

EMISSIONES DE GASES DE EFEITO ESTUFA E COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA  
ORGÂNICA EM UMA LAGOA COSTEIRA, URBANA NO RIO DE JANEIRO,  
BRASIL

Alessandra da Fonseca Viana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de  
Pós-graduação em Planejamento Energético,  
COPPE, da Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do título de Doutor em Planejamento  
Energético.

Orientador: Marco Aurélio dos Santos

Rio de Janeiro

Junho de 2019

EMISSIONES DE GASES DE EFEITO ESTUFA E COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA  
ORGÂNICA EM UMA LAGOA COSTEIRA, URBANA NO RIO DE JANEIRO,  
BRASIL

Alessandra da Fonseca Viana

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM PLANEJAMENTO ENERGÉTICO.

Examinada por:

---

Prof. Marco Aurélio dos Santos, Ph.D.

---

Prof. Marcos Aurélio Vasconcelos de Freitas, Ph.D.

---

Prof. Luiz Pinguelli Rosa, Ph.D.

---

Prof. Marcelo Bernardes, Ph.D.

---

Prof. Donato Seiji Abe, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2019

Viana, Alessandra da Fonseca

Emissões de gases de efeito estufa e composição da matéria orgânica em uma lagoa costeira, urbana no Rio de Janeiro, Brasil/ Alessandra da Fonseca Viana. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVIII, 114 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Marco Aurélio dos Santos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 100-114.

1. Metano 2. Dióxido de carbono. 3. Biomarcadores Lipídicos. I. Santos, Marco Aurélio dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Planejamento Energético. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Lucia e Nilo, que foram essenciais  
em todos os momentos e estiveram  
sempre ao meu lado!

## AGRADECIMENTOS

Sou muito grata a todas as pessoas que passaram pelo meu caminho nesses anos e de alguma maneira me ajudaram na realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Marco Aurélio por me permitir realizar este projeto e por toda ajuda.

Ao Prof. Marcelo Bernardes por me ajudar na realização das análises orgânicas e pelo apoio nas revisões dos artigos.

Ao Marcelo Amorim pela ajuda nos trabalhos de campo e por todas as ideias que enriquecerem meu trabalho.

A colônia de Pescadores da Lagoa Rodrigo de Freitas, principalmente ao Cláudio, Alexandre e Pedro (*in memorian*) pela ajuda nas coletas.

Ao Ayr pela ajuda nas análises cromatográficas

A Thalita pelas análises cromatográficas e ajudas no campo.

Ao Rafael pela ajuda no campo e pelo apoio no início deste trabalho.

Ao Prof. Marcos Gallo do Programa de Engenharia Oceânica da COPPE/UFRJ por me permitir realizar as análises de granulometria e matéria orgânica e empréstimo de material nas coletas.

A Prof. Sandra Azevedo do Instituto de Biofísica, UFRJ pelo empréstimo da sonda nas coletas e pelas análises realizadas no seu laboratório.

Ao Chicão e Prof. Helena Lavrado do Instituto de Biologia, UFRJ pelo empréstimo da draga.

Aos amigos do PPE, a Paula e Sara pela amizade durante esses anos de doutorado e pela força nos momentos de desespero, ainda vamos comemorar muito! Ao Leandro, pelo apoio nesses anos e pelos mergulhos.

As meninas do LDSC, Sara e Gabi, pela ajuda nas análises de granulometria e matéria orgânica.

A Sabrina, minha amiga desde o mestrado e que me ajudou em todos esses anos de doutorado, obrigada pela ajuda com o Matlab, pelos almoços, conversas e principalmente por ter me apoiado em muitos momentos.

A minha família, minha avó Lêda, meu irmão Augusto, minha sobrinha Alice e principalmente meus pais Lucia e Nilo, que me deram muita força e apoio em todos os momentos desses anos para que eu nunca desistisse. Sem vocês eu não teria conseguido.

Ao Rodrigo, meu namorado, pelas revisões dos textos, pela ajuda na tradução dos artigos, pela paciência, por me incentivar e principalmente por estar sempre ao meu lado.

A todos do PPE, Professores, Sandrinha, Paulo, Queila obrigada pelas ajudas nos momentos de desespero.

E a todos que participaram da minha trajetória desde o início da graduação, muito obrigado aos amigos da Biologia, mestrado, e principalmente aos amigos do LBTP que me ensinaram a fazer pesquisa e foram muito importantes para que eu conseguisse chegar até aqui!

Muito Obrigada!!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

EMISSIONES DE GASES DE EFEITO ESTUFA E COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UMA LAGOA COSTEIRA, URBANA NO RIO DE JANEIRO, BRASIL.

Alessandra da Fonseca Viana

Junho/2019

Orientador: Marco Aurélio dos Santos

Programa: Planejamento Energético

As concentrações atuais de gases de efeito estufa na atmosfera atingiram níveis alarmantes, sendo que em maio de 2019, as concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> atingiram valores de 410,6±0,1 ppm e 1866,1 ppb, respectivamente. Portanto, o objetivo deste estudo é entender a dinâmica dos gases de efeito estufa em uma lagoa costeira, urbana e avaliar a origem da matéria orgânica que chega nesse ecossistema. As coletas ocorreram na Lagoa Rodrigo de Freitas, em quatro períodos de 2016 e encontraram um fluxo difusivo médio de -1.466,8 mg CO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, 113,7 mg CH<sub>4</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> e 1,97 mg N<sub>2</sub>O.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. Em relação ao fluxo ebulitivo, os valores médios foram 5,01 mg CO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> e 58,28 mg CH<sub>4</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. As concentrações de *n*-alcanos variaram entre 2,43 e 25,82 µg.g<sup>-1</sup>, sendo que o C29 foi composto predominante, indicando fonte terrestre, mas também com importante fonte de derivados do petróleo. A concentração total de esteróis variou de 2,76 a 56,01 µg.g<sup>-1</sup>, enquanto o β-sitosterol foi o composto mais abundante e o coprostanol foi mais relevante em alguns pontos. Concluímos que a região foi considerada um sumidouro de dióxido de carbono e fonte de metano e óxido nitroso. A matéria orgânica, principalmente originária de plantas terrestres, derivados de petróleo e de esgoto doméstico que chega à Lagoa Rodrigo de Freitas pelo desague dos rios e galerias pluviais é a principal fonte de eutrofização, produzindo altas concentrações de gases em seus sedimentos e gerando emissões para a atmosfera.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

GREENHOUSE GASSES EMISSION AND ORGANIC MATTER COMPOSITION  
IN AN URBAN, COASTAL LAGOON AT RIO DE JANEIRO, BRAZIL

Alessandra da Fonseca Viana

June/2019

Advisor: Marco Aurélio dos Santos

Department: Energy Planning

Present greenhouse gas concentrations in the atmosphere have reached alarming levels and in 2019, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations have reached 410,6±0,1 ppm and 1866,1 ppb, respectively. Therefore, the objective of this study is to understand the dynamic of the greenhouse gases in an urban, coastal lagoon and to evaluate the origin of organic matter. The collections took place in Rodrigo de Freitas Lagoon, in four periods in 2016 and found a mean diffusive flux of -1,466.8 mgCO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, 113.7 mg.CH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> and 1.97 mgN<sub>2</sub>O.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. In relation to bubbling fluxes, the mean values were 5.01 mgCO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> and 58.28 mgCH<sub>4</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. The concentrations of *n*-alkanes varied between 2.43 and 25.82 µg.g<sup>-1</sup> and C29 was predominant compound in most sites, Indicating the importance terrestrial compounds, but also with important petrogenic source. The total concentration of sterols ranged from 2.76 to 56.01 µg.g<sup>-1</sup>, while β-sitosterol was the most abundant compound, indicating the importance of phytosteroids and coprostanol was the most relevant compound at the sites under influence of domestic effluents. We conclude that, during the analyzed period, the region is a sink of carbon dioxide and a source of methane and nitrous oxide. The organic matter mainly originated from terrestrial plants, petroleum derivatives and domestic sewage, that reaches the lagoon by the rivers and irregular galleries is source of eutrophication producing high concentrations of gases in its sediments and generating emissions to the atmosphere.



## SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Gases de Efeito Estufa e as mudanças climáticas.....	1
1.2. O Ciclo do Carbono.....	3
1.2.1. Metanogênese.....	5
1.2.2. O Carbono nos ambientes aquáticos.....	6
1.3. O Ciclo do Nitrogênio.....	8
1.4. Os Ciclos de carbono e nitrogênio interligados.....	10
1.5. Lagoas Costeiras e sua importância.....	11
1.6. Biomarcadores Lipídicos.....	14
1.6.1. Hidrocarbonetos.....	14
1.6.2. Esteróis.....	16
1.7. Fluxo de gases.....	18
<b>2. Área de Estudo.....</b>	<b>20</b>
2.1. Histórico da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	20
2.2. Características Gerais.....	21
2.3. Estudos recentes realizados na Lagoa Rodrigo de Freitas.....	27
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>30</b>
3.1. Objetivo Geral.....	30
3.2. Objetivos Específicos.....	30
<b>4. Materiais e Métodos.....</b>	<b>31</b>
4.1. Coleta e análise de água e sedimento.....	32
4.2. Coleta e análise de Gases.....	34
4.3. Análise de lipídios.....	41
4.4. Análises Estatísticas.....	43
<b>5. Resultados.....</b>	<b>44</b>
5.1. Parâmetros ambientais.....	44
5.2. Distribuição de <i>n</i> -alcanos e esteróis.....	51

5.3. Fluxo Difusivo.....	56
5.4. Fluxo Ebulitivo.....	60
5.5. Concentrações de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> na água do sedimento, água de fundo e água superficial.....	64
5.6. Análises estatísticas.....	68
<b>6. Discussão.....</b>	<b>77</b>
6.1. Fluxos e Concentrações de gases.....	77
6.2. <i>N</i> -alcanos e esteróis.....	84
6.3. Relação dos fluxos e concentrações de <i>n</i> -alcanos e esteróis com os parâmetros ambientais.....	93
<b>7. Conclusões.....</b>	<b>98</b>
<b>8. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: O ciclo do carbono. Fonte: TORTORA <i>et al.</i> (2012).....	4
Figura 2: O ciclo do carbono, identificando a metagênese. Fonte: MADIGAN <i>et al.</i> (2016).....	5
Figura 3: O ciclo de nitrogênio. Fonte: TORTORA <i>et al.</i> (2012).....	8
Figura 4: O ciclo do nitrogênio. Fonte: MADIGAN <i>et al.</i> (2016).....	9
Figura 5: Os ciclos do carbono e do nitrogênio interligados. Fonte: MADIGAN <i>et al.</i> (2016).....	10
Figura 6: Formas de entrada de e emissão de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> em um ecossistema aquático. Fonte: Ciência Hoje (2011).....	18
Figura 7: Mapa da Lagoa Rodrigo de Freitas, com os pontos de coleta (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14), os pontos extras de coleta na estação chuvosa (15, 16 e 17), os rios que deságuam na Lagoa (MAC: Rio Macacos, CAB: Rio Cabeças e RAI: Rio Rainha) e as comportas que participam do sistemas hídrico (GG: General Garzon, VA: Visconde de Albuquerque e JA: Jardim de Alah), de acordo com as cinco regiões delimitadas: Fonte da Saudade, Central, Cantagalo, Jardim de Alah e General Garzon. Adaptado de Oliveira (2013).....	22
Figura 8: Bacia Hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas. Fonte: PEREIRA <i>apud</i> SMAC (2012).....	25
Figura 9: Lancha cedida pela Colônia de Pescadores da Lagoa Rodrigo de Freitas para realização das coletas.....	31

Figura 10: Amostradores utilizados nas coletas na Lagoa Rodrigo de Freitas (a) draga tipo Van-Veen e (b) amostrador tipo Van Dorn utilizados nas coletas, na Lagoa Rodrigo de Freitas.....	33
Figura 11: (a) Câmara utilizada para quantificação dos gases pelo método difusivo, (b) alíquota de gás sendo transferida da seringa para a ampola gasométrica e (c) as ampolas gasométricas antes e depois da inserção da alíquota de gás.....	37
Figura 12: (a) Funis invertidos utilizados para captura dos gases na metodologia ebulitiva e (b e c) funis na água com os fracos de coleta.....	39
Figura 13: Imagem do laboratório onde foram realizadas as análises cromatográficas e do cromatógrafo utilizado.....	40
Figura 14: Dados de precipitação (mm - em barras) e temperatura (°C - em linha) na cidade do Rio de Janeiro em 2016, com as setas indicando os meses de coletas. Fonte: INMET (2017).....	44
Figura 15: Perfil de oxigênio dissolvido (mg/l) de acordo com a profundidade (m), no mês de dezembro na Lagoa Rodrigo de Freitas.....	48
Figura 16: Perfil de temperatura (°C) de acordo com a profundidade (m), no mês de dezembro na Lagoa Rodrigo de Freitas.....	49
Figura 17: Perfil de salinidade (ppt) de acordo com a profundidade (m), no mês de dezembro na Lagoa Rodrigo de Freitas.....	50
Figura 18: Resultado da análise de cromatografia da amostra 9D, exemplificando a presença da Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR).....	52
Figura 19: Proporção de esteróis nos pontos de coleta na Lagoa Rodrigo de Freitas durante a estação seca (Abril) e chuvosa (Dezembro). Os símbolos no gráfico estão na mesma ordem que as legendas.....	54

Figura 20: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CH <sub>4</sub> nas quatro campanhas de coleta realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	58
Figura 21: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CO <sub>2</sub> nas quatro campanhas de coleta realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	58
Figura 22: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de N <sub>2</sub> O nas quatro campanhas de coleta realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	59
Figura 23: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CH <sub>4</sub> , de acordo com as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	59
Figura 24: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CO <sub>2</sub> , de acordo com as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	59
Figura 25: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de N <sub>2</sub> O, de acordo com as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	60
Figura 26: Fluxo ebulitivo de CH <sub>4</sub> nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	62
Figura 27: Fluxo ebulitivo de CO <sub>2</sub> nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	62
Figura 28: Fluxo ebulitivo de CH <sub>4</sub> , de acordo com as cinco regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	63
Figura 29: Fluxo ebulitivo de CO <sub>2</sub> , de acordo com as cinco regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	63
Figura 30: Box plot da concentração de metano na água superficial, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	65
Figura 31: Box plot da concentração de metano na água de fundo, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....	65

Figura 32: Box plot da concentração de metano na água do sedimento, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Os valores da água do sedimento foram processados em logaritmo natural das concentrações.....	66
Figura 33: Box plot da concentração de dióxido de carbono na água superficial, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. ....	66
Figura 34: Box plot da concentração de dióxido de carbono na água de fundo, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. ....	67
Figura 35: Box plot da concentração de dióxido de carbono na água do sedimento, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Os valores da água do sedimento foram processados em logaritmo natural das concentrações .....	67
Figura 36: Regressões lineares entre profundidade e o fluxo ebulitivo de CH <sub>4</sub> (a. $r^2=0,27$ ) e CO <sub>2</sub> (b. $r^2=0,28$ ) ; e entre a temperatura da água e o fluxo ebulitivo de CH <sub>4</sub> (c. $r^2=0,07$ ) e CO <sub>2</sub> (d. $r^2=0,12$ ).....	72
Figura 37: Regressões lineares entre o fluxo ebulitivo de CH <sub>4</sub> e %areia (a. $r^2=0,54$ ) e %lama (b. $r^2=0,29$ ); e entre o fluxo ebulitivo de CO <sub>2</sub> e %areia (c. $r^2=0,62$ ) e %lama (d. $r^2=0,31$ ).....	73
Figura 38: Análise de Componente Principais realizada entre as regiões da Lagoa Rodrigo de Freitas. CO <sub>2</sub> dif = fluxo difusivo de CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e = fluxo ebulitivo de CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> su = concentração de CO <sub>2</sub> na água de superfície, CO <sub>2</sub> bot = concentração de CO <sub>2</sub> na água de fundo e CO <sub>2</sub> s = concentração de CO <sub>2</sub> na água do sedimento. CH <sub>4</sub> dif = fluxo difusivo de CH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> e = fluxo ebulitivo de CH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> su = concentração de CH <sub>4</sub> na água de superfície, CH <sub>4</sub> bot = concentração de CH <sub>4</sub> na água de fundo e CH <sub>4</sub> s = concentração de CH <sub>4</sub> na água do sedimento.....	74

Figura 39: Análise de Componentes Principais realizada entre os parâmetros medidos nas estações de abril (A) e dezembro (D) na Lagoa Rodrigo de Freitas, de acordo com os pontos de coleta. Sal = salinidade, Mud = lama, Prof = profundidade, sand = areia, CO<sub>2</sub>s = CO<sub>2</sub> na água superficial, O<sub>2</sub>= oxigênio dissolvido, pH=pH, CO<sub>2</sub>e = CO<sub>2</sub> ebulitivo, CH<sub>4</sub>e = CH<sub>4</sub> ebulitivo, CH<sub>4</sub>f = CH<sub>4</sub> na água de fundo, T=temperatura, CH<sub>4</sub>= CH<sub>4</sub> na água do sedimento, CO<sub>2</sub>f = CO<sub>2</sub> na água de fundo, epi= epicoprostanol, cop=coprostanol, col=colesterol, est-ol= estigmastanol, sit-ol=sitostanol, Pr=Pristano, Ph=Phitano, C<sub>20</sub>=n-alcano C<sub>29</sub>, Te=total de esteróis, Ta= total de n-alcenos.....75

