovem estes resultados para maiores tempos de armazenamento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seringas ambientadas e utilizadas nos ensaios.....	13
Figura 2 - mecanismo de preenchimento das seringas com gás padrão.....	13
Figura 3 - Cromatógrafo utilizado para análise dos gases.....	14
Figura 4 - Componentes básicos de um cromatógrafo a gás.....	15

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração das seringas analisadas.....	17
Tabela 2 – Média, desvio padrão amostral e desvio padrão médio, médios para cada dia.....	17
Tabela 3 - Teste t de Student.....	18

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. OBJETIVO GERAL.....	7
3. REVISAO DA LITERATURA.....	8
3.1 Efeito Estufa.....	8
3.2 Metano.....	9
3.2.1 Fontes e sumidouros de metano.....	9
3.3 A produção de energia e a produção de metano.....	10
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1 Técnicas de amostragem.....	12
4.2 Determinação das concentrações.....	14
4.3 Validações dos dados.....	15
5. RESULTADOS.....	16
5.1 Medições do cilindro de gás padrão.....	16
5.2 Medições da concentração das amostras.....	16
5.3 Teste t de Student.	18
CONCLUSÃO.....	20
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	21

1. INTRODUÇÃO

Os gases do efeito estufa retêm uma parte do calor na atmosfera impedindo que este volte para o espaço, pois mesmo deixando passar a radiação que chega, absorvem a radiação infravermelha que sai do solo (ALVALÁ, 1995). Segundo Cardoso (2006), o uso intensivo dos combustíveis fósseis, como os derivados de petróleo, carvão mineral e o gás natural tem como consequência o aumento do efeito estufa.

As intervenções antrópicas têm influenciado de forma negativa no equilíbrio térmico e na estabilidade do clima terrestre (IPCC, 2001), onde hoje esse problema ganha grande destaque nos estudos realizados em Ciência Ambiental. Por acentuarem o efeito estufa as emissões de gases como dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O) e metano (CH_4), são os principais responsáveis pelas alterações climáticas no planeta (Braz, 2011).

Devido à variedade de fontes de metano, as emissões são afetadas por vários fatores, incluindo uso de energia, distribuição populacional, práticas agrícolas e clima (BRAZ, 2011). O Brasil pode apresentar uma alta taxa de emissão de metano ocasionada pela matéria orgânica que se decompõem no fundo do reservatório das centrais hidrelétricas, uma vez que esta é a principal fonte de energia do país. Tornando assim, de grande importância o estudo das emissões de metano pelas represas das usinas.

Na metodologia de coleta deste gás, as mostras são coletadas por meio de seringas de polipropileno, e ali por algum tempo armazenado. Neste trabalho foi avaliado o uso das seringas empregadas nas coletas, uma vez que o polipropileno pode ser permeável ao gás estocado e possibilita a adsorção das amostras ao longo do tempo de uso das seringas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do CCST/INPE.

2. OBJETIVO GERAL

O projeto tem como objetivo principal estudar o gás metano emitido em reservatórios hidroelétricos brasileiros e a caracterização da influência de variáveis que possam afetar tais emissões. Uma vez que as amostras de metano são armazenadas em seringas de polipropileno, em uma primeira etapa realizar uma avaliação da utilização das seringas na obtenção e armazenamento dos gases a fim de comprovar se há possibilidade de reutilizar as mesmas sem que haja contaminação das amostras ao longo do tempo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Efeito Estufa

O efeito estufa é um processo físico que ocorre na atmosfera, proveniente do acúmulo de gases denominados gases de efeito estufa e que provoca o aumento da temperatura na superfície terrestre (ALVALÁ, 1995). Trata-se de um fenômeno essencial para manutenção da vida na terra uma vez que mantém a temperatura média da superfície terrestre em aproximadamente +15°C, em vez de -18°C, temperatura esta que predominaria na ausência dos gases capazes de absorver a radiação infravermelha (RENNENBERG et. al., 1995). Porém o acúmulo exagerado de certos gases que existem na atmosfera potencializa este fenômeno aumentando a temperatura e causa alterações climáticas e ambientais.

Segundo Baird (2002), devido ao efeito estufa o aquecimento global surge como um dos problemas ambientais mais graves, em que muitos cientistas afirmam estar atuando há alguns anos e seja o maior responsável pelo aumento da temperatura desde 1860.