Figura 40: Relação entre o coprostanol e colestanol ( $5\beta/5\beta+5\alpha$ ) nas campanhas de Abril e Dezembro, na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.....90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Artigos científicos analisando a Lagoa Rodrigo de Freitas publicados nos últimos cinco anos (2014-2019).....	28
Tabela 2: Coordenadas e Profundidade dos pontos de Coleta na Lagoa Rodrigo de Freitas, sendo Região Fonte da Saudade (pontos 1, 2 e 17); Região Central (pontos 3, 7 e 12); Região Cantagalo (pontos 4, 6, 11 e 15), Região Jardim de Alah (pontos 5, 9, 10 e 16); Região General Garzon ( pontos 8, 13 e 14).....	32
Tabela 3: Dados de Nitrogênio amoniacal ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), Vento ( $\text{m/s}$ ), Temperatura do Ar ( $^{\circ}\text{C}$ ), Temperatura da Água ( $^{\circ}\text{C}$ ), pH, Salinidade, Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg/L}$ ), Sólidos Dissolvidos Totais (TDS-ppm) nas quatro coletas, na superfície e no fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	47
Tabela 4: Dados de matéria orgânica (%MO) e Granulometria (%Areia e %Lama) nos pontos analisados, em Abril e Dezembro.....	51
Tabela 5: Concentrações e principais características dos <i>n</i> -alcanos e esteróis encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas, durante as estações seca (Abril-A) e chuvosa (Dezembro-D).....	55
Tabela 6: Média e erro padrão dos valores do fluxo difusivo dos gases $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ e $\text{N}_2\text{O}$ , nas quatro coletas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Valores em $\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ .....	58



Tabela 7: Média e erro padrão dos valores do fluxo ebulitivo dos gases CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> , nas quatro coletas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Valores em mgm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> .....	61
Tabela 8: Média dos valores das concentrações de metano (CH <sub>4</sub> ) e dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) na água de superfície, fundo e do sedimento. Valores em µg.L <sup>-1</sup> .....	64
Tabela 9: Correlações entre os parâmetro medidos na Lagoa Rodrigo de Freitas, usando o método de deleção <i>pairwise</i> .....	70
Tabela 10: Razões estabelecidas entre os <i>n</i> -alcanos (RTA, Pr/Phy e IPC) e entre os esteróis (epi/cop e cop/col). TAR = C27+C29+C31/C15+C17+C19; Pr/Phy = Pristane/Phytane; CPI = <i>n</i> -alcanos pares/ <i>n</i> -alcanos ímpares; epi/cop= epicoprostanol/coprostanol; cop/col= coprostanol/coprostanol+colesterol, nas coleta de abril (A) e dezembro (D).....	85
Tabela 11: Esteróis agrupados, onde: Fito degradado =β-sitostanol+ estigmastanol; Fito esteróis = β-sitosterol + estigmasterol + campesterol; Fungos/Bactérias = ergosterol + colestanol; Plâncton = colesterol; Produtos degradados = colestanona + epicoprostanol; Esgoto = coprostanol, nas coletas de abril (A) e dezembro (D).....	88
Tabela 12: Comparação dos dados de coprostanol do presente trabalho com outros estudos.....	92

## LISTA DE ABREVIATURA

BSTFA: bis (trimethylsilyl) trifluoro-acetamida

Gt: gigatonelada

IPC: Índice de Preferência do Carbono

IPCC: *Intergovernmental Painel of Climate Change*

MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida

mg: miligrama

NOAA: *National Oceanic & Atmospheric Administration*

PCA: *Principal Component Analysis*

Pg: Pentagrama

ppm: partes por milhão

ppb: partes por bilhão

RTA: Razão Terrígeno Aquática

Tg: teragrama

μmol: micromol

μg: micrograma

WMO: *World Meteorological Organization*

## 1. Introdução

### 1.1 Gases de Efeito Estufa e as mudanças climáticas

A concentração de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono, metano e óxido nitroso vêm aumentando desde o século XVIII devido à intensa atividade humana, de acordo com fontes como o IPCC (*Intergovernmental Painel of Climate Change*). Como determinado pelo último boletim da WMO (*World Meteorological Organization*), em relação ao período pré-industrial, as concentrações de metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) teriam sofrido uma elevação de 256%, 144% e 121%, respectivamente em 2016 (WMO, 2018). Nesse mesmo ano, os valores registrados foram de 403,3±0,1 ppm de CO<sub>2</sub>, 1.853±2 ppb de CH<sub>4</sub> e 328,9±0,1 ppb de N<sub>2</sub>O na atmosfera (WMO, 2018). Adicionalmente, segundo os dados da *National Oceanic & Atmospheric Administration* (NOAA), em 2019 as concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> registraram uma elevação, chegando a níveis de 410,6 ppm e 1866,1 ppb, respectivamente (NOAA, 2019).

O metano é um gás que possui um potencial de aquecimento global (*Global Warming Potential – GWP*) 32 vezes maior que o CO<sub>2</sub> (ETMINAN *et al.*, 2016), considerando o valor de massa desse gás ou 34 considerando também a inclusão de feedbacks climáticos do carbono (IPCC, 2013), enquanto o óxido nitroso possui um potencial aproximadamente 300 vezes maior que o CO<sub>2</sub> (IPCC, 2013). Apenas considerando o metano e dióxido de carbono, esses gases são responsáveis por mais de 80% do aquecimento global (IPCC, 2013).

Esses níveis crescentes de gases de efeito estufa são os principais impulsionadores das mudanças no clima, como o aumento na temperatura atmosférica, que no período de 1981-2010 foi de 0,46°C ± 0,1°C (WMO, 2018). Em relação à era pré-industrial, o

aumento da temperatura no ano de 2017 foi de  $1,1^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  (WMO, 2018), valor próximo ao aumento de  $1,5^{\circ}\text{C}$ , definido no acordo de Paris como meta de esforço para aumento de temperatura e mais da metade do caminho para o limite máximo de  $2^{\circ}\text{C}$  de elevação. Como agravante, o ano de 2017 foi considerado o ano mais quente, sem influência do fenômeno El Niño (WMO, 2018).

No início da década, as concentrações de  $\text{CO}_2$  atmosférico já tinham sofrido um aumento de 23% em seu valor, comparando com os anos 60, sendo a queima de combustíveis fósseis e as mudanças de uso da terra as principais fontes desse gás para a atmosfera, enquanto as principais vias de sequestro desse gás ocorrem pela vegetação terrestre e pelos oceanos (LE QUÉRE *et al.*, 2018).

Segundo dados da *World Meteorological Association* (WMO, 2018), de toda emissão antropogênica de  $\text{CO}_2$ , 45% permanece na atmosfera e 25% é capturado pelos oceanos. Essas alterações já foram responsáveis pelo decréscimo de 0,1 no pH da superfície dos oceanos desde a era pré-industrial (IPCC, 2013).

Considerando o metano, mais da metade de suas emissões no mundo são de origem antropogênica (aterros sanitários, agricultura de arroz, combustíveis fósseis e gado), com uma emissão estimada de  $352\text{ (340-360) Tg CH}_4\text{.ano}^{-1}$  (SAUNOIS *et al.*, 2016). Por outro lado, as emissões não antrópicas produzidas em ecossistemas aquáticos continentais, como lagos e lagoas costeiras, foram de até  $120\text{ (60-180) Tg CH}_4\text{.yr}^{-1}$  (SAUNOIS *et al.*, 2016, DAVIDSON *et al.*, 2018).

Os sistemas aquáticos em geral, acumulam cerca de  $0,6\text{ Pg C.ano}^{-1}$  e além disso, transportam carbono para os oceanos e também para a atmosfera, assim, considerando todos esses processos temos um total de aproximadamente  $2,7\text{ Pg C.ano}^{-1}$  nesses ambientes (BATTIN *et al.*, 2009).

Em relação às emissões para a atmosfera, a estimativa de alguns estudos é de que sejam de  $0,65 \text{ PgC(CO}_2\text{eq).ano}^{-1}$  na forma de  $\text{CH}_4$  e  $1,4 \text{ Pg C(CO}_2\text{).ano}^{-1}$  na forma de  $\text{CO}_2$  (BASTVIKEN *et al.*, 2011; TRANVIK *et al.*, 2009). Além do mais, as emissões para a atmosfera referentes a corpos de água tropicais representam cerca de 50% do total dessas emissões (BASTIVIKEN *et al.*, 2011).

Analisando o óxido nitroso, os estudos sobre suas emissões ainda são escassos comparando com os de dióxido de carbono e o metano. Uma das maiores fontes de  $\text{N}_2\text{O}$  para a atmosfera é a agricultura, que contribui com valores em torno de 60%, principalmente através de fertilizantes (BORTOLI *et al.*, 2012, TIAN *et al.*, 2018).

Devido ao intensivo uso de fertilizantes nos último anos, as emissões globais de  $\text{N}_2\text{O}$  no solo aumentaram de  $6,3 \pm 1,1 \text{ Tg N}_2\text{O-N.ano}^{-1}$  no período pré industrial (1860) a  $10 \pm 2,0 \text{ Tg N}_2\text{O-N.ano}^{-1}$  na década atual (2007-2016; TIAN *et al.*, 2018). Outras fontes desse gás para a atmosfera podem ser a queima de combustíveis fósseis e fontes aquáticas como lagoas, rios e estuários (SEITZINGER, 2000, BILLINGS, 2008).

## 1.2. O Ciclo do Carbono

Os maiores reservatórios do carbono na Terra são a atmosfera, a litosfera, os oceanos e outros ambientes aquáticos, biomassa e principalmente os sedimentos e rochas, que armazenam cerca de 99,5% do carbono total. No entanto, o mecanismo mais rápido de transferência do carbono ocorre por via atmosférica, ocorrendo a fixação desse gás, onde o  $\text{CO}_2$  é absorvido pelos organismos fotoautotróficos, transformado em matéria orgânica pela fotossíntese e devolvido pela respiração, ou pela decomposição microbiana da matéria orgânica morta, sendo degradada em  $\text{CH}_4$  ou  $\text{CO}_2$  (Figura 1; MADIGAN *et al.*, 2016).

Quando a taxa de fotossíntese excede a taxa de respiração, os organismos fotoautotópicos estão acumulando biomassa, que será uma fonte de C para os organismos heterotróficos (TORTORA *et al.*, 2012).

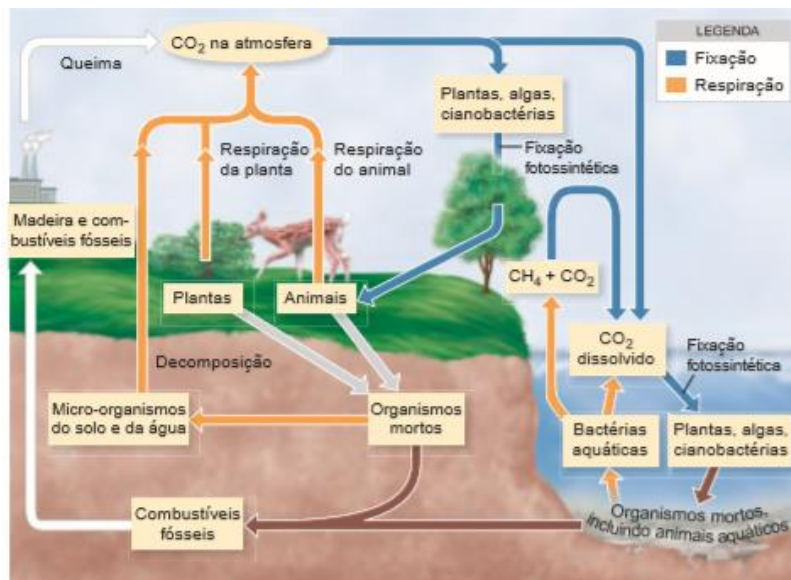


Figura 1: O ciclo do carbono.

Fonte: TORTORA *et al.* (2012)

Os combustíveis fósseis, formados pela decomposição de resíduos orgânicos acumulados durante milhares de anos, também são uma importante fonte de carbono. No entanto, as atividades humanas têm aumentado os níveis de emissão de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera, principalmente pela queima desses combustíveis, desencadeando um aumento na temperatura global e consequentemente mudanças nas atividades microbianas.

### 1.2.1 Metanogênese

A metanogênese (Figura 2) é um processo final do ciclo de carbono, onde a matéria orgânica é reduzida a  $\text{CH}_4$  por arqueias metanotróficas. Esse processo ocorre em ambientes anóxicos como nos sedimentos (MARTENS *et al.*, 1998). Na coluna d'água, esse processo também pode ocorrer, mas mesmo em ambientes anóxicos essa produção é menor (FENCHEL *et al.*, 1995).

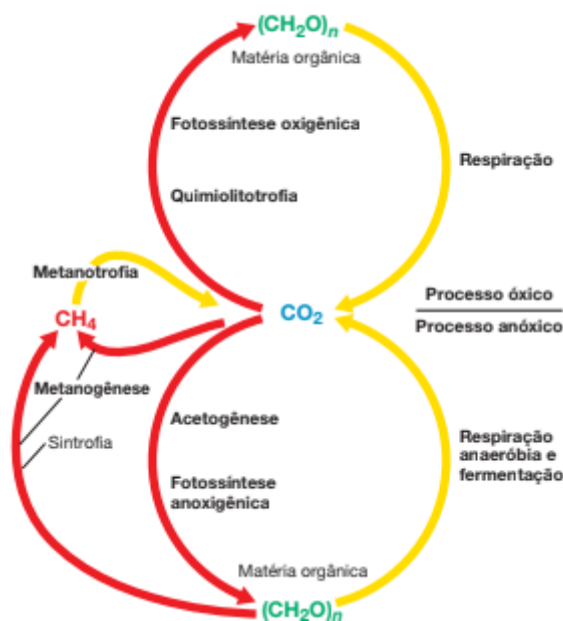
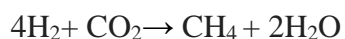


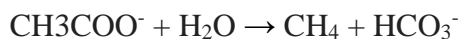
Figura 2: O ciclo do carbono, identificando a metanogênese.

Fonte: MADIGAN *et al.* (2016)

Esse processo pode ocorrer através de mais de um caminho. Uma importante via ocorre pela redução do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , utilizando o  $\text{H}_2$  como doador de elétrons e gerando  $\text{H}_2\text{O}$  como produto, como apresentado na equação abaixo (MADIGAN *et al.*, 2016):



A metanogênese, em menor quantidade, também pode ocorrer a partir de outros compostos como o acetato, através da equação:

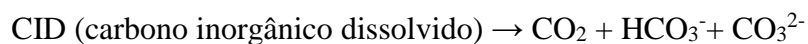


Além disso, qualquer composto orgânico pode ser convertido em  $\text{CH}_4$  pela cooperação entre metanogênicos e bactérias fermentativas (MADIGAN *et al.*, 2016). O metano então produzido no ambiente anóxico pode se propagar para ambientes óxicos e ser liberado para a atmosfera ou oxidado novamente a  $\text{CO}_2$ , por metanotróficos (MADIGAN *et al.*, 2016).

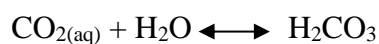
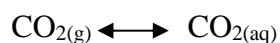
### 1.2.2. O carbono nos ambientes aquáticos

O carbono estocado no ambiente aquático pode ser orgânico ou inorgânico. O carbono orgânico ocorre em duas categorias: carbono orgânico detrital (carbono orgânico dissolvido – COD + carbono orgânico particulado detrital - COP detrital) e o carbono orgânico particulado da biota (COP biota) (ESTEVES, 1998).

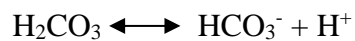
Já o carbono inorgânico pode ocorrer de três formas: carbono inorgânico “livre” ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ), íons bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (ESTEVES, 1998).



O gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) liberado na atmosfera é dissolvido na água devido às trocas que mantém o equilíbrio entre a interface ar-água. Esse gás reage quimicamente com as moléculas da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), formando o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que se dissocia formando os íons bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). Esses íons bicarbonato também podem se dissociar formando o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), como nas seguintes equações (LIBES, 2009; RIEBESELL *et al.*, 2010):







No pH normal da água, esse sistema, através do efeito tampão, um regulador do ciclo do carbono e que controla a acidez da água, tende a permanecer em equilíbrio:

$$K = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$$

Porém, com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, esse equilíbrio é perturbado, pois o sistema tampão não consegue mantê-lo, assim ocorrendo uma maior liberação de  $\text{H}^+$  na água. Nesse caso, então, o pH diminui e consequentemente a água do mar se torna mais ácida.