Svante Arrhenius em 1896 foi o primeiro cientista a mencionar que o aumento das concentrações de GEE poderia interferir no clima (WUEBBLES et. al., 1999) e estimou um aumento de 5 °C na temperatura, que era o resultado de uma duplicação na concentração de dióxido de carbono na atmosfera terrestre. (RODHE et. al., 1997; FENGER, 2009).

Enfim, as atividades antrópicas têm causado interferências nos sistemas naturais (IPCC, 2004) e, de acordo com Eklund e Lacosse (1998), dentre os gases responsáveis pelo aquecimento global do planeta destaca-se o metano.

Este gás é o de maior importância depois do dióxido de carbono, (IPCC, 2001). Suas principais fontes antropogênicas ou naturais são: as práticas de manejo agrícolas (GRAUPE et al., 2007; COSTA et al., 2008), pântanos (ALVALÁ, 1995; MARANI, 2007), animais ruminantes (SHARPE et al., 2001) e tratamento de resíduos (ALVES &

VIEIRA, 1998); Observa-se um aumento nas taxas de emissão de metano desde o período pré-industrial até 2005 (IPCC, 2007), sendo que ele pode permanecer por um período de tempo muito longo na atmosfera terrestre antes de serem removidos (SEINFELD & PANDIS, 1998).

3.2 Metano

3.2.1. Fontes e sumidouros de metano

A contribuição que o sistema hidrográfico pode apresentar devido ao acúmulo de matéria orgânica e sua degradação nos trechos de baixa vazão de rios e áreas inundadas no país são descritas por Melack et. al. (2004) e Marani (2007) como emissões naturais de metano da ordem de 2 Tg/ano

Segundo Bousquet et. al.(2006) e Fiore et. al.(2006) a tendência da concentração de metano na atmosfera é determinada pelo balanço entre suas fontes e sumidouros, responsáveis pela sua razão de crescimento. (BOHRZ, 2010). Sejam naturais ou de origem antrópica, o metano tem uma vasta diversidade de fontes que dependem de fatores como a demanda de energia, a produção de alimentos, as práticas agrícolas, uso de terras, as temperaturas e precipitações, dentre outras (WUEBBLES et al., 1999).

Destacam-se entre as fontes de origem antrópica as relacionadas às atividades agropecuárias como o cultivo de arroz o tratamento e disposição de resíduos, a gases liberados por ruminantes, a extração de combustíveis fósseis (IPCC, 2007), até mesmo contribuições de emissões geológicas (ETIOPE, 2004 e 2009). Já as emissões por fontes naturais são provenientes das colônias de cupins, os oceanos e os hidratos de carbono (VIEIRA et. al., 2008); de áreas alagadas, principal fonte de emissão de gás metano; o fogo e as vegetações (IPCC, 2007).

Visto que existem tantas fontes emissoras, poderia se imaginar em um mesmo potencial de sumidouros, porém a realidade não é essa e existem pouquíssimos

mecanismos de remoção de metano se comparados à vasta quantidade de fontes (BOHRZ, 2010).

O principal sumidouro de metano troposférico é a reação deste com o radical hidroxila (OH^\cdot), apresentado pela Equação 1 (PEARMAN & FRASER, 1988; CHAMEIDES, 1983; CRUTZEN, 1991; LELIEVELD et. al., 1998), o qual possui um curto tempo de vida, aproximadamente 1s, pois possui uma reatividade relativamente alta. Este radical é o responsável pela remoção de cerca de 500 Tg CH_4 /ano (WUEBBLES & HAYHOE, 2002), o que correspondente à cerca 90% de toda a remoção de metano (IPCC, 1996; FLETCHER et. al., 2004).



A quantidade do radical OH^\cdot concentrado na atmosfera terrestre não só é afetado pela emissão direta do monóxido de carbono, mas também pelos produtos provenientes de sua oxidação, em especial do metano (PEARMAN & FRASER, 1988).

Estudos apontam que o aumento na concentração de monóxido de carbono pode ser uma das possíveis causas da redução do radical OH^\cdot presente na atmosfera, uma vez que oxida na presença do mesmo, causando assim o aumento na concentração de metano atmosférico (STAUFFER et. al., 1985).

3.3 A produção de energia e a produção de metano

O Brasil posiciona-se como o primeiro país em utilização de recursos hídricos no mundo, porém não é o primeiro em geração de energia, pois aproveita apenas 25% de seu potencial hidrelétrico (SILVA, 2007).

Schaeffer (2008) afirma que no Brasil a geração de energia elétrica tem crescido a uma taxa média anual de 4,2% ao longo dos últimos 25 anos sendo então responsável por mais de 80% do total de hidroeletricidade gerada no país.

O histórico dos projetos de hidrelétricas demonstra que na época em que foram construídos não havia uma preocupação com os impactos, tanto ambientais quanto sociais que causariam. Não havia neste período uma prévia discussão referente às tecnologias de geração de energia elétrica, nem mesmo dos tamanhos e formatos das áreas alagadas criadas pelas barragens (SCHAEFFER, 2008).

Muitos afirmam que a utilização de hidrelétricas é um processo de geração de energia mais limpo, porém há algumas divergências quanto a essa afirmação. Mayer et. al. (2007) relatam que apesar de serem apontadas como fonte limpa de energia, as usinas hidrelétricas não estão livres dos impactos ambientais que a emissão de gases de efeito estufa provocam e assim a relação que é feita entre impactos e benefícios varia de represa para represa, pois vai depender fatores como a profundidade, localização geográfica, sistema de rios que agrega, vazão, estado da vegetação no enchimento e tempo de existência da represa.

No Brasil estão em funcionamento cerca de quatrocentas e cinquenta usinas hidrelétricas, o que corresponde a mais de cinquenta por cento da geração total de energia elétrica do país e várias delas com capacidade acima de um bilhão de watts (DACHERY et. al., 2010).

As características favoráveis do relevo brasileiro somadas ao grande potencial hídrico que o país possui, possibilitam o uso de usinas hidrelétricas, então por apresentar tais facilidades o Brasil utiliza prioritariamente este tipo de energia, o que causa uma alta formação de metano, gás de efeito estufa responsável pelo grande impacto no processo do aquecimento global (ELETROBRÁS, 2000).

São apontadas duas situações distintas em que os reservatórios podem contribuir para o aumento das emissões dos gases de efeito estufa. A primeira delas deve-se ao aumento no uso e ocupação da área entorno do reservatório o que causa áreas de mudança do uso da terra (VALENÇA; ROSA, 1993). Já a segunda tem influência direta e acontece no interior do reservatório a qual provoca também emissão dos GEE particularmente dos gases CO₂ e CH₄ (NOVO; TUNDISI, 1994; DUCHEMIN et. al., 1995). Lima (2002), porém, afirma que com o tempo a emissão de metano tende a diminuir devido ao consumo do material orgânico que está inundado no reservatório.

Contudo destaca-se que a criação de aves e animais, descarga de resíduos e as plantas aquáticas no reservatório levam a emissão de metano (BRAZ, 2011). Há também a situação em que quando não se faz o corte da vegetação presente na área que será alagada, a inundação da mesma faz com que a matéria orgânica proveniente destas plantas no interior do reservatório entrem em decomposição, que através da degradação anaeróbia da matéria orgânica também provoca a liberação do gás metano (FEARNSIDE, 2001; LIMA, 2005).

Os primeiros anos de um reservatório são marcados por uma drástica alteração do ecossistema, onde são definidos novos filtros de adaptação biogeoquímica e ocorre uma seleção da biota existente anterior ao enchimento (TUNDISI, 1986 apud BRAZ, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são descritas a área de estudo, os procedimentos de coletas bem como os testes realizados para determinar se as seringas utilizadas nas coletas podem ser reutilizadas ou não. Este estudo é de suma importância uma vez que qualquer tipo de contaminação pode comprometer os dados obtidos.

4.1 Técnicas de amostragem

As seringas de polipropileno podem ser utilizadas não só para a coleta, mas também para a armazenagem dos gases por um período relativamente longo de tempo (COSTA et. al., 2006; GRAUPE et. al., 2007). Certos materiais podem ser permeáveis ao gás estocado, por isso a capacidade de adsorção dos gases pelo material ao longo do tempo de uso com as seringas foi investigada, a fim de verificar a capacidade de reutilizá-las.

Todas as seringas, novas e usadas, foram limpas com gás inerte, no caso deste experimento utilizou-se o nitrogênio ultrapuro (pureza $\geq 99,999\%$), e foram

ambientadas três vezes para eliminação de qualquer gás traço que pudesse interferir na análise das amostras.



Figura 1: Seringas ambientadas e utilizadas nos ensaios.