### 1.3. O Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio molecular ( $N_2$ ) é um dos principais gases presentes na atmosfera da Terra, participando de cerca de 80% de sua composição (TORTORA *et al.*, 2012). O ciclo desse elemento inclui diversas fases como a fixação, amonificação, nitrificação e desnitrificação, que serão apresentadas abaixo. Apenas algumas bactérias conseguem fixar esse composto, apesar de sua alta composição na atmosfera, através da reação de fixação do nitrogênio, que tem a amônia como produto, através da reação: (Figura 3):

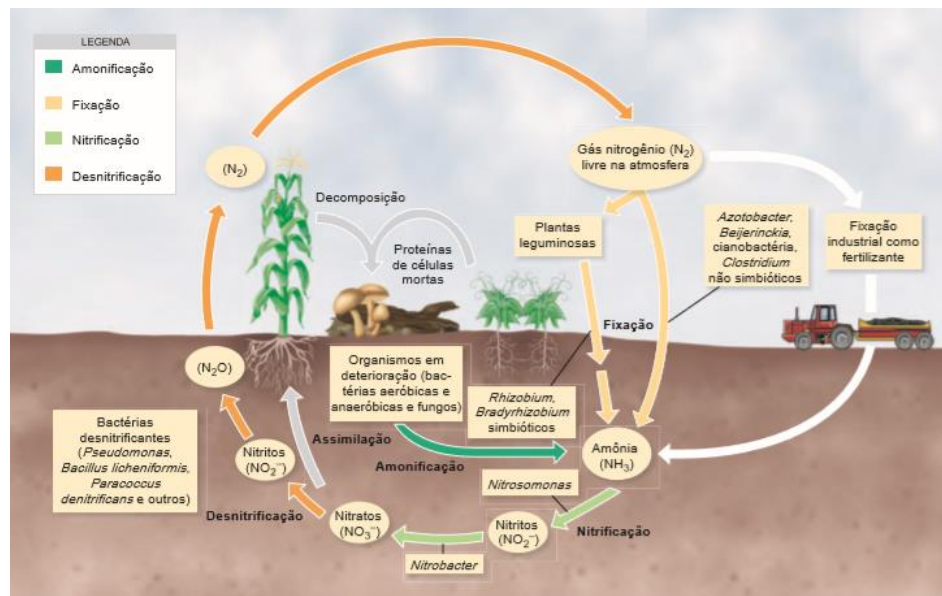
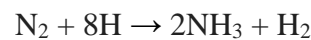


Figura 3: O ciclo do Nitrogênio. Fonte: TORTORA *et al.* (2012)

Em solos úmidos, a amônia produzida é solúvel em água formando íons amônio ( $NH_4^+$ ), através da reação:



Continuando o processo, através da nitrificação, bactérias *Nitrosomonas* realizam a oxidação do íon amônio, formando o íon nitrito e bactérias *Nitrobacter*

realizam a oxidação do nitrito, formando o íon nitrato, como apresentado a seguir (Figura 4; TORTORA *et al.*, 2012, MADIGAN *et al.*, 2016):



Já a redução do nitrato ocorre pelo processo inverso, a desnitrificação e forma compostos gasosos como o  $\text{N}_2$ , através da equação:



Portanto, o processo de desnitrificação pode contribuir com o aquecimento global, pois libera o  $\text{N}_2\text{O}$ , que como já mencionado é um gás com potencial de aquecimento global 300 vezes maior que o  $\text{CO}_2$ . Adicionalmente, o  $\text{N}_2\text{O}$  também pode ser produzido pela oxidação do  $\text{NH}_4$ , como parte do processo de nitrificação (ROY E KNOWLES, 1994).

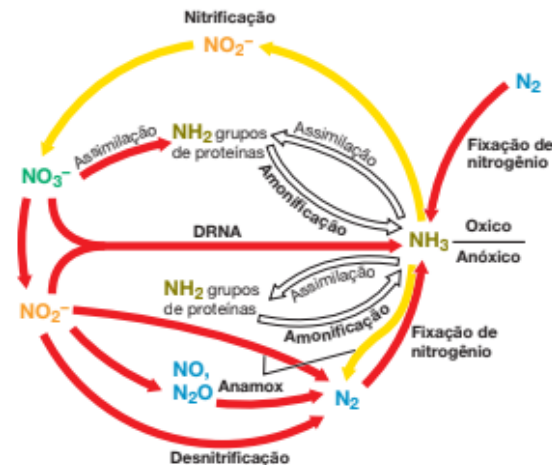


Figura 4: O Ciclo do Nitrogênio. Fonte: MADIGAN *et al.* (2016)

#### 1.4. Os Ciclos de carbono e nitrogênio interligados

Os ciclos do carbono e nitrogênio estão intimamente ligados, podendo ocorrer interferência entre eles, como apresentado na figura 5.

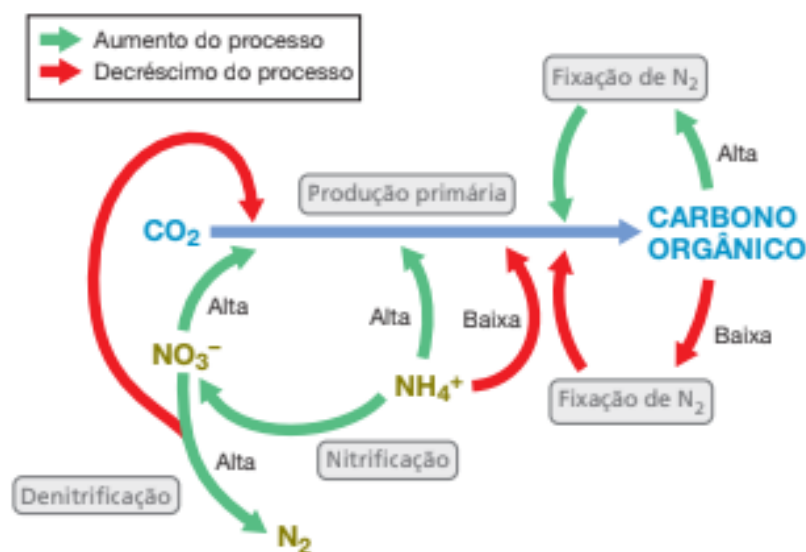


Figura 5: Os ciclos do nitrogênio e do carbono interligados. Fonte: MADIGAN *et al.* (2016).

A produtividade primária é controlada por diversos fatores, inclusive pela biomassa fotossintética e pelo nitrogênio disponível, que em alguns casos pode ser um nutriente limitante. Assim, altos níveis de carbono orgânico estimulam a fixação do nitrogênio, enquanto baixos níveis de carbono orgânico tem o efeito contrário. Além disso, níveis mais elevados de amônia estimulam a produção primária e a nitrificação, mas inibem a fixação do nitrogênio. Considerando o nitrato, altos níveis estimulam a produção primária, porém aumentam a taxa de desnitrificação (TORTORA *et al.*, 2012; MADIGAN *et al.*, 2016).

Do mesmo modo, ROY E KNOWLES (1994) sugerem que o metano pode agir como um inibidor da oxidação do  $\text{NH}_4^+$ , pois também se ligaria à amônia monooxigenase, a enzima que age na conversão de  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_2\text{OH}$ , agindo como um competidor do processo de nitrificação.

### 1.5. Lagoas Costeiras e sua importância

As lagoas costeiras são ecossistemas aquáticos continentais que ocorrem na interface entre a zona costeira terrestre e os ecossistemas marinhos, caracterizados como corpos d'água rasos, geralmente orientados paralelamente à costa, separados do oceano por uma barreira de areia e podem se conectar ao mar por uma ou mais entradas, que pode ser permanente ou não e ocupam cerca de 13% das áreas costeiras do mundo (KJERFVE, 1994, ESTEVES, 2008).

Adicionalmente, são sistemas com altos níveis de produtividade primária e secundária e coincidem com áreas densamente povoadas, por isso, estão entre os ecossistemas mais dominados e ameaçados pelos humanos.

A formação dessas lagoas ocorreu por um aumento do nível do mar no Holoceno (se originou a 11,5 mil anos e se estende até o presente) ou Pleistoceno (entre 2,5 milhões de anos e 11,7 mil anos) e com uma formação de barreiras costeiras por processos marinho.

Segundo KJERFVE (1994) as lagoas costeiras foram divididas em três tipos:

- Lagoas Sufocadas – essas lagoas geralmente estão conectadas ao mar por um único canal, longo e estreito. As lagoas costeiras sufocadas caracterizam-se por longos tempos de retenção, as oscilações de maré são frequentemente reduzidas e sofre com estratificação intermitente devido a intensa radiação solar e grandes descargas.
- Lagoas restritas – esse tipo de ambiente geralmente possui duas ou mais ligações com o mar e assim possuem uma influência da maré bem definida, são geralmente influenciadas pelo vento e com águas bem misturadas.

- Lagoas com vazamentos – são lagoas com muitos canais de entrada oceânica, influências de fortes correntes de maré, grande renovação de águas e salinidade próximo a dos oceanos costeiros.

As lagoas sufocadas possuem longo tempo de retenção da água (KJERFVE, 1986), gerando regiões de destino e acumulação de matéria orgânica e inorgânica (SOBEK *et al.*, 2003; TRANVIK *et al.*, 2009) e permitindo que o carbono que chega nesse ambiente possa ser degradado e emitido para a atmosfera (UTSUMI *et al.*, 1998; COLE *et al.*, 2007; BASTVIKEN *et al.*, 2008). Além disso, esses ecossistemas geralmente recebem muita influência humana, como o lançamento de despejos de origem urbana e industrial, o que acelera o processo de eutrofização desses corpos d'água.

Esses efluentes são ricos tanto em nutrientes inorgânicos quanto em compostos orgânicos, favorecendo o processo de mineralização da matéria orgânica (MAROTTA *et al.*, 2010a). Assim, lagos com alta disponibilidade de matéria orgânica advindas dos esgotos domésticos podem apresentar correlação significativa positiva entre os fluxos de gás carbônico e metano na interface água-ar, especialmente em ambientes tropicais onde a alta temperatura pode aumentar as taxas de decomposição (SANTOS *et al.*, 2008; BRAZ *et al.*, 2012).

MAROTTA *et al.* (2009) indicam em seu estudo a existência de uma relação positiva entre a  $p\text{CO}_2$  e a temperatura da água, sugerindo um aumento na pressão de acordo com o aumento da temperatura. MAROTTA *et al.* (2009) encontraram também uma relação negativa entre  $p\text{CO}_2$  e a latitude, sendo assim, a maioria dos lagos tropicais encontra-se supersaturado de  $\text{CO}_2$  agindo como fonte desse gás para a atmosfera e um componente importante do ciclo global do carbono.

Outros fatores como a pluviosidade e as variações das condições físicas também intensificam a mineralização da matéria orgânica a nutrientes e a gases com a propriedade de intensificar o aquecimento global (TRANVIK *et al.*, 2009).

Os períodos chuvosos, sustentados por uma grande entrada de carbono terrestre, podem aumentar a saturação das lagoas em relação ao CO<sub>2</sub> e assim, aumentar sua emissão para a atmosfera (MAROTTA *et al.*, 2009). Um estudo de MAROTTA *et al.* (2010b) observou um aumento de quase dez vezes na relação de pCO<sub>2</sub> no período de chuvas intensas, o que foi creditado ao aumento do aporte de CO<sub>2</sub> de águas subterrâneas para as lagoas.

Lagos e reservatórios também podem agir como fontes ou sumidouro de N<sub>2</sub>O (TRANVIK, 2009), principalmente em sedimentos pouco profundos e em áreas com utilização de fertilizantes (HUTTUNEN *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2006; TRANVIK, 2009). Os ecossistemas aquáticos contribuem com um terço das emissões globais de N<sub>2</sub>O antropogênico, sendo que a eutrofização pode ser um fator importante para um aumento de emissão desse gás (WANG *et al.*, 2006). No entanto, comparando com o número de trabalhos com metano e dióxido de carbono, ainda poucas pesquisas têm abordado os fluxos de N<sub>2</sub>O em lagoas.

As Lagoas costeiras podem oferecer diversos benefícios à população como a manutenção dos aquíferos subterrâneos e estabilidade climática local e regional (ESTEVES, 2008). Além do mais, são ricas em biodiversidade, servindo como local de refúgio, alimentação e reprodução para diversas espécies. As lagoas também podem oferecer outros serviços sistêmicos como pesca e recreação (ESTEVES, 1998). Esses ambientes, no entanto, encontram-se cada vez mais ameaçados pela própria população.

Atualmente, para tentar entender a origem da matéria orgânica que chega nesses sistemas e obter informações sobre sua fonte, transporte e destino vários métodos têm sido adotados, como a determinação da composição molecular do carbono orgânico pela utilização de biomarcadores lipídicos como os *n*-alcanos e esteróis (WAKEHAM, 1977, VOLKMAN *et al.*, 1998). Esses compostos estão presentes em todos os organismos distinguindo os microorganismos e vegetais dos animais e seus produtos secretados (ISHIWATARI E UZAKI 1987; VOLKMAN, 1992; MEYERS, 1997).

#### 1.6. Biomarcadores lipídicos

Os lipídios são substâncias produzidas por organismos vivos, insolúveis em água, mas que podem ser extraídas por solventes que dissolvem gorduras. Sua composição química pode ser utilizada para avaliar a origem e as alterações da matéria orgânica, uma vez que os compostos são específicos quanto a sua fonte, e suas moléculas são altamente preservadas em ambientes aquáticos (WAKEHAM E CANUEL, 1988, WAKEHAM, 1977)

##### 1.6.1 Hidrocarbonetos

A classe dos hidrocarbonetos inclui diversos compostos analisados em estudos ambientais, principalmente os hidrocarbonetos alifáticos (saturados), como os *n*-alcanos, alcanos ramificados e cicloalcanos; e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Os *n*-alcanos são os constituintes dominantes entre os hidrocarbonetos biogênicos e como são resistentes à degradação, são importantes biomarcadores (ATLAS, 1981), sendo originários de diversas fontes como: organismos marinhos, plantas terrestres, atividades antropogênicas, contaminação petrogênica. Também podem ser diferenciados



pelo padrão de distribuição de seus compostos nas amostras (SALIOT, 1981, VOLKMAN, 1992, RUSHDI *et al.*, 2006).

Os *n*-alcanos de origem terrestre estão presentes nas ceras cuticulares de folhas de plantas vascularizadas com a presença, principalmente, das cadeias carbônicas de C23 a C33 (SALIOT, 1981), com predomínio dos homólogos de número ímpar (C27, C29, C31 e C33) (VOLKMAN *et al.*, 1997, FARRINGTON E MEYERS, 1975).

Já no fitoplâncton ocorre o predomínio dos compostos do C15 ao C17 (SALIOT, 1981). Os compostos de cadeia ímpar de carbono indicam preferencialmente *n*-alcanos de origem biogênica, por outro lado, a ausência do predomínio de cadeia par ou ímpar de carbonos é indicativa de hidrocarbonetos de origem petrogênica (BOURBONNIERE *et al.*, 1997).

Algumas relações entre os compostos são utilizadas para uma melhor compreensão dos resultados encontrados, junto com a análise das concentrações de cada composto. A Razão Terrígeno-Aquático (RTA) é uma razão entre os compostos terrestres (C27, C29 e C31) e os compostos de origem aquática (C15, C17 e C29) e indica se a matéria orgânica é principalmente de origem aquática ou terrestre (BOURBONNIERE *et al.*, 1997). Valores acima de 1,0 indicam origem terrestre, enquanto valores abaixo de 1,0 indicam fonte aquática.

$$RTA = (C27+C29+C31) / (C15+C17+C29)$$

O IPC (Índice de Preferência do Carbono) indica a relação entre os *n*-alcanos pares e os ímpares. Valores entre 3 e 6 indicam fonte preferencialmente terrestres, enquanto valores abaixo de 1,0 indicam fonte petrogênica (BRAY E EVANS, 1961; RUSHDI *et al.*, 2006).

$$IPC = \text{ímpares} (C15+...+C37) / \text{pares}(C14+...+C38)$$

A razão Pristano/Fitano indica se a matéria orgânica tem origem petrogênica (valores próximos de 1,0-1,5) ou origem biogênica (valores entre 3,0 e 5,0) (STEINHAUER E BOEHM, 1992). A existência de uma elevação na linha de base do cromatograma em forma de sino (READMAN *et al.*, 2002; VOLKMAN, *et al.*, 1992) indica a presença de uma Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), revelando a presença de resíduos de petróleo (BOULOUBASSI E SALIOT, 1993). Essa elevação significa que os hidrocarbonetos não conseguem se separar uns dos outros no GC-FID por possuírem semelhança estrutural e por isso a mistura não consegue ser resolvida.

#### 1.6.2. Esteróis

A maioria dos esteróis é pouco solúvel em água, sendo acumulados nos sedimentos marinhos e por serem de difícil degradação anaeróbia, são preservados (NGUYEN *et al.*, 1995).

Alguns esteróis são bastante utilizados em estudos ambientais sobre a origem da matéria orgânica e são considerados bons indicadores da presença de efluentes domésticos em ambientes aquáticos (GRIMALT *et al.*, 1990), sendo utilizados em vários estudos em regiões costeiras (MAIOLI *et al.*, 2012; RADA *et al.*, 2016, CARREIRA *et al.*, 2016).

Os principais esteróis utilizados em estudos ambientais são apresentados abaixo:

O coprostanol ( $5\beta$ -cholestan- $3\beta$ -ol) e o epicoprostanol ( $5\beta$ -cholestan- $3\alpha$ -ol) são considerados esteróis fecais, já que não são compostos produzidos naturalmente no ambiente aquático. O coprostanol é produzido no sistema digestório de animais por redução microbiana do colesterol e é o esterol que prevalece nas fezes humanas (GRIMALT *et al.*, 1990, STEFENS *et al.*, 2007). O epicoprostanol é formado durante o

tratamento do esgoto, e assim indica a existência de algum processamento do esgoto antes de chegar ao ambiente aquático processado (SEGUEL *et al.*, 2001).

O colesterol (Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol), devido sua presença marcante no plâncton é utilizado com marcador da produtividade secundária, assim como os produtos de sua redução química, colestanol (5 $\alpha$ -colest-3 $\beta$ -ol) e colestanona (5 $\alpha$ -colest-3-ona), que sugerem atividade bacteriana (VOLKMAN, 1986; SANTOS *et al.*, 2008) .