Fonte: Luara Moreira 2012

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do CCST/INPE, onde doze seringas novas e doze seringas com dois anos de uso aproximadamente, foram preenchidas com o mesmo gás padrão, correspondente a concentração de $1804 \pm 2,17\%$ nanomol.mol^{-1} de CH_4 (Figuras 1 e 2).



Figura 2: mecanismo de preenchimento das seringas com gás padrão

Fonte: Moreira, 2012



Figura 3: Cromatógrafo utilizado para análise dos gases

Fonte: Moreira, 2012

Posteriormente as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (Figura 3). O teste foi realizado para sete dias diferentes e com intervalos de um dia entre as análises (0, 1, 3, 4, e 7), sendo que para cada dia foi utilizada repetição em duplicata, totalizando vinte e quatro amostras, das quais doze estavam acondicionadas em seringas novas, com primeiro uso, e doze em seringas já empregadas em trabalhos anteriores. O volume de injeção utilizado para cada amostra padrão foi volume total das seringas (60 ml) sendo que para cada seringa obtivemos três injeções cada um com 20 ml.

4.2 Determinação das concentrações.

As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa. Cromatografia é um método físico-químico de separação, fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases, a fase móvel e a fase estacionária. A fase móvel é dividida em três tipos a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida e a cromatografia supercrítica. (DEGANI et. al., 1998)

No caso de análise de metano usa-se a cromatografia gasosa, pois esta possui uma grande capacidade de precisão, sensibilidade e linearidade, sendo eficaz na determinação de gases-traço. (ALVALÁ, 1995). É uma técnica utilizada para separação de chamados compostos volatilizáveis, que são compostos que possuem pressão de vapor razoável a temperatura de separação (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

Um cromatógrafo para este fim é composto principalmente pelo injetor, responsável pela entrada do gás no cromatógrafo; a coluna cromatográfica, que tem como papel a separação dos constituintes da amostra a ser analisada; o forno de colunas, local onde a coluna é aquecida e mantida a uma temperatura constante; o detector e o integrador, principal responsável pela detecção e determinação dos picos dos constituintes de interesse (BRAZ, 2011). Os componentes descritos são ilustrados na figura 4.

O fato de existirem nas fases móveis estacionárias uma grande variedade de combinações torna a cromatografia uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação

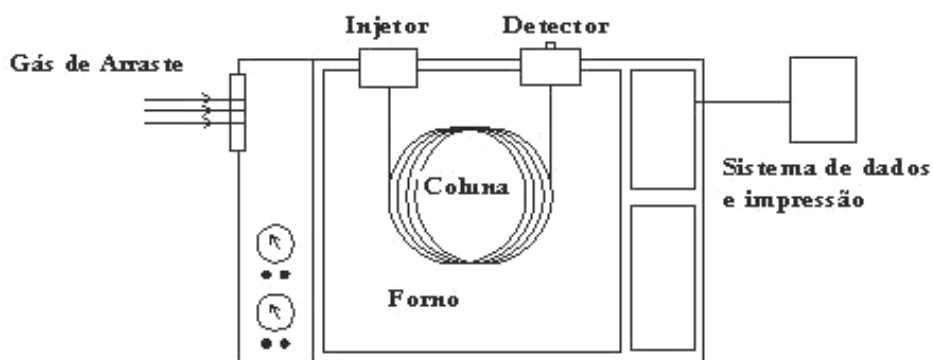


Figura 4: Componentes básicos de um cromatógrafo a gás

Fonte: Adaptada de Ciola (1985).

4.3 Validação dos dados

A metodologia foi validada por meio da comparação entre as seringas teste com injeções realizadas diretamente do cilindro de gás padrão.

Foram calculados médias, desvio padrão amostral e porcentagem de erros de concentrações para cada dia de análise e feito uma comparação entre as seringas novas e usadas com a referência da análise do gás padrão medido diretamente do cilindro.

Posteriormente para melhor análise dos resultados foi feito o teste t de Student. Para este teste adotamos o valor de α igual a 5%.

5. RESULTADOS

Neste item serão apresentados os resultados que verificaram a possibilidade de reutilização das seringas através da investigação da capacidade de adsorção dos gases pelo polipropileno ao longo do tempo. Estão expressos individualmente para cada uma das etapas do processo de análise.

5.1 Medição do cilindro de gás padrão

Foi realizada a medição diretamente do cilindro de gás padrão para que fosse obtida uma referência de comparação aos resultados obtidos nas amostras das seringas.

Com esta medição obtivemos o resultado de 1779,1 ppb de CH₄ medido diretamente do cilindro. Considerando erro de 0,01 %.

5.2 Medição da concentração das amostras.

A partir das medidas realizadas para intervalos de dias diferentes obtivemos o resultado apresentado na tabela 1. A partir destes valores foi determinada a média, o desvio padrão e o desvio padrão médio cada dia como nos mostra a tabela 2.

Dia	Ref.	Nova	Usada
0	1779,2	1784,6	1779,9
0	1779,2	1797,7	1819,3
1	1779,2	1750,2	1755,6
1	1779,2	1805,5	1760,0
1	1779,2	1789,3	1774,5
3	1779,2	1748,9	1827,4
3	1779,2	1733,6	1733,6
4	1779,2	1801,4	1798,2
4	1779,2	1815,6	1815,6
4	1779,2	1800,4	1808,9
7	1779,2	1786,7	1778,1
7	1779,2	1788,9	1793,2

Tabela 1: Concentração das seringas analisadas.

REF	Dia	Nova			Usada		
		Média	STD	STD %	Média	STD	STD %
1779,2	0	1791,1	9	0,5	1799,6	28	1,5
1779,2	1	1781,6	28	1,6	1763,4	10	0,6
1779,2	3	1741,3	11	0,6	1780,5	66	3,7
1779,2	4	1805,8	9	0,5	1807,6	9	0,5
1779,2	7	1787,8	2	0,1	1785,7	11	0,6
Média				0,7			1,4

Tabela 2: Média, desvio padrão amostral e desvio padrão médio, médios para cada dia.

A análise da tabela 2 nos mostra que o uso de seringas novas proporcionou uma menor variação na concentração do metano em relação ao volume injetado diretamente do cilindro padrão, sendo seu desvio padrão percentual médio no intervalo de estocagem avaliado igual a 0,7%. Para as seringas “usadas”, este valor correspondeu a 1,4%. As curvas de concentração apresentaram comportamento semelhante, estando

suas diferenças associadas aos possíveis erros de amostragem e injeção do gás padrão e das amostras.

5.3 Teste t de Student

Devido ao fato de o resultado dos desvios padrões médio entre as amostras serem o dobro um do outro, o Teste t de Student foi crucial para determinar se há ou não relevância nestes dados e se as seringas podem ou não serem reaproveitadas.

O Teste t apontou que como o valor de p foi maior que o nível de significância, então não se pode rejeitar a hipótese nula, que neste caso era de que não há significância na diferença de concentração das seringas novas e usadas. O nível de significância neste teste adotado foi o de 5%. Podemos assim concluir que não há diferença significativa entre as duas médias. Como mostra a tabela 4.

TESTE T - PAREADO (REF_nova)		TESTE T - PAREADO (REF_usada)	
<i>DADOS DO PROCESSO</i>			
Informação	Valor	Informação	Valor
T	-0,22	T	-1,07
Graus de Liberdade	4,00	Graus de Liberdade	4,00
P-valor	0,84	P-valor	0,35
Média das Diferenças	-2,37	Média das Diferenças	-8,20
Desvio Padrão das diferenças	24,20	Desvio Padrão das diferenças	17,21
Hipótese Alternativa: Diferente de	0,00	Hipótese Alternativa: Diferente de	0,00
Intervalo de Confiança	0,95	Intervalo de Confiança	0,95
Limite Inferior	-32,43	Limite Inferior	-29,56
Limite Superior	27,68	Limite Superior	13,16

Tabela 4: Teste t de Student.

Os resultados do ensaio indicam que é possível a reutilização das seringas de polipropileno para a coleta e armazenagem de metano, visto que as seringas usadas apresentaram uma menor variação de concentração ao longo dos 7 dias de armazenagem, independente de serem novas ou já utilizadas anteriormente, embora as novas apresentassem um menor desvio específico.

CONCLUSÃO

Os resultados do ensaio indicam que é possível a reutilização das seringas de polipropileno para a coleta e armazenagem para análise de metano, visto que as seringas usadas apresentaram uma variação de concentração não significativa ao longo de sete dias. Porém, há necessidade de novos testes que comprovem estes resultados para maiores tempos de armazenamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVALÁ, P.C. **Observações do metano atmosférico no Brasil**. 1995. 126 p. (INPE-5969-TDI/573). Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos. 1995.