O ergosterol ((22E)-ergosta-5,7,22-trien-3 $\beta$ -ol), indica a presença de fungos, pois é um componente de sua membrana plasmática (MILLE-LINDBLOM *et al.*, 2004). O campesterol (24-methylcholesta-5-en-3 $\beta$ -ol), estigmasterol (24-ethylcholesta-5,22-dien-3 $\beta$ -ol) e  $\beta$ -sitosterol (24-ethylcholesta-5-en-3 $\beta$ -ol), designam a ocorrência de plantas superiores e fitoplâncton (VOLKMAN, 1986; SALIOT *et al.*, 1991). E o estigmastanol (24-ethyl-5,22-cholestan-3 $\beta$ -ol) e  $\beta$ -sitostanol (24-ethyl-5-colestran-3 $\beta$ -ol) são reduções químicas do estigmasterol e sitosterol, respectivamente, indicando processos de degradação.

Assim como para os *n*-alcanos, algumas relações também são utilizadas com o objetivo de compreender melhor os resultados encontrados. Entre os esteróis utiliza-se a relação entre coprostanol (5 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol) e colestanol (5 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol) para verificar a influência de esgotos domésticos: [5 $\beta$ /(5 $\beta$ +5 $\alpha$ )] (GRIMALT *et al.*, et al. 1990).

A relação entre epicoprostanol/coprostanol auxilia no entendimento da origem do esgoto encontrado no ambiente, se possui tratamento prévio ou não (MCCALLEY *et al.*, 1981, MUDGE E SEGUEL, 1999).

### 1.7. Fluxo de gases

Dentre as maneiras de avaliação do transporte de gases para a atmosfera estão as análises do fluxo difusivo, do fluxo ebulitivo ou o fluxo por macrófitas aquáticas (Figura 6). O fluxo difusivo ocorre na interface aquático-gasosa pela diferença de concentração do gás entre a água e a atmosfera (SANTOS, 2000). O gás se espalha na coluna d'água por difusão molecular, sendo que uma parte sofre oxidação por bactérias metanotróficas, diminuindo suas concentrações nas águas superficiais (BASTVIKEN *et al.*, 2009).

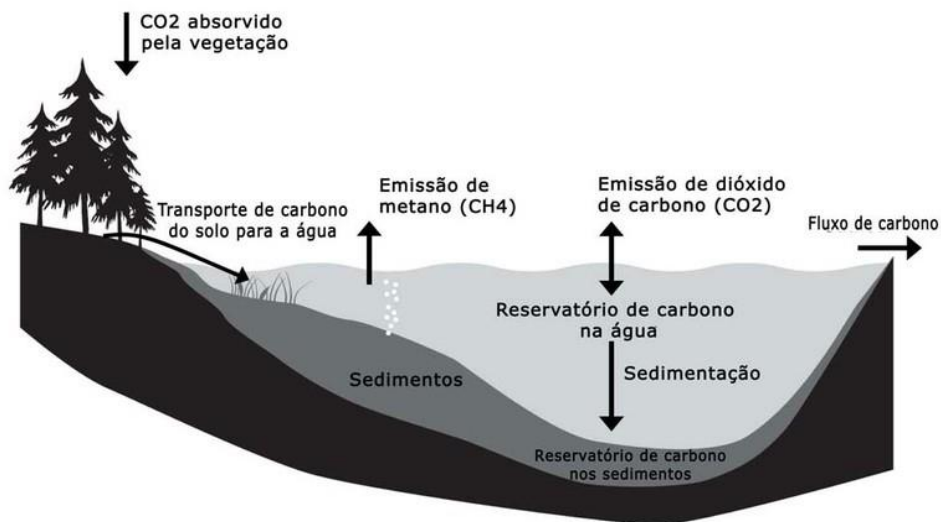


Figura 6: Formas de entrada e emissão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em um ecossistema aquático. Fonte: Ciência Hoje (2011).

Sendo assim, quando a pressão parcial do gás for maior em uma das fases, ocorrerá fluxo do gás da fase de maior pressão para a fase de menor pressão. Os fluxos são considerados positivos da água para atmosfera (efluxo) e negativos da atmosfera para a água (influxo) (ESTEVEZ E MARINHO, 2011).

O fluxo ebulitivo ocorre através de bolhas que se desprendem do sedimento, principalmente em ambientes rasos, sendo a principal via de emissão de metano em ambientes rasos e podendo ultrapassar 90% da emissão desse gás para a atmosfera (BRASIL, 2012; BASTVIKEN *et al.*, 2014, WIK *et al.*, 2014). Do mesmo modo, é mais difícil de ser quantificado já que acontece ocasionalmente e é um processo dependente da profundidade local, devido à sua pressão hidrostática. A temperatura também influencia o fluxo ebulitivo, pois afeta a solubilidade do gás na água (DUC *et al.*, 2010).

A eutrofização pode aumentar este tipo de fluxo de 51% a 75% e junto com um aumento de temperatura, podem elevar a média anual de fluxo por bolhas em 1.900 mg CH<sub>4</sub>cm<sup>-2</sup>ano<sup>-1</sup> (DAVIDSON *et al.*, 2018). Esse efeito, no entanto, é menor para o fluxo difusivo, com um acréscimo de 63 mg CH<sub>4</sub>-cm<sup>-2</sup>ano<sup>-1</sup> no fluxo (DAVIDSON *et al.*, 2018).

Outro tipo de emissão de gases é mediado pelas macrófitas aquáticas, que também podem liberar o metano e dióxido de carbono dos ecossistemas aquáticos para a atmosfera, porém este fluxo não será quantificado no presente trabalho (BARBOSA, 2013, de MELLO, 2015).

## 2. Área de Estudo

### 2.1. Histórico da Lagoa Rodrigo de Freitas

A área avaliada neste trabalho foi a Lagoa Rodrigo de Freitas que está localizada na cidade do Rio de Janeiro/RJ- Brasil. No entorno desta lagoa existem 5 bairros residenciais, Lagoa, Jardim Botânico, Ipanema, Leblon e Humaitá, com uma população de 157.282 habitantes (CENSO, 2010), sendo reconhecida como a lagoa mais urbana da cidade do Rio de Janeiro (BRAZ *et al.*, 2012).

Segundo a atualização do Plano de Gestão Ambiental da Lagoa Rodrigo de Freitas, em seu processo de ocupação desde o século XVI, a bacia onde se encontra a lagoa já recebeu Engenhos de Cana de Açúcar, uma Fábrica de Pólvora a partir da chegada da Família Real Portuguesa, no século XIX e ainda no final desse século começou a ser ocupada por indústrias têxteis e vilas operárias, quando se tornou umas das áreas mais industrializadas do Rio de Janeiro. A partir de metade do século XX essa área industrial começou a ser transformada em uma área residencial, chegando a existir uma favela próxima a região Cantagalo, que foi retirada na década de 50.

Desde 1808, diversos aterros foram realizados nessa lagoa, que perdeu mais da metade de sua área original. Atualmente, suas águas possuem um excessivo estoque de nutrientes, provavelmente pela influência de efluentes domésticos, e por isso é considerada uma lagoa eutrofizada (VAN WEERELT *et al.*, 2012).

Desde 1957 existem relatos de mortandades de peixes na Lagoa Rodrigo de Freitas, que ocorrem por acúmulos de nutrientes que acabam gerando florações de dinoflagelados e cianobactérias e baixa oxigenação no ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 1957).

Durante muitos anos os eventos de floração foram bem comuns nessas águas, principalmente na região General Garzon (SOARES *et al.*, 2012). Atualmente esses eventos têm sido mais espaçados devido a obras de melhorias que ocorreram em alguns projetos de revitalização da Lagoa Rodrigo de Freitas.

Recentemente, em dezembro de 2018, ocorreu mais um evento de mortandade de peixes, com mais de 50 toneladas de peixes mortos retirados de suas águas. Essa situação foi atribuída ao forte calor, da cidade, despejo de esgoto e falta de troca de águas devido ao assoreamento do canal do Jardim de Alah (VEJA, 2018). Seus maiores depósitos de nutrientes e cargas orgânicas decorrem dos afluxos trazidos por fortes chuvas (ROSMAN, 2012) que lavam o solo e possivelmente recebem o lançamento de esgoto.

A Companhia Estadual de Águas e Esgoto (CEDAE) realizou um projeto de melhoria nas águas da Lagoa Rodrigo de Freitas, identificando as ligações irregulares de esgoto nas galerias pluviais que deságuam em suas águas e realizou os reparos necessários nessas instalações. No entanto, ainda ocorrem extravasamentos ocasionais, por onde existe descarga de esgoto (SOARES *et al.*, 2012), como observado nos relatórios da Secretária de Meio Ambiente (SMAC).

## 2.2. Características Gerais

A Lagoa Rodrigo de Freitas está localizada na cidade do Rio de Janeiro, entre as latitudes 22°57'22" a 22°58'09" S e longitudes 43°11'09" a 43°13'03" W (Figura 7). A região é um dos pontos turísticos da cidade e possui grande relevância paisagística. Segundo o Plano de Contingências e Monitoramento da Lagoa Rodrigo de Freitas, o local possui um espelho d'água de 2,2 km<sup>2</sup>, profundidade média de 2,8 m e 7,8 km de perímetro, com volume de aproximadamente 6.200.000 m<sup>3</sup> (SMAC, 2012).

Essa Lagoa é considerada sufocada, pois possui apenas uma única ligação com o mar, o Canal do Jardim de Alah, com 800 m de comprimento e de 10 a 18 metros de largura, que na maioria do tempo encontra-se assoreado (KJERFVE E MAGIL, 1989). Sendo assim, sua troca de águas é bastante ineficiente, o que gera um acúmulo de materiais em suspensão e matéria orgânica no seu interior (ARAÚJO, 2008).

A figura 7 traz o mapa de localização dos pontos de amostragem.

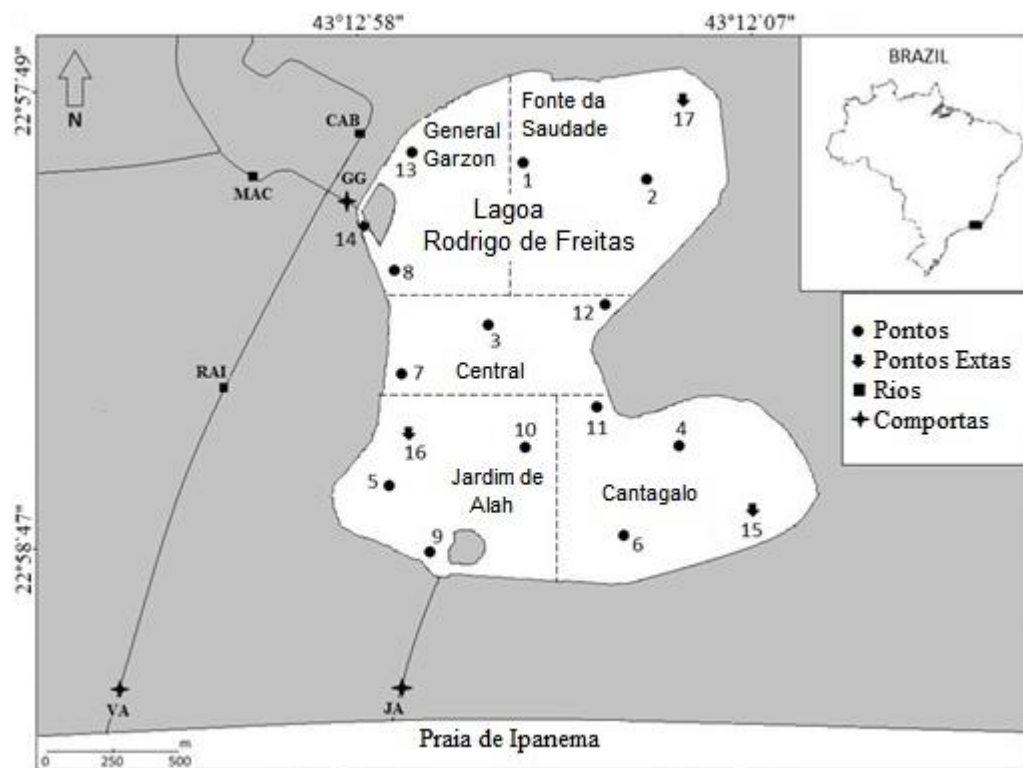


Figura 7: Mapa da Lagoa Rodrigo de Freitas, com os pontos de coletas (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14), os pontos extras de coleta na estação chuvosa (15, 16 e 17), os rios que deságuam na Lagoa (MAC: Rio Macacos, CAB: Rio Cabeças e RAI: Rio Rainha) e as comportas que participam do sistema hídrico (GG: General Garzon, VA: Visconde de Albuquerque e JA: Jardim de Alah) de acordo com as cinco regiões



delimitadas: Fonte da Saudade, Central, Cantagalo, Jardim de Alah e General Garzon.

Adaptado de OLIVEIRA (2013).

A Lei Orgânica do Município do Rio de Janeiro regulamenta a Lagoa Rodrigo de Freitas como área de preservação permanente, sendo assim é importante conhecer o local para que esses ambientes possam ser preservados.

*“Art. 463 - São instrumentos, meios e obrigações de responsabilidade do Poder Público para preservar e controlar o meio ambiente:*

*IX - manutenção e defesa das áreas de preservação permanente, assim entendidas aquelas que, pelas suas condições fisiográficas, geológicas, hidrológicas, biológicas ou climatológicas, formam um ecossistema de importância no meio ambiente natural, destacando-se:*

*e) os bens naturais a seguir, além de outros que a lei definir:*

*3. as Lagoas da Tijuca, de Jacarepaguá, de Marapendi, do Camorim, Lagoinha e Rodrigo de Freitas;”*

Além disso, a Lagoa Rodrigo de Freitas tem seu espelho d’água tombado pelo Decreto Municipal nº 9.396, de 13 de junho de 1990:

*“Considerando que a Lagoa Rodrigo de Freitas se constitui em bem cultural de notável beleza paisagística e de relevante significado cultural para a Cidade do Rio de Janeiro;*

*Considerando a necessidade de protegê-la, bem como o contorno dos morros que a circundam, e salvaguardá-la de ações que prejudiquem sua ambiência;*

*Considerando os estudos elaborados pelo Departamento Geral de Patrimônio Cultural, da Secretaria Municipal de Cultura, Turismo e Esportes;*

*Considerando o parecer unânime do Conselho Municipal de Proteção do Patrimônio Cultural do Rio de Janeiro, DECRETA:*

*Art. 1º - Fica tombado em caráter definitivo, nos termos do art. 1º da Lei nº 166, de 27 de maio de 1980, o espelho d'água da Lagoa Rodrigo de Freitas, cujos limites estão definidos no PA nº 9548, aprovado no Decreto nº 130, de 10 de setembro de 1975.*

*Art. 2º - Fica criada a área de proteção do entorno da Lagoa Rodrigo de Freitas, delimitada no Anexo I deste decreto.”*

A bacia hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas pertence à região Hidrográfica da Baía de Guanabara, possui cerca de 32 km<sup>2</sup> e inclui os Rios Cabeça, Macacos e Rainha (Figura 8).

Os rios Cabeça e Macacos nascem no Parque Nacional da Tijuca, uma unidade de conservação que ocorre integralmente na cidade do Rio de Janeiro e deságuam na Lagoa Rodrigo de Freitas por um único canal, o canal do Piraquê; enquanto o Rio Rainha nasce na Serra da Carioca, nome dado à serra que cobre o Estado do Rio de Janeiro.

Na região das sub-bacias dos rios Cabeça, Macacos e Rainha existem três áreas de conservação ambiental: o Parque Nacional da Tijuca, o Jardim Botânico e o Parque da

Cidade (LOUREIRO *et al.*, 2006). Esses rios nascem em regiões cobertas por densa vegetação de Mata Atlântica, mas durante seus percursos, passam por áreas urbanizadas e recebem enormes cargas de efluentes domésticos.

O sistema hídrico da região também inclui 3 comportas localizadas na Rua General Garzon (no deságue dos Rios Cabeças e Macacos), na Avenida Visconde de Albuquerque (no deságue do Rio Rainha) e no Canal do Jardim de Alah (canal de ligação com o mar).



Figura 8: Bacia Hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas. Fonte: Pereira *apud* SMAC (2012).

Essas comportas permanecem na maior parte do tempo fechadas evitando o deságue constante dos rios que são grandes fontes de matéria orgânica e sedimento para a lagoa (SMAC, 2012), sendo abertas esporadicamente, em ocasiões de chuvas e para controle de níveis da coluna d'água e maré.

Segundo dados do Diagnóstico de Qualidade da Água, realizado pela Secretária de Meio Ambiente - SMAC em 7 de dezembro de 2016, a Lagoa Rodrigo de Freitas encontrava-se em estado de equilíbrio, com condições adequadas para a preservação da vida aquática (Oxigênio Dissolvido > 4mg/L) e própria para contato secundário, ou seja, atividade em que o contato com a água é esporádico ou acidental. Apesar disso, ainda eram identificados lançamentos de esgoto recente em alguns dos seus 54 pontos de deságue de galerias pluviais. Em 15 de maio de 2019, o Boletim n 126/2019 indicou que as águas da lagoa também estavam em equilíbrio, própria para contato secundário nos trechos 2 e 3 (corresponde a região Cantagalo e parte da região Jardim de Alah), mas imprópria no Trecho 1, e com diversos pontos onde foram indicados lançamentos de esgoto recente, principalmente nos pontos do canal do Jardim de Alah. Nesse dia, houve ocorrência de 25mm de chuva no local, o que pode ter influenciado a qualidade das águas dessa lagoa.

No presente trabalho, a Lagoa Rodrigo de Freitas foi dividida em cinco regiões, como apresentado na Figura 7, que representam os bairros residenciais localizados nas margens do seu entorno. A área do bairro da Fonte da Saudade está situada na região Nordeste, onde estão presentes os pontos 1, 2 e 17 e com sete saídas de deságue de galerias pluviais. A Região Central ocorre no meio da Lagoa, onde estão os pontos 3, 7 e 12 e com quatro saídas de deságue pluvial. A Região do Cantagalo está na porção Sudeste, onde encontram-se os pontos 4, 6, 11 e 15 e com oito saídas de deságue de galeria pluviais. Na região do Jardim de Alah, no lado Sudoeste, encontram-se os pontos 5, 9, 10 e 16, o canal do Jardim de Alah (com doze saídas de deságue de descarga pluvial) e a comporta que controla o balanço hídrico da área. Por último, a região General Garzon, porção Noroeste, onde se localizam os pontos 8, 13 e 14 e oito saídas de descargas pluviais, o deságue dos

Rios Cabeça e Macacos e a comporta General Garzon, que controla a influência desses rios nas águas da Lagoa Rodrigo de Freitas.

### 2.3. Estudos recentes realizados na Lagoa Rodrigo de Freitas

Com o objetivo de quantificar os artigos científicos recentes sobre a Lagoa Rodrigo de Freitas e observar que tipo de estudos têm sido executados no local, uma busca foi realizada nos portais da CAPES e PubMed através das palavras chaves Lagoa Rodrigo de Freitas e Rodrigo de Freitas Lagoon.

Nos últimos 5 anos (2014-2018), foram encontrados 8 artigos que se referem à área estudada (Tabela 1). MORAES *et al.* (2014) estudou a diversidade de peixes e concluiu que existe um declínio na abundância e diversidade desse grupo e a maior diversidade ocorre em áreas com níveis mais elevados de salinidade e oxigênio dissolvido. BRANCO *et al.* (2014) indicou, entre 2007 e 2008, a existência de seis florações de *Heterosigma akashiwo*, uma alga microscópica da classe Raphidophyceae que pode causar efeitos adversos em invertebrados marinhos, mas em humanos ainda não existem relatos de efeitos tóxicos. RIZZO *et al.* (2014) apresentaram uma segunda ocorrência no Brasil, da uma espécie invasora de bivalvia, *Mytilopsis leucophaeata*, na Lagoa Rodrigo de Freitas.

VEZZONE *et al.* (2018) verificaram que o sedimento da lagoa encontra-se tóxico para anelídeos e artrópodes como colêmbolos e FONSECA *et al.* (2014) diagnosticaram a presença de metais pesados como cobre, chumbo e zinco nesse sedimento. ALVES-DE-SOUZA *et al.* (2017) avaliaram a diversidade beta temporal de fitoplâncton e indicaram uma variabilidade temporal e que picos de abundância estiveram relacionados com entradas de NH<sub>4</sub>. LAND *et al.* (2018) analisaram a presença de metalotioneína, metais e

elementos traços em uma espécie de peixe, *Geophagus brasiliensis*, e verificaram efeitos de elementos de proteção contra Al, As, Cd, Hg e Pb. STAGGEMEIER *et al.* (2017) estudou níveis de contaminação em diversos locais onde seriam realizadas provas aquática nas Olimpíadas realizadas em 2016, no Rio de Janeiro. O estudo verificou a presença de coliformes fecais acima dos limites para uso recreacional, na Lagoa Rodrigo de Freitas em alguns períodos.

Tabela 1: Artigos científicos analisando a Lagoa Rodrigo de Freitas publicados nos últimos cinco anos (2014-2019).

Artigos (2014-2019)	Referência
Diversity and fish distribution at Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil, using GIS	MORAES <i>et al.</i> (2014)
A new record of <i>Mytilopsis leucophaeata</i> (Bivalvia: Dreissenidae) in Rio de Janeiro (Brazil)	RIZZO <i>et al.</i> (2014)
Bioavailability of pollutants in bacterial communities of Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil	FONSECA <i>et al.</i> (2014)
Recurrent blooms of <i>Heterosigma akashiwo</i> (Raphidophyceae) in the Piraquê Channel, Rodrigo de Freitas Lagoon, southeast Brazil	BRANCO <i>et al.</i> (2014)
Does environmental heterogeneity explain temporal $\beta$ diversity of small eukaryotic phytoplankton? Example from a tropical eutrophic coastal lagoon	ALVES-DE-SOUZA <i>et al.</i> (2017)
Enteric viruses and adenovirus diversity in waters from 2016 Olympic venues.	STAGGEMEIER <i>et al.</i> (2017)
Biliary and hepatic metallothionein, metals and trace elements in environmentally exposed neotropical cichlids <i>Geophagus brasiliensis</i>	LAND <i>et al.</i> (2018)
Ecotoxicological evaluation of dredged sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon (Rio de Janeiro State, Brazil) using bioassays with earthworms and collembolans	VEZZONE <i>et al.</i> (2018)

Trabalhos como o de Braz et al. (2012) e Stefens et al.(2007) abordaram o tema semelhante ao do presente estudo, na Lagoa Rodrigo de Freitas. Considerando a emissão de gases de efeito estufa, Braz et al. (2012) verificaram que essa lagoa é emissora de metano, com um fluxo médio de  $33 \pm 10 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . Em relação aos biomarcadores lipídicos, Stefens et al. (2007) detectaram a presença de matéria orgânica alóctone originária de plantas terrestres presente no sedimento dessa lagoa influenciada pela Mata Atlântica e também concentrações de esteróis de 5,53 a 216,47  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e concentrações de coprostanol entre 0,08 e 3,98  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Mensurar as emissões dos gases de efeito estufa na Lagoa Rodrigo de Freitas, uma lagoa costeira, urbana e eutrofizada e verificar a origem da matéria orgânica presente nessa lagoa através de marcadores químicos (lipídicos) específicos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Analisar as emissões de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O na Lagoa Rodrigo de Freitas.

Verificar os parâmetros ambientais que influenciam nas emissões de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O para a atmosfera.

Verificar diferenças nas emissões de acordo com os meses do ano e com as regiões delimitadas da Lagoa Rodrigo de Freitas.

Analisar a concentração de marcadores lipídicos (*n*-alcanos e esteróis) no sedimento da lagoa.

Relacionar a origem da matéria orgânica presente no sedimento com as emissões de gases para a atmosfera.



#### 4. Materiais e Métodos

As coletas foram realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas em uma lancha cedida pela Colônia de Pescadores local (Figura 9) em 4 campanhas nos períodos de Abril a Dezembro de 2016, entre 8 horas e 16 horas. A coleta 1 ocorreu em 18 e 19 de Abril de 2016; a coleta 2 entre 14 e 15 de Junho de 2016; a coleta 3 em 16 e 17 de Outubro de 2016 e a coleta 4 em 13 e 14 de Dezembro de 2016. Cada campanha ocorreu em 14 pontos da Lagoa Rodrigo de Freitas (Tabela 1), sendo 6 pontos de monitoramento da Secretaria Municipal de Meio Ambiente - SMAC e os outros pontos escolhidos para representar integralmente o local e analisando pontos importantes, como próximos ao deságue dos Rios Cabeça e Macaco, ao canal do Jardim de Alah e pontos onde existiam presença de esgoto recente nos relatórios da SMAC.



Figura 9: Lancha cedida pela Colônia de Pescadores da Lagoa Rodrigo de Freitas para realização das coletas.

Além disso, no mês de Junho foram incluídos mais 3 pontos de coleta (pontos 15, 16 e 17) (Tabela 2), pois foi realizada uma dragagem no local entre os meses de Junho e Julho devido às Olimpíadas e Paraolimpíadas que ocorreram na cidade do Rio de Janeiro, onde a Lagoa Rodrigo de Freitas foi sede de provas de remo e canoagem.

Os pontos 16 e 17, locais de largada e chegada das provas de remo, respectivamente tiveram sedimento dragado do local, e esse sedimento era depositado no ponto 15.

Tabela 2: Coordenadas e Profundidade dos pontos de Coleta na Lagoa Rodrigo de Freitas, sendo Região Fonte da Saudade (pontos 1, 2 e 17); Região Central (pontos 3, 7 e 12); Região Cantagalo (pontos 4, 6, 11 e 15), Região Jardim de Alah (pontos 5, 9, 10 e 16); Região General Garzon (pontos 8, 13 e 14)

Pontos	Coordenadas		Prof.	Pontos	Coordenadas		Prof.
	Latitude	Longitude			Latitude	Longitude	
<b>01</b>	22°57'59''S	43°12'43''O	3,7	<b>10</b>	22°58'28.89"S	43°12'52.52"O	2,6
<b>02</b>	22°57'57''S	43°12'23''O	4,0	<b>11</b>	22°58'28.81"S	43°12'43.50"O	4,3
<b>03</b>	22°58'20''S	43°12'41''O	4,0	<b>12</b>	22°58'31.99"S	43°12'33.15"O	4,3
<b>04</b>	22°58'37''S	43°12'18''O	3,7	<b>13</b>	22°58'18.33"S	43°12'49.65"O	2,5
<b>05</b>	22°58'46''S	43°12'49''O	3,1	<b>14</b>	22°58'7.42"S	43°12'48.46"O	0,9
<b>06</b>	22°58'46''S	43°12'24''O	3,5	<b>15</b>	22°58'38,6"S	43°12'07,0"O	3,2
<b>07</b>	22°58'36.94"S	43°12'56.64"O	3,5	<b>16</b>	22°58'31,3"S	43°12'55,9"O	3,4
<b>08</b>	22°58'9.13"S	43°12'26.68"O	2,1	<b>17</b>	22°57'49,3"S	43°12'20,0"O	3,0
<b>09</b>	22°58'40.21"S	43°12'36.76"O	2,3				

#### 4.1. Coleta e análise de água e sedimento

Durante as coletas, foram medidos parâmetros físico-químicos da água superficial e de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas, como profundidade, temperatura, pH, salinidade, oxigênio dissolvido e sólidos dissolvidos totais com a utilização de uma sonda

multiparâmetro YSI. Adicionalmente, no mês de dezembro foi realizada uma análise de perfil de parâmetros como oxigênio, temperatura e salinidade de acordo com a profundidade. O vento local também foi medido em cada ponto analisado, utilizando-se um anemômetro portátil.

Com a utilização de uma draga tipo Van-Veen (Figura 10a), foram realizadas coletas de sedimento em 5 pontos (2, 3, 4, 9 e 14, representando as cinco áreas definidas na Lagoa Rodrigo de Freitas) e posteriormente nos pontos 15, 16 e 17. Os dois centímetros superiores do sedimento eram retirados para a realização das análises de granulometria, matéria orgânica, esteróis e *n*-alcanos. As análises dos marcadores lipídicos e de granulometria ocorreram apenas nas coletas de abril e dezembro, representando a estação mais seca e a estação mais chuvosa.

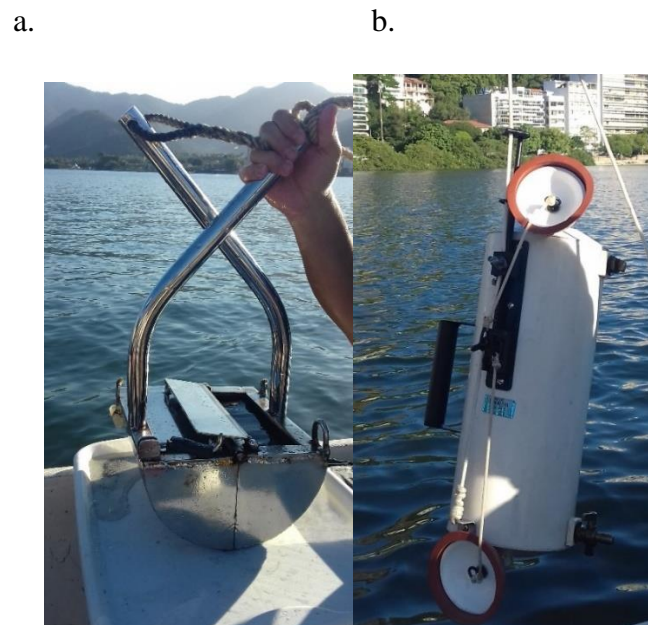


Figura 10: Amostradores utilizados nas coletas na Lagoa Rodrigo de Freitas (a) Draga tipo Van-Veen e (b) amostrador Van Dorn utilizadas nas coletas na Lagoa Rodrigo de Freitas.

A análise granulométrica foi realizada no equipamento Malvern Mastersizer 2000, um analisador de tamanho de partícula por difração a laser, para sedimentos finos e analisados no programa Gradistat 6.0 e com a utilização da Metodologia de Peneiramento para sedimentos mais grossos.

As frações granulométricas foram determinadas de acordo com a escala de WENTWORTH (1922), sendo os limites destas classes: matacão (>256 mm), calhau (256-64 mm), cascalho (64-4 mm), grânulo (4-2 mm), areia (2-0,062 mm), silte (0,062-0,004 mm) e argila (<0,004 mm).

A determinação da matéria orgânica total ocorreu pelo método gravimétrico, disponível na Norma ABNT – NBR 10664. Nesse método, de 25 a 50g da amostra foram transferidos para uma capsula vazia, previamente colocada na mufla a  $550 \pm 50$  °C por 1 hora e pesada com precisão de 10 mg. Posteriormente a amostra foi colocada em forno com temperatura entre 103 e 105 °C por pelo menos 12 horas e pesada com precisão de 10 mg. O resíduo total da amostra é calculado pela seguinte equação:

$$\% \text{ resíduo total} = (m_{10} \times 100) / m_g,$$

onde  $m_{10}$  = massa do resíduo total em gramas e  $m_g$  = massa da amostra em gramas.

#### 4.2. Coleta e análise de gases

Para verificação das concentrações de gases na água e no sedimento, nos mesmos pontos onde foi coletado sedimento (pontos 2, 3, 4, 9, 14, 15, 16 e 17) foram coletadas amostras de água superficial em subsuperfície, de água do fundo da Lagoa, com uma garrafa Van Dorn (Figura 10b), e de água do sedimento coletado. A água do sedimento considerada neste trabalho foi a água obtida junto com o sedimento coletado, na draga, como apresentado na Figura 10a, não sendo, portanto a água intersticial.

Essas amostras foram coletadas em seringas, colocadas em refrigeração e através da técnica de *headspace* como descrito em BRASIL (2012), foram aplicados 30 ml de gás Hélio para extração do gás dissolvido da água para análise em Cromatografia Gasosa. O cálculo para determinação da concentração dos gases dissolvidos foi determinado pela seguinte fórmula:

$$C = Q \times P$$

Considerando:

$Q = \text{volume do headspace (litros)} / (\text{volume da amostra} \times 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \text{temperatura no laboratório em K}) + 54,85 \exp(A+B/T+C \ln T +DT + E T^2)$

$P = \text{pressão parcial do gás em ppm} \times 10^{-9} \times \text{pressão atmosférica no laboratório em mmHg} / 760 \text{ atm}$

As constantes empíricas de Sandler consideradas foram para o metano:  $A = -416,159289/$   
 $B = 15557,5631/$   $C = 65,2552591/$   $D = -0,061697573/$   $E = 0$ ; e para o dióxido de carbono:  
 $A = -4957,82/$   $B = 105288,4/$   $C = 933,17/$   $D = -2,85489/$   $E = 1,480857E^{-3}$ .

As análises de emissões dos gases ocorreram através de duas metodologias: análise do fluxo difusivo e análise do fluxo ebulitivo.

O fluxo difusivo utilizou uma câmara que possuía volume de  $0,001\text{m}^3$  e área  $0,045\text{m}^2$  (Figura 11a) e as amostragens foram realizadas no tempo zero, dois minutos, quatro minutos e oito minutos. Uma seringa plástica de 60 ml era inserida para a retirada de uma alíquota do gás nos tempos determinados (Figura 11b), transferidas para as ampolas gasométricas para transporte (Figura 11c) e posterior análise no cromatógrafo em laboratório. Este fluxo foi calculado através da seguinte fórmula:

$$\text{FLUXO} = \frac{\text{Taxa} \times P \times F1 \times F2 \times V}{SP \times R \times T \times A}$$

Onde:

Taxa: taxa de crescimento da concentração do gás no tempo ( $\text{ppm.s}^{-1}$ ), dada pela inclinação da reta;

P: pressão atmosférica no laboratório no momento da análise (atm);

F1: peso molecular do gás (44 para  $\text{CO}_2$ , 16 para o  $\text{CH}_4$  e 44 para o  $\text{N}_2\text{O}$ );

F2: fator de conversão de segundos para dia (86.400 s);

V: Volume do ar dentro da câmara ( $\text{m}^3$ );

SP: pressão padrão ao nível médio do mar (101,33 kPa);

R: constante universal dos gases ( $0,08207 \text{ L. atm. Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

A: área da câmara em contato com a água ( $\text{m}^2$ );

T: temperatura do ar no laboratório no momento da análise (K) (assumindo que as temperaturas de campo e de laboratório estão em equilíbrio).