ALVES, J. W. S.; VIEIRA, S. M. M. **Inventário nacional de emissões de metano pelo manejo de resíduos**. São Paulo: CETESB, 1998, 98p.

AQUINO NETO, F.R.; NUNES, D.S.E.S. **Cromatografia - princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 188p. ISBN 85-7193-086-4.

BAIRD, C. **Química ambiental**, 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. cap. 4, 622p.

BOUSQUET, P.; CIAIS, P.; MILLER, J.B.; DLUGOKENCKY, E.J.; PRIGENT, C.; HAUGLUSTAINE, D.A.; VAN DER WERF, G.R.; PEYLIN, P.; BRUNKE, E.G.; CAROUGE, C.; LANGENFELDS, R.L.; LATHIERE, J.; PAPA, F.; RAMONET, M.; SCHMIDT, M.; STEELE, L.P.; TYLER, S.C.; WHITE, J. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. **Nature**, v. 443, p. 439-443, 28 Set. 2006.

CARDOSO, F. **Efeito estufa: porque a Terra morre de calor**. Editora Terceiro Nome; Mostarda Editora, 1º Ed, p. 94, 2006.

CHAMEIDES, W. L. Increasing atmospheric methane. **Nature**, v. 301, p. 568, 17 feb. 1983.

CIOLA, R., **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1985.

COSTA, F. S.; BAYER, C.; DE LIMA, M. A.; FRIGHETTO, R. T. S.; MACEDO, V. R. M.; MARCOLIN, E. Variação diária da emissão de metano em solo cultivado com arroz irrigado no Sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 7, p. 2049-2053, 2008.

COSTA, F. S.; GOMES, J.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Métodos para avaliação das emissões de gases do efeito estufa no sistema solo-atmosfera. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 693-700, 2006.

CRUTZEN, P. J. Methane's sinks and sources. **Nature**, v. 350, p. 380-381, 4 apr. 1991.

DACHERY, J. M.; SEVERGNINI, K; BAR6.BISAN, A.O. Energia hidrelétrica: principal fonte energética do país e a UHE Foz do Chapecó. Unoesc & Ciência – ACET, Joaçaba, v.1, n.1, p.31-38, 2010.

DEGANI, A. L. G. ; CASS, Q. B. ; VIEIRA, P. C. . Cromatografia: Um breve ensaio. Química Nova na Escola, v. 7, p. 21-25, 1998.

EKLUND, B.; LACOSSE, J. Field measurement of greenhouse gas emission rates and development of emission factor for wastewater treatment. **Environmental Protection Agency**, Research and Development, United States, Jan. 1998.

ELETROBRÁS. **Emissão de dióxido de carbono e de metano pelos reservatórios hidrelétricos brasileiros. Relatório final.** Rio de Janeiro, 2000, 95p.

ETIOPE, G. New directions: GEM – Geologic Emissions of Methane, the missing source in the atmospheric methane budget. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 3099-3100, 2004.

_____. Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1430-1443, 2009.

FEARNSIDE, P. M. Environmental impacts of Brazil's Tucuruí Dam: Unlearned lessons for hydroelectric development in Amazonia. **Environmental Management**, New York, v.27, n.3, 2001, p.377-396.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 years – from local to global. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 13-22, 2009.

FIORE, A. M.; HOROWITZ, L. W.; DLUGOKENCKY, E. J.; WEST, J. J. Impact of meteorology and emissions on methane trends, 1990-2004. **Geophysical Research Letters**, v. 33, L12809, 2006.

FLETCHER, S. E. M.; TANS, P. P.; BRUHWILER, L. M.; MILLER, J. B.; HEIMANN, M. CH₄ sources estimated from atmospheric observations of CH₄ and its C-13/C-12 isotopic ratios: 1. Inverse modeling of source processes. **Global Biogeochemical Cycles**, v.18, GB002223, 2004.

GRAUPE, F. A.; DA SILVA, L. S.; BAYER, C.; BUNDI, A. C.; DE LIMA, M. A.; POCOJESKI, E. Efluxo de metano (CH₄) em dois solos do RS sob cultivo de arroz irrigado por alagamento. In: XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2007, Gramado. **Anais**. Porto Alegre: SBCS/Núcleo Regional Sul, 2007. p. 1-4.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate change 2001: the scientific basis**. United Kingdom, 2001. Disponível em: <http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/>. Acesso em: 11 fev. 2009.