O resultado é representado em termos de  $\text{mg (gás) m}^{-2} \text{ d}^{-1}$

a.



b.



c.



Figura 11: (a) Câmara utilizada para quantificação dos gases pelo método difusivo, (b) Alíquota de gás sendo transferida da seringa para a ampola gasométrica; (c) as ampolas gasométricas antes e depois da inserção da alíquota de gás.

Para medir o fluxo ebulitivo são utilizados funis coletores “invertidos” como detalhado por BRASIL (2012) (Figura 12a.). Cada funil cobriu área de  $0,69 \text{ m}^2$  e seu vértice fica ligado a um frasco de coleta.

Em cada um dos pontos escolhidos instalaram-se um ou dois funis, que foram amarrados entre si com uma das extremidades deste ligadas a poitas para assegurar a permanência dos funis em profundidade correta (Figuras 12b e 12c).

Após 24 horas, uma alíquota do gás foi retirada e levada para análise em cromatografia a gás. O fluxo ebulitivo foi calculado pelo seguinte procedimento:

$$\text{Metano: Emissão Ebulitiva (mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}) = (\text{Fator para CH}_4 \times P[\text{mmHg}] \times \% \text{ CH}_4 \times \text{Vol. Col. [mL]}) / (T [\text{K}] \times \Delta t [\text{h}] \times \text{Quantidade de Funis})$$

$$\text{Dióxido de Carbono: Emissão Ebulitiva (mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}) = (\text{Fator para CO}_2 \times P[\text{mmHg}] \times \% \text{ CO}_2 \times \text{Vol. Col. [mL]}) / (T [\text{K}] \times \Delta t [\text{h}] \times \text{Quantidade de Funis})$$

Considerando:

Fator CH<sub>4</sub>= 0,164541;

Fator CO<sub>2</sub>= 0,452488;

P[mmHg] = Pressão atmosférica no laboratório;

%CH<sub>4</sub> = Resultado da análise cromatográfica do metano em %;

%CO<sub>2</sub> = Resultado da análise cromatográfica do dióxido de carbono em %; Vol.Col. [mL]  
= Volume de gás coletado pelo funil.

T[K] = Temperatura no laboratório (assumindo que as temperaturas de campo e de laboratório estão em equilíbrio)

Δt[h] = tempo que os funis ficaram dentro da água.



a.



b.



c.



Figura 12: (a) Funis invertidos utilizados para captura dos gases na metodologia ebulitiva. (b e c) Funis na água com os frascos de coleta

As amostras de gás foram analisadas realizadas em um equipamento de cromatografia gasosa Shimadzu, modelo GC 2014 (Figura 13), equipado com um detector

de condutividade térmica (TCD) para análises de  $\text{CO}_2$ , acoplado a uma coluna Porapack Q, com 3m de comprimento, diâmetro de 1/ 8" polegadas, o hélio era o gás de arraste e a taxa de fluxo era de 25 ml/min. Para as análises de  $\text{CH}_4$ , o GC 2014 foi equipado com um detector de ionização de chama (FID), com uma coluna molecular 5A, com 2,5m de comprimento, 1/8" polegadas de diâmetro, temperatura do detector de  $250^\circ\text{C}$ , o nitrogênio foi o gás de arraste e a vazão de gás foi de 20 ml/min.

A calibração ocorreu em cada campanha, com padrões de marca Linde; um com concentrações de 5,04 ppm  $\text{CH}_4$ , 515 ppm  $\text{CO}_2$  e 0,405 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  e outro com 50,64 ppm  $\text{CH}_4$ , 915,7 ppm  $\text{CO}_2$  e 0,805 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ . O coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) utilizando os padrões de calibração foi de 0,9998 para o  $\text{CH}_4$  e 0,9839 para a análise de  $\text{CO}_2$  e o fator de ajuste calculado foi de 0,0060 para o  $\text{CH}_4$  e 0,055 para o  $\text{CO}_2$ . O limite de detecção foi de 2 ppm para  $\text{CH}_4$  e 200 ppm para  $\text{CO}_2$  e o limite de quantificação segue o limite de detecção.



Figura 13: Imagem do laboratório onde foram realizadas as análises cromatográficas e do cromatógrafo utilizado.

#### 4.3. Análise de lipídios

A metodologia para análises de esteróis e *n*-alcanos foi adaptada de WAKEHAM E CANUEL (1988). Inicialmente os sedimentos foram secos em estufa a 50°C, homogeneizados e pesados. Posteriormente, para extração total, foram submetidos aproximadamente 3g a banhos ultrassônicos com solventes na seguinte ordem: diclorometano; diclorometano 50%:metanol 50%; 2X metanol a 35°C por 15 minutos para cada solvente.

Após cada solvente, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado. Todos esses sobrenadantes juntos foram colocados em um rota-evaporador para reduzir o volume até aproximadamente 1 ml, depois transferidos para um vial com heptano, secados em nitrogênio gasoso e identificados.

Em seguida, os extratos foram fracionados em coluna de sílica para obtenção das frações relativas aos *n*-alcanos e esteróis. O extrato total de lipídios foi reeluído com 1ml de heptano e transferido para o topo de uma coluna cromatográfica feita com uma pipeta Pasteur, preenchida com sílica gel (calcinação, ativada a 120°C/24h e desativada com 5% de água destilada) em heptano.

Foram adicionados 2,0 ml de heptano para obtenção da fração F1, 2,0 ml de heptano + tolueno 50% para a fração F2, 2,5ml de heptano + acetato de etila 10% para a fração F3, 2,5ml de heptano + acetato de etila 20% para a fração F4 e 2,0ml de acetato de etila + 2ml de metanol para a fração F5. Neste caso, apenas a fração F1, relativa aos *n*-alcanos e a fração F4 relativa aos esteróis foram recolhidas, secas em nitrogênio e congeladas para posterior análise em cromatografia gasosa.

Anteriormente às análises em cromatografia, os extratos de F1 foram reeluídos com 100 µL de heptano e os extratos da F4 foram também reeluídos com 50 µL de

heptano, derivatizadas com 50 µL de BSTFA e aquecidos em forno a 60°C durante 30 minutos. As amostras foram injetadas em um equipamento de Cromatografia a Gás, GC7890A, HP Agilent Technologies equipado com detector FID e uma coluna capilar HP5 com 30m de comprimento, 320µm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. A temperatura do injetor foi de 280°C e modo de injeção split 1:10 e a temperatura do detector de 300°C.

Para a obtenção dos *n*-alcanos, foi realizada uma rampa de 46,5 minutos com pressão de 4,9 psi, com gás carreador hidrogênio, velocidade média na coluna de 38,3cm/seg. A temperatura inicial do forno foi de 50°C, com 10°C/min até 180°C e 5°C/min até a temperatura final de 320°C .

A metodologia dos esteróis possui uma rampa de 45,5 minutos com pressão de 5psi, com gás carreador hidrogênio e velocidade média na coluna de 35,3 cm/seg. A temperatura inicial do forno foi de 100°C, com 10°C/min até 215°C, 5°C/min até 250°C, 2°C/min até 280°C e 5°C/min até a temperatura final a 320°C.

A curvas de calibração foram feitas a partir de 50 µg/l de padrão de 5- $\alpha$  colestano em soluções com concentrações de 10%, 25%, 50% e 100%.

Os compostos foram identificados por comparação com padrões comerciais injetados e confirmados usando um cromatógrafo a gás GC Agilent HP 7890, acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo (GC/MS) Agilent 5975C MSD, com uma coluna de capilaridade HP-5MS (30m, 0.25mm, 0.25µm de espessura de filme) e temperaturas descritas anteriormente. A Mistura Complexa Não Resolvida foi calculada considerando a linha base e excluindo os picos resolvidos.

O detector de massas apresentou as seguintes configurações: temperatura da fonte de íon 230°C e do quadripolo 150°C, utilização de rotinas fornecidas pelo software

Agilent Chemstation, as análises foram realizadas com elétrons com energia de ionização típica de 70eV, em modo de varredura scan na faixa de 50 a 550 daltons e no modo splitless.

#### 4.4. Análises Estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas nos programas Statistica 7.0 e GraphPadPrism 5.0. Para verificar a normalidade dos dados foi realizado o teste de Shapiro-Wilk, sendo detectados dados não normais, as amostras foram comparadas através do teste de Kruskal-Wallis e teste post hoc de Dunn.

Os gráficos de perfil de profundidade foram realizados no Matlab R2018b. As análises de correlação de Pearson foram realizadas para verificar a relação entre os fluxos e os parâmetros encontrados e uma Análise de Componentes Principais foi gerada para a verificação das relações espaciais e sazonais das variáveis analisadas, gerando uma visualização dos dados mais adequada. Duas Análises de Componentes Principais foram realizadas separadamente, uma incluindo as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas e considerando os fluxos de gases e concentração na água superficial, de fundo e no sedimento e a outra foi realizada considerando-se os pontos de coleta 2, 3, 4, 9, 14, 15, 16 e 17 em Abril e Dezembro e considerando as emissões e concentrações dos gases e os principais parâmetros, esteróis e *n*-alcanos.

## 5. Resultados

### 5.1. Parâmetros ambientais

Durante o ano de 2016, período das quatro campanhas, os valores de precipitação foram maiores nos meses de janeiro a março e novembro e dezembro, e menores de abril a outubro (Figura 14).

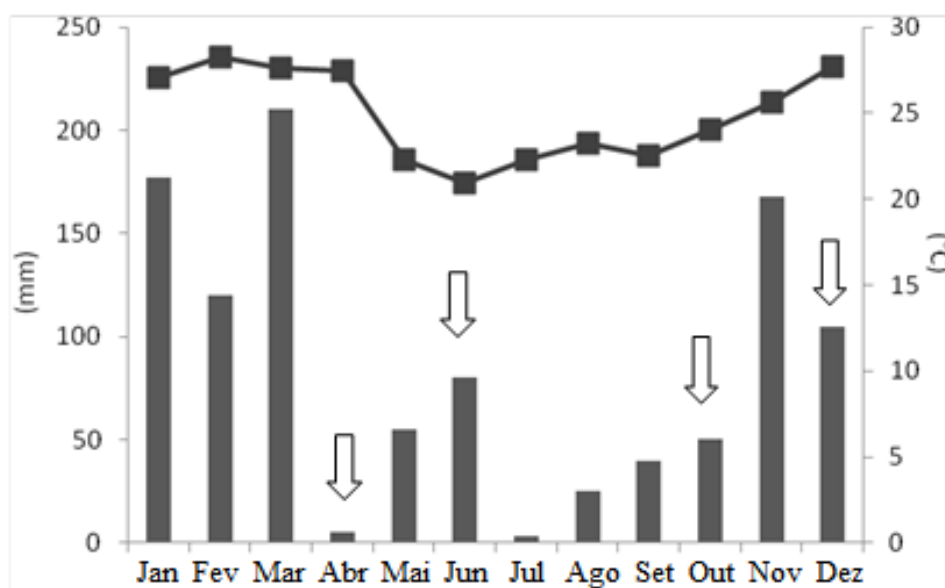


Figura 14: Dados de precipitação (mm - em barras) e temperatura (°C - em linha) na cidade do Rio de Janeiro em 2016, com as setas indicando os meses de coletas. Fonte: INMET (2017).

O mês de abril apresentou a menor precipitação, sendo os valores menores que os esperados para a época, por isso foi considerado o mês seco nas análises lipídicas. O mês de junho apresentou um nível médio de chuvas, principalmente no início do mês.

Em outubro, apesar de ser o início de período de maior ocorrência de chuvas, a precipitação foi baixa e o mês de dezembro apresentou o maior nível, como esperado,

inclusive ocorrendo chuvas durante os dias de coleta e, por isso foi considerado o mês chuvoso nas análises lipídicas.

As maiores temperaturas segundo dados do INMET ocorreram em abril, quando nos dias de coleta as máximas foram maiores que a normal climatológica para a época, chegando aos 35°C. Em dezembro, período esperado de temperaturas mais elevadas, nos dias das coletas as temperaturas estavam em torno de 30°C. Como esperado, as menores temperaturas ocorreram em junho, com máximas de 25°C nos dias de realização das coletas.

Os parâmetros medidos em campo estão de acordo com os dados do INMET com máxima de 33°C de temperatura do ar e 31°C de temperatura da água em abril e máximas de 24°C de temperatura do ar e 22°C de temperatura da água em junho.

O pH apresentou valores entre 7,5 e 10,6, com a maior parte dos valores entre 8 e 9 (Tabela 3), a superfície apresentou valores de oxigênio dissolvido entre 5,8 e 11,12 mg.L<sup>-1</sup>, sendo os menores valores encontrados em abril. No fundo, porém, observamos valores em torno de 0,29 mg.L<sup>-1</sup> em dezembro e 11,3 mg.L<sup>-1</sup> em junho.

A salinidade variou de 10 em abril até 31,6 em dezembro. Os valores de nitrogênio amoniacal foram semelhantes durante o ano, variando de 0,06 a 0,39 mg.L<sup>-1</sup>, ambos resultados em Dezembro.

Em relação aos sólidos totais dissolvidos, os resultados variaram entre 1.620 ppm e 31.100 ppm, sendo que os maiores valores ocorreram em dezembro.

Os perfis de oxigênio dissolvido, temperatura e salinidade de acordo com a profundidade demonstram que oxigênio e a temperatura diminuem conforme a profundidade aumenta, enquanto a salinidade aumenta em maiores profundidades (Figuras 15, 16 e 17).

Os dados de matéria orgânica indicam que em geral os valores foram mais elevados no mês de Dezembro, principalmente nos pontos 2, 3, 9 e 14 (Tabela 4). A granulometria indicou que, no geral, o sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas é de lama arenosa, sendo o ponto 14 uma exceção, onde o sedimento é caracterizado como areia lamosa.



Tabela 3: Dados de Nitrogênio amoniacal ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), Vento (m/s), Temperatura do Ar ( $^{\circ}\text{C}$ ), Temperatura da Água ( $^{\circ}\text{C}$ ), pH, Salinidade (ppt), Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg/L}$ ), Sólidos Dissolvidos Totais (TDS-ppm) nas quatro coletas, na superfície e no fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas.

	<b>Nitrog</b>	<b>Vento</b>	<b>Temp Ar</b>	<b>Temp Água</b>	<b>pH</b>	<b>Sal</b>	<b>OD</b>	<b>TDS</b>
Abril (Sup)	0,13-0,15	0-4,6	29,5-33	29,95-31,8	8,03-9,21	9,95-11,07	5,88-7,81	4400-5980
Abril (Fun)	0,14-0,26			29,7-30,2	8,13-8,45	11,1-11,2	1,95-4,55	-
Junho (Sup)	0,07-0,23	0-4,1	19-24,5	20-22,5	8,3-9,56	14,25-14,98	5,98-11,12	1620-7990
Junho (Fun)	0,09-0,22			20,3-22,69	7,5-9,54	14,62-20,72	0,84-11,35	5370-10000
Outubro (Sup)	0,13-0,25	0-3,4	28-31	27-30	8,67- 10,62	16,43 – 17,34	8,5 – 8,86	7270-8890
Outubro (Fun)	0,13-0,21			25,5-29,41	8,51-10,15	16-92-18,58	0,46-7,46	7300-8990
Dezembro (Sup)	0,06-0,39	1,3-	28 - 31	28-31	7,64 – 8,91	20,14 – 24,37	6,59 – 8,92	16500 - 22900
Dezembro (Fun)	0,07-0,12			27,07-31,53	7,14 -8,93	14-31,6	0,29-9,26	22400-31100

\*Os dados de nitrogênio amoniacal em todas as coletas e pH, salinidade no fundo em Abril e oxigênio dissolvido em Abril e Outubro

foram fornecidos pela SMAC (Secretaria Municipal de Meio Ambiente).

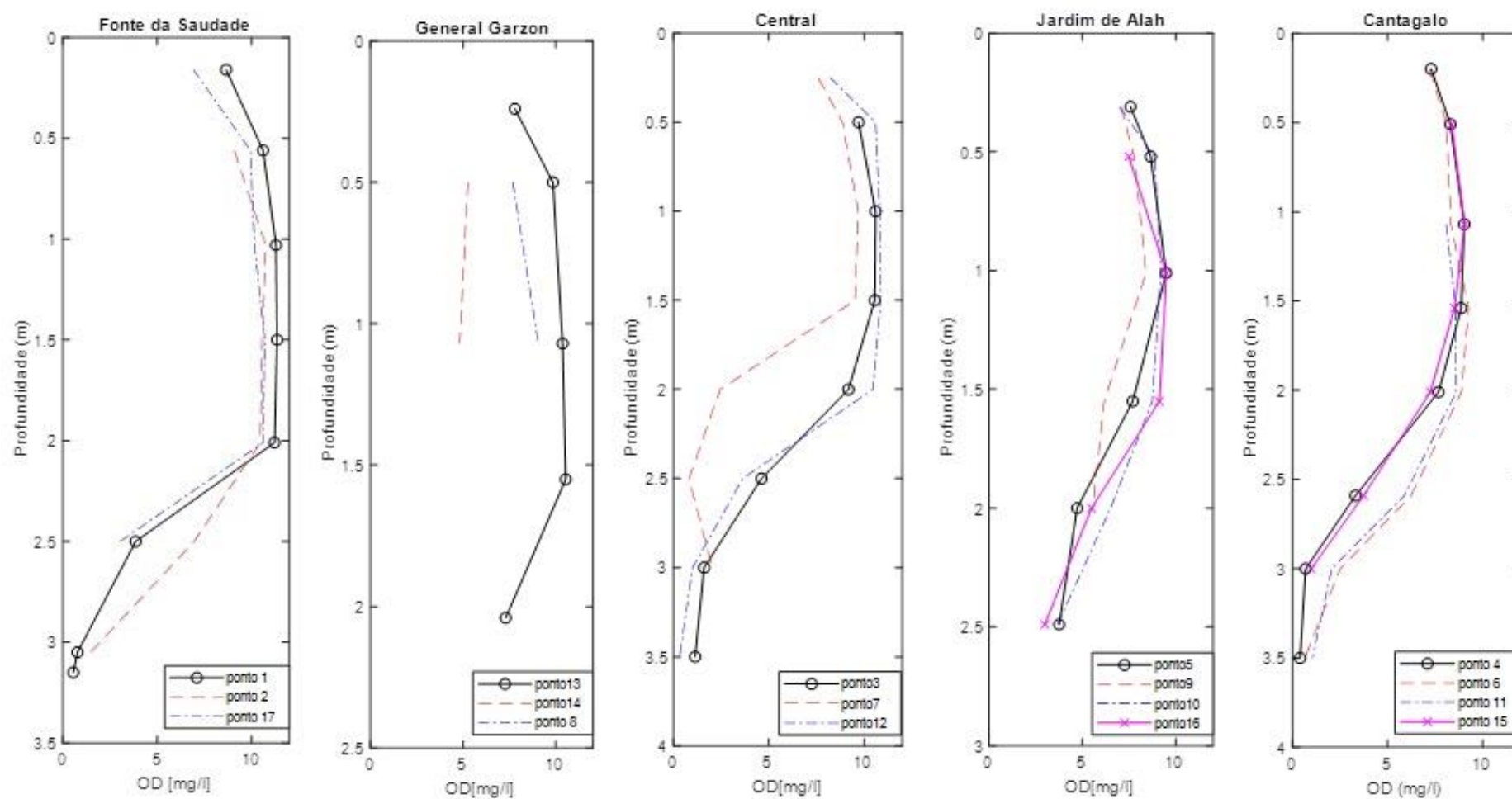


Figura 15: Perfil de oxigênio dissolvido (mg/l) de acordo com a profundidade (m), no mês de dezembro na Lagoa Rodrigo de Freitas.

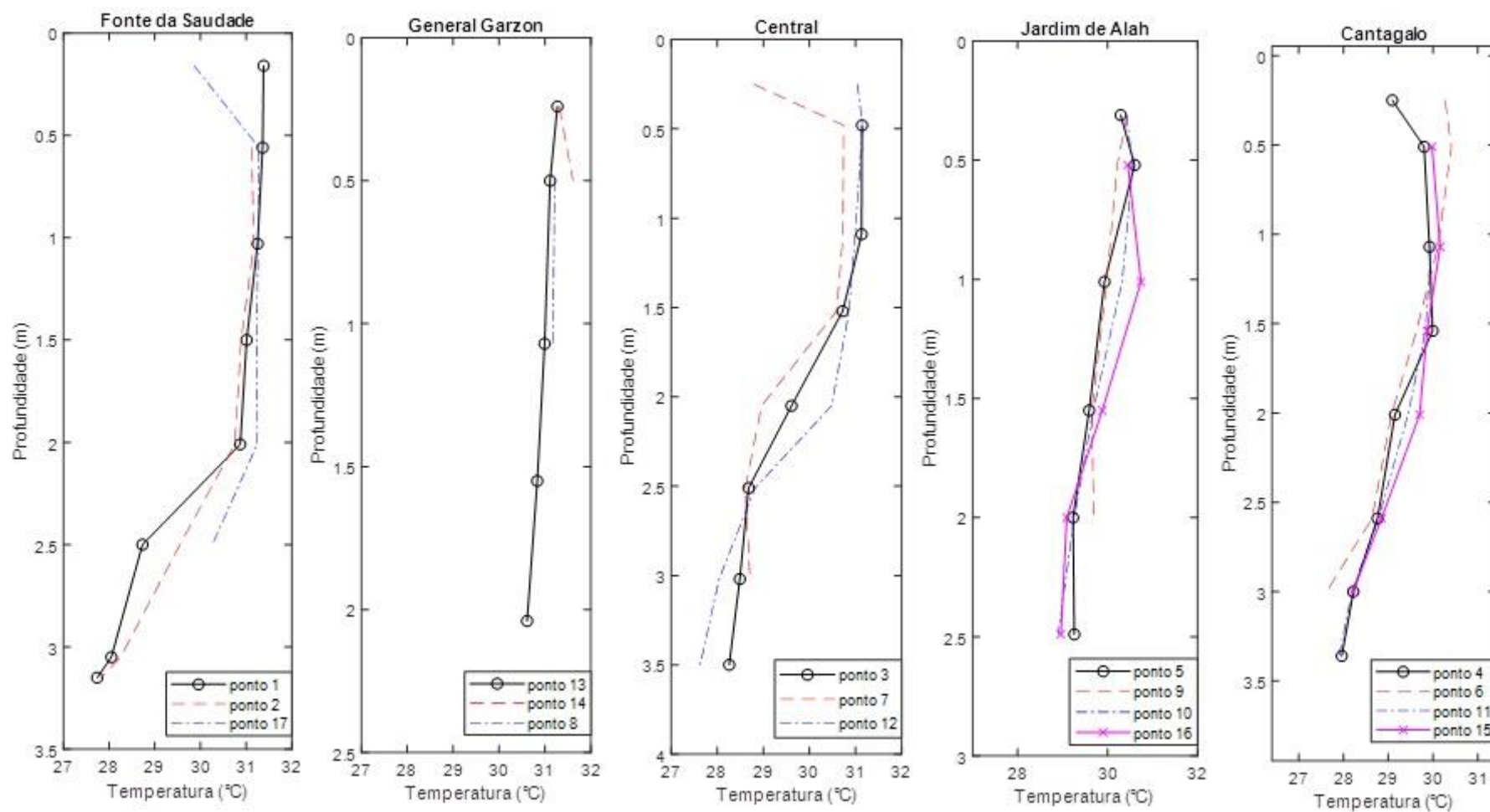


Figura 16: Perfil de temperatura (°C) de acordo com a profundidade (m), no mês de dezembro na Lagoa Rodrigo de Freitas.

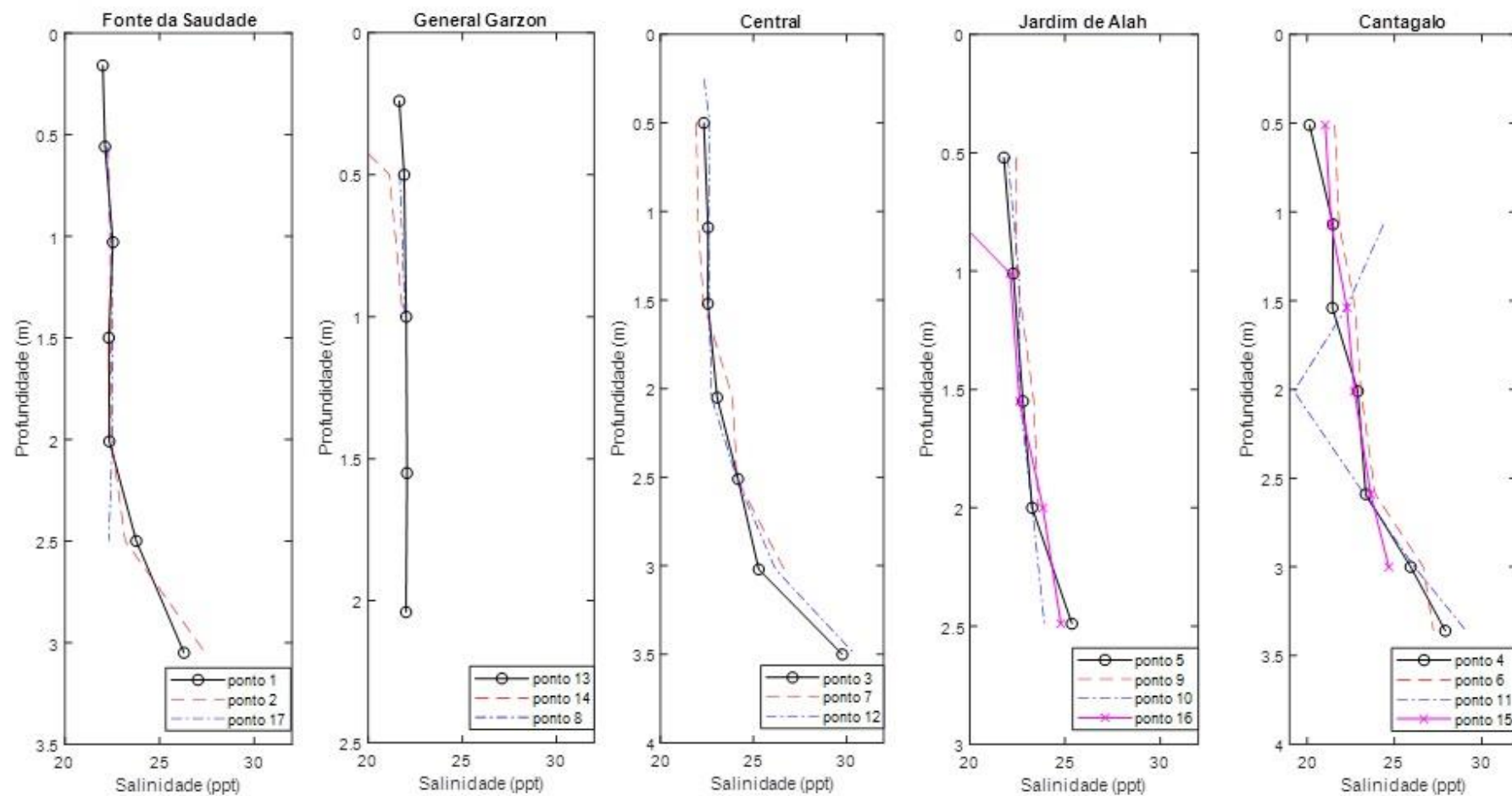


Figura 17: Perfil de salinidade (ppt) de acordo com a profundidade (m), no mês de dezembro na Lagoa Rodrigo de Freitas.

Tabela 4: Dados de matéria orgânica (%MO) e Granulometria (%Areia e %Lama) nos pontos analisados, em Abril e Dezembro de 2016.

PONTOS	MESES	%MO	%AREIA	%LAMA
2	Abril	16,5	14,9	85,0
	Dezembro	20,3	18,9	81,1
3	Abril	16,6	9,9	90,1
	Dezembro	17,8	14,4	85,6
4	Abril	9,9	16,9	83,1
	Dezembro	4,5	52,3	47,7
9	Abril	13,0	22,0	78,0
	Dezembro	16,4	26,3	73,7
14	Abril	2,1	97,6	2,3
	Dezembro	16,3	61,1	38,9
15	Dezembro	3,4	21,3	78,8
16	Dezembro	6,7	40,1	59,9
17	Dezembro	8,3	35,0	65,0

## 5.2. Distribuição de *n*-alcanos e esteróis

Os *n*-alcanos individuais variaram principalmente do C14 ao C38 (Tabela 5), com valores entre não detectável ( $<0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) a  $4,65 \mu\text{g.g}^{-1}$  do C29 no ponto 14 em dezembro.

As menores concentrações do total de *n*-alcanos foram encontradas no ponto 15 e 4 em dezembro, com  $1,02 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $1,52 \mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente enquanto a maior concentração ocorreu no ponto 14 também em dezembro, com  $24,27 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Em abril, o maior valor ocorreu no ponto 9, com  $16,75 \mu\text{g.g}^{-1}$  e o menor valor ocorreu no ponto 14, com  $3,73 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Na maioria dos pontos, os valores totais foram mais elevados em abril, com exceção do ponto 14, onde o inverso foi observado. Também verificamos que na em abril os resultados variaram menos entre os pontos de coleta.

O C29 foi o composto predominante na maior parte dos pontos, seguido pelo C27 ou C31, mostrando a importância dos compostos de cadeia longa presentes no ambiente.

Além disso, a soma dos alcanos de cadeia longa foi maior em praticamente todos os casos. No entanto, em alguns pontos, o C16, foi o principal composto, mostrando que os alcanos de cadeia curta também foram relevantes em determinadas regiões.

Na maioria dos pontos de coleta foi detectada uma Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), através da ocorrência da elevação na linha de base (Figura 18), que variou de  $37,74 \mu\text{g.g}^{-1}$  (74,21%), no ponto 4 em abril, a  $224,51 \mu\text{g.g}^{-1}$  (94,21%) no ponto 9 em dezembro. A concentração dessa mistura foi mais alta na estação chuvosa, apesar de não estar presente em todos os pontos.

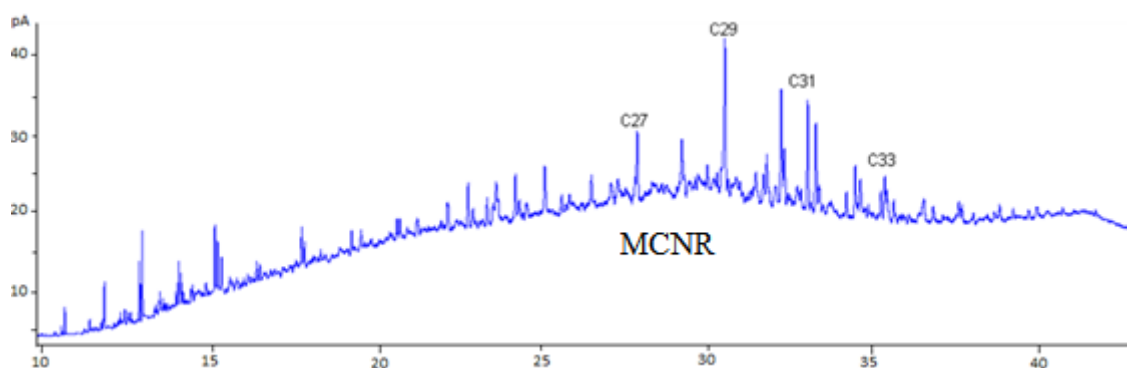


Figura 18: Resultado da análise de cromatografia da amostra 9D, exemplificando a presença da Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR).

Considerando os esteróis, neste trabalho identificamos o coprostanol ( $5\beta$ -colestano- $3\beta$ -ol), epicoprostanol ( $5\beta$ -colestano- $3\alpha$ -ol), colesterol (Colest-5-en- $3\beta$ -ol), colestanoona ( $5\alpha$ -colestano-3-ona), colestanol ( $5\alpha$ -colestano- $3\beta$ -ol), ergosterol ((22E)-ergosta-5,7,22-

trien-3 $\beta$ -ol), campesterol (24-methylcholest-5-en-3-ol),  $\beta$ -stigmasterol (24-ethylcholest-5,22(E)-dien-3  $\beta$ -ol), estigmastanol ((3 $\beta$ )-stigmastan-3-ol;(3 $\beta$ ,5  $\alpha$ )),  $\beta$ -sitosterol (24-ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol) e  $\beta$ -sitostanol (24-etil-5 $\alpha$ -colestan-3 $\beta$ -ol).

As concentrações individuais dos compostos nas amostras variaram de não detectável (<0,01  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) até 16,42  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , valor do estigmastanol no ponto 9 em abril. A concentração total de esteróis variou de 3,5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  no ponto 4 em abril a 56,01  $\mu\text{g.g}^{-1}$  no ponto 9 em abril (Tabela 5). Assim, os resultados indicaram que abril apresentou maiores concentrações, principalmente no ponto próximo ao Canal do Jardim de Alah (Ponto 9), onde o estigmastanol foi o principal esterol, seguido pelo  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol. Em dezembro, as concentrações foram mais elevadas nos pontos 2 e 14, sendo o  $\beta$ -sitosterol o principal composto nesses pontos, também com grande importância do  $\beta$ -sitostanol e estigmastanol.

O  $\beta$ -sitostanol foi o composto mais abundante em 6 pontos (2A, 3A, 14A; 2D, 3D, 4D) chegando a 50% de concentração total nos pontos 3 em abril e dezembro e no ponto 4 em dezembro, mostrando sua grande relevância no local (Figura 19). O  $\beta$ -sitosterol foi o mais abundante nos pontos 9, 14, 15 e 17 em dezembro e o estigmastanol em 4 e 9 em abril, 16 em dezembro.

Já os esteróis com menores concentrações totais foram o ergosterol e a colestanona, com 5,49 e 5,59  $\mu\text{g.g}^{-1}$  respectivamente, indicando uma baixa presença no local estudado. O coprostanol e epicoprostanol foram mais abundantes nos pontos 14 e 9, sendo que em alguns pontos esses valores foram pouco relevantes.