_____. **The Intergovernmental Panel on Climate Change:** introduction. Switzerland, 2004. Disponível em: <http://www.clima.md/files/1_Cadrul_International/2_Documente/8_IPCC/Eng/IPCC_Introduction.pdf>. Acesso em: 21 de mar. 2009.

_____. **Climate Change 2007:** the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC. United Kingdom, 2007. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>>. Acesso em: 25 mar. 2009.

IPCC Climate Change 2001: The scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Cambridge University Press**, 881 pp.

LELIEVELD, J.; CRUTZEN, P. J.; DENTENER, F. J. Changing concentrations, lifetime, and climate forcing of atmospheric methane. **Tellus**, 50B, p. 128-150, 1998.

LIMA, I.B.T. **Emissão de metano por reservatórios hidrelétricos amazônicos através de leis de potência.** Tese de Doutorado, Piracicaba, 2002.

MARANI, L. **Estudo da emissão de metano no Pantanal Sul Matogrossense.** 2007. 108p. Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. *Orientador:* Plínio Carlos Alvalá.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; CASTELLANELLI, C. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. In: A energia que move a produção: um diálogo sobre integração, projeto e sustentabilidade, 2007, Foz do Iguaçu. **Anais do XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2007, 10p.

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 Biol.**, v.10, p. 530-544, 2004.

NOVO, E.M.L.M.; TUNDISI, J.G. Contribution of remote sensing techniques to the assessment of methane emission from large tropical reservoirs. **Remote Sensing Reviews**, v. 10, p.143-153, 1994.

PEARMAN, G. I.; FRASER, P. J. Sources of increased methane. **Nature**, v. 332, p. 489-490, 7 apr. 1988.

RENNENBERG, H.; WASSMANN, R.; PAPEN, H.; SEILER, W. Role of methane and nitrous oxide in climate change. In: Peng, S.; Ingram, K. T.; Neue, H. -U.; Ziska, L. H. (Eds.). **Climate Change and Rice**. Philippines: International Rice Research Institute, 1995. p. 60-68.

RODHE, H.; CHARLSON, R.; CRAWFORD, E. Svante Arrhenius and the greenhouse effect. **Ambio**, v. 26, n. 1, p. 1, 1997. Disponível em: <<http://www.jstor.org/pss/4314542>>. Acesso em: 25 mar. 2009.

SCHAEFFER, R. **O Futuro da Energia Elétrica no Brasil**. 2008. Disponível em: <Erro! A referência de hiperlink não é válida.>. Acesso em: 2 set. 2009.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. United States of America: John Wiley & Sons, 1998. p. 1-78; p. 1075- 1109.

SHARPE, R. R.; HARPER, L. A.; SIMMONS, J. D. Methane emissions from swine houses in North Carolina. **Chemosphere – Global Change Science**, v. 3, p. 1-6, 2001.

SILVA, G. D. **O impacto da compensação financeira pela utilização de recursos hídricos no desenvolvimento de municípios, o caso do reservatório da Usina Hidroelétrica Três Marias**. 2007. 146p. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade de Brasília. *Orientadora*: Ercília Torres Steinke.

STAUFFER, B.; FISCHER, G.; NEFTEL, A.; OESCHGER, H. Increase of Atmospheric methane recorded in Antarctic ice core. **Science**, v. 229, p-1185-1188, 27 set 1985.

TUNDISI, J. G., 1986, Ambiente, represas e barragens. *Ciência Hoje*, 5(27): 48-54.

VALENÇA, W.; ROSA, L. P. Impactos socioeconômicos da hidroelétrica de Tucuruí. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 6, Rio de Janeiro, 1993. **Anais**. Rio de Janeiro, 1993. V.1,p.83-88.

VIEIRA, C. F. A.; DE LIMA, L. C.; COUTINHO, M. M.; CAVALCANTE, F. S. A. Efeitos climáticos do metano na atmosfera. **Rev. Tecnol. Fortaleza**, v. 29, n. 1, p. 72-83, jun. 2008.

WUEBBLES, D.J.; HAYLOE, K. Atmospheric methane and global change. **Earth-Science Reviews**, v.57, p. 177-210, 2002.

WUEBBLES, D. J.; JAIN, A.; EDMONDS, J.; HARVEY, D.; HAYHOE, K. Global change:state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 57-86, 1999.