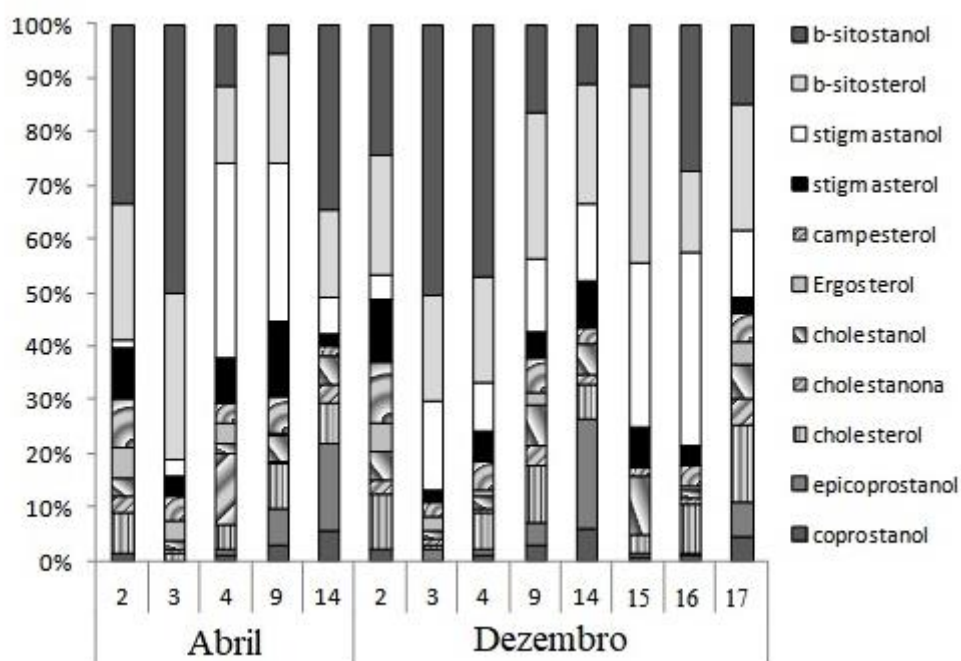


Figura 19: Proporção de esteróis nos pontos de coleta na Lagoa Rodrigo de Freitas durante a estação seca (Abril) e chuvosa (Dezembro). Os símbolos no gráfico estão na mesma ordem que as legendas.



Tabela 5: Concentrações e principais características dos *n*-alcanos e esteróis encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas, durante as estações seca (Abril-A) e chuvosa (Dezembro-D).

PONTOS	2		3		4		9		14		15		16		17	
	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D
	<i>n</i> -alcanos ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )															
Max	C29	C29	C29	C16	C16/C29	C16	C29	C29	C16	C29	-	C16	-	C29	-	C29
CC	1,76	1,46	1,76	0,91	2,47	0,59	2,95	1,75	1,43	2,82	-	0,96	-	1,23	-	1,90
CL	10,65	4,39	7,59	1,3	4,1	0,8	12,0	7,61	1,88	17,96	-	0,74	-	2,83	-	6,14
MCNR	217,33	110,91	122,17	nd	37,74	nd	175,95	224,51	nd	215,50	-	nd	-	nd	-	162,15
Total	14,0	6,65	10,38	2,40	7,9	1,52	16,75	10,53	3,73	24,27	-	1,02	-	4,53	-	9,56
	Esteróis ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )															
cop	0,55	0,72	0,02	0,02	0,04	0,10	1,83	0,77	0,45	1,94	-	0,04	-	0,06	-	0,98
epi	0,02	0,02	0,02	0,12	0,04	0,12	3,67	1,04	1,24	6,32	-	0,03	-	0,02	-	1,40
col	2,23	3,10	0,12	0,05	0,16	0,59	4,79	2,67	0,56	2,07	-	0,16	-	0,50	-	3,01
c-ona	1,03	0,81	0,04	0,06	0,47	0,07	0,18	0,98	0,26	0,61	-	0,02	-	0,06	-	1,02
c-nol	1,00	1,64	0,12	0,09	0,07	0,18	2,68	1,98	0,42	1,79	-	0,53	-	0,08	-	1,43
erg	1,71	1,56	0,30	0,14	0,12	0,09	0,21	0,50	0,02	0,02	-	0,02	-	0,05	-	0,81
camp	2,91	3,41	0,38	0,15	0,14	0,46	3,79	1,62	0,13	0,93	-	0,07	-	0,19	-	1,20
estig	2,82	3,53	0,29	0,13	0,29	0,52	7,96	1,26	0,19	2,64	-	0,35	-	0,21	-	0,63
estig-nol	0,52	1,44	0,25	0,90	1,26	0,78	16,42	3,47	0,51	4,52	-	1,47	-	1,97	-	2,59
sit	7,82	6,72	2,51	1,09	0,51	1,71	11,40	6,91	1,24	6,93	-	1,55	-	0,82	-	4,98
sit-nol	10,31	7,36	4,00	2,76	0,40	4,10	3,07	4,10	2,64	3,50	-	0,55	-	1,49	-	3,15
Total	30,9	30,2	8,0	5,5	3,5	8,7	56,0	25,3	7,6	31,2	-	4,7	-	5,4	-	21,2

Max= Número do carbono com concentração máxima; CC= cadeia curta ( $\leq\text{C20}$ ); LC = cadeia longa ( $>\text{C20}$ ); MCNR= Mistura Complexa Não Resolvida; – indica que não houve coleta; nd=não detectável; cop = coprostanol, epi=epicoprostanol, col= colesterol, c-ona= colestano, c-nol=colestanol, erg=ergosterol, camp=campesterol, stig=estigmaterol, stig-nol= estigmastanol, sit=  $\beta$ -sitosterol, sit-nol=  $\beta$ -sitostanol and Total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )

### 5.3. Fluxo difusivo

Os fluxos considerados válidos foram aqueles que representaram coeficiente de determinação  $r^2 \geq 0,8$ . Os fluxos difusivos encontrados apresentaram grande variação entre os pontos e entre as campanhas.

Com relação ao  $\text{CH}_4$ , os valores variam de  $-83,39 \text{ mg.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , no ponto 4 (Região Cantagalo) em dezembro, a  $776,15 \text{ mg.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , no ponto 14 (Região General Garzon) em abril. Os fluxos foram predominantemente positivos, sendo que apenas em dezembro ocorreram valores negativos, os quais não foram muito representativos.

A maior média ocorreu em outubro (Tabela 6), enquanto a menor média ocorreu em junho. A oscilação dos resultados não foi muito alta, comparando com os resultados de  $\text{CO}_2$  (Figura 20).

Em relação ao  $\text{CO}_2$ , os valores variaram de  $-7.199,8 \text{ mg.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , no ponto 16 em dezembro, a  $6.915,56 \text{ mg.m}^{-2}\text{d}^{-1}$  no ponto 22, também em Dezembro. Os fluxos foram predominantemente negativos em todas as campanhas. A maior média também ocorreu em outubro (Tabela 6), assim como para o metano e a menor média ocorreu em abril. A amplitude dos dados se mostrou bem alta em abril e dezembro (Figura 21).

Para o  $\text{N}_2\text{O}$ , a variação foi de  $-2,73 \text{ mg.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , no ponto 14 em dezembro, a  $8,21 \text{ mg.m}^{-2}\text{d}^{-1}$  no ponto 3, em junho. Ocorreram fluxos positivos e negativos, com predominância dos positivos (Figura 22). A menor média ocorreu em outubro (Tabela 6), ao contrário do ocorrido nos fluxos de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , sendo o único período de média negativa. A maior média ocorreu em junho, época das menores médias de fluxo de  $\text{CH}_4$ .

De acordo com o teste de Kruskal-Wallis, os fluxos de  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$  foram considerados significativamente diferentes nas quatro coletas (abril, junho, outubro e dezembro) ( $p < 0,05$ ,  $p = 0,0009$  ( $\text{CH}_4$ );  $p = 0,000002$  ( $\text{N}_2\text{O}$ )).

O teste post hoc de Dunn indicou que nos dois casos os meses que apresentaram diferença foram: Junho e Outubro; Junho e Dezembro. No entanto, para o CO<sub>2</sub>, os fluxos não foram considerados diferentes. ( $p > 0,05$ ;  $p = 0,1694$ ).

Entre as cinco regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas (Região Fonte da Saudade, Região General Garzon, Região Central, Região Cantagalo e Região Jardim de Alah) (Figuras 23, 24 e 25), os fluxos difusivos não foram considerados significativamente diferentes para todos os gases ( $p > 0,05$ ,  $p = 0,2344$  (CH<sub>4</sub>);  $p = 0,9706$  (CO<sub>2</sub>);  $p = 0,2232$  (N<sub>2</sub>O)).

Os menores valores do fluxo difusivo de CH<sub>4</sub> foram encontrados na região Cantagalo, enquanto os maiores valores ocorreram na região General Garzon, com resultados bem acima dos demais. Em relação ao fluxo de CO<sub>2</sub>, os valores não variaram muito em relação às regiões, sendo que a região General Garzon atingiu os menores resultados. Quanto ao N<sub>2</sub>O, os valores também não foram discrepantes, sendo que apenas a região Fonte da Saudade obteve resultados inferiores.

Tabela 6: Média e erro padrão dos valores do fluxo difusivo dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O, nas quatro coletas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Valores em mgm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>.

Fluxo	Difusivo		
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
<b>Abril</b>	117,9±73,3 (n=10)	-342,7±899,3 (n=5)	1,8±0,2 (n=10)
<b>Junho</b>	55,1±18,3 (n=15)	-1326,8±218,5 (n=6)	6,3±0,4 (n=10)
<b>Outubro</b>	158,4±28,8 (n=17)	-1882,9±101,4 (n=11)	-0,4±0,3 (n=5)
<b>Dezembro</b>	119,1±27,2 (n=14)	-1592,3±982,5 (n=15)	0,1±0,4 (n=16)
<b>Média</b>	113,7±18	-1466,8±415,5	1,97±0,4

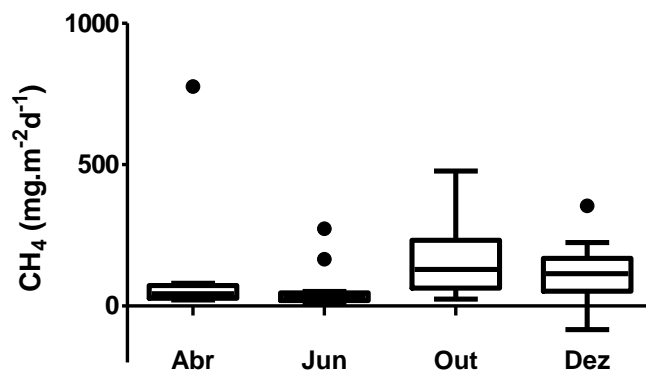


Figura 20: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CH<sub>4</sub> nas quatro campanhas de coleta realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

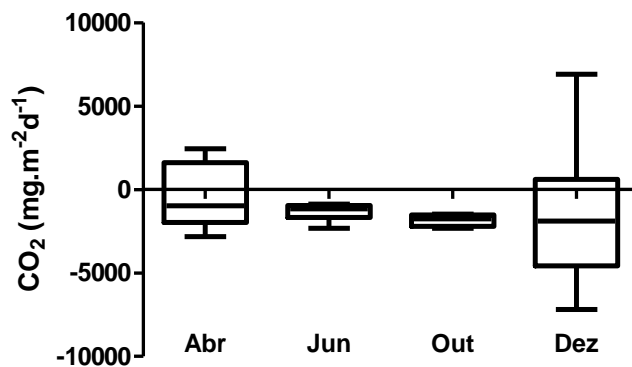


Figura 21: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CO<sub>2</sub> nas quatro campanhas de coleta realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

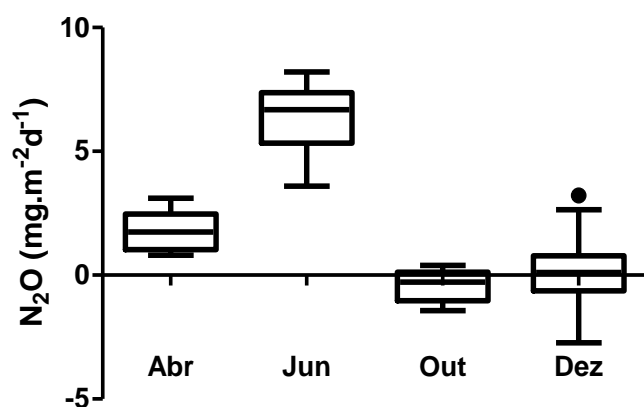


Figura 22: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de N<sub>2</sub>O nas quatro campanhas de coleta realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

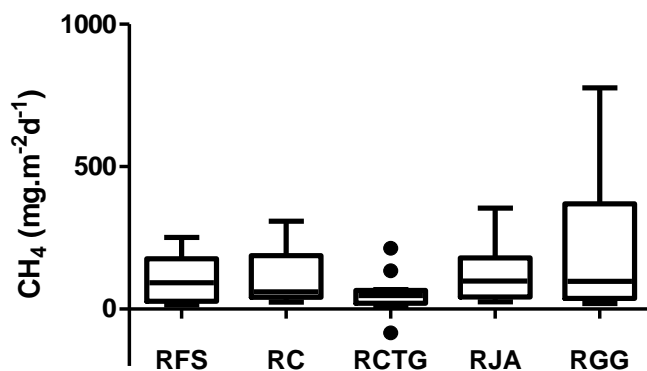


Figura 23: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CH<sub>4</sub>, de acordo com as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

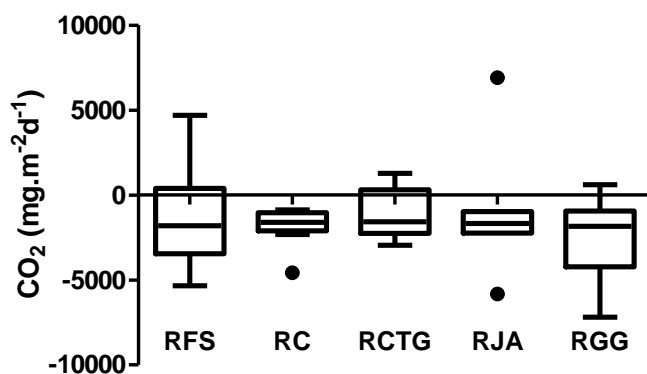


Figura 24: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de CO<sub>2</sub>, de acordo com as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

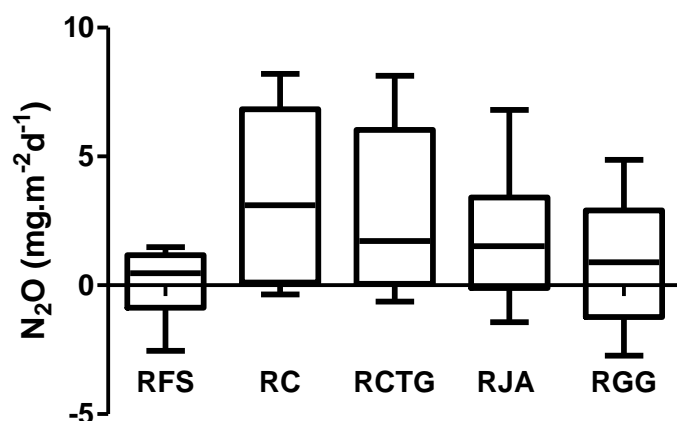


Figura 25: Box plot dos resultados dos fluxos difusivos de N<sub>2</sub>O, de acordo com as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

#### 5.4. Fluxo ebulitivo

Em relação ao fluxo ebulitivo de CH<sub>4</sub>, os valores variaram de 0,007 mg.m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, no ponto 6 em junho a 888,4 mg.m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> no ponto 14 em abril. A maior média ocorreu em outubro enquanto a menor média aconteceu em dezembro (Tabela 7; Figura 26).

Para o CO<sub>2</sub>, os valores variaram de 0,03 mg.m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, no ponto 5 em dezembro de 2016 a 96,4 mg.m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> no ponto 14 em outubro. O fluxo foi mais elevado também em outubro e a menor média ocorreu em junho (Figura 27). Observamos que para os dois gases o mês de outubro foi o período de fluxos mais elevados.

Entre as cinco regiões apresentadas (Região Fonte da Saudade, Região General Garzon, Região Central, Região Cantagalo e Região Jardim de Alah), a Região General Garzon apresentou valores bem mais elevados de emissões dos dois gases (Figuras 28 e 29), enquanto que as outras regiões apresentaram médias semelhantes.

De acordo com o teste de Kruskal Wallis, os valores do fluxo ebulitivo variaram significativamente para o metano e para o dióxido de carbono, respectivamente ( $p < 0,05$ ,

$p=0,0075$  e  $p=0,0007$ ). No caso do metano, o teste post hoc de Dunn identificou que a diferença ocorreu entre os meses Junho e Outubro e no caso do dióxido de carbono entre: Junho e Dezembro; Outubro e Dezembro. Entre as regiões, os valores também foram considerados significativamente diferentes para o metano e dióxido de carbono, respectivamente ( $p<0,05$ ,  $p=0,0178$  e  $p=0,004$ ). Para o metano, o teste pot hoc de Dunn indicou diferença entre as regiões General Garzon e Jardim de Alah, enquanto para o dióxido de carbono as diferenças foram identificadas entre: Região Central e General Garzon; Jardim de Alah e General Garzon.

Tabela 7: Média e erro padrão dos valores do fluxo ebulitivo dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , nas quatro coletas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Valores em  $\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ .

<b>Ebulitivo</b>		
<b>Fluxo</b>	<b><math>\text{CH}_4</math></b>	<b><math>\text{CO}_2</math></b>
<b>Abril</b>	87,3 $\pm$ 242,6	7,1 $\pm$ 25,2
<b>Junho</b>	15,5 $\pm$ 48,6	0,7 $\pm$ 1,3
<b>Outubro</b>	130,4 $\pm$ 284,7	9,4 $\pm$ 26,8
<b>Dezembro</b>	4,0 $\pm$ 10,5	2,6 $\pm$ 9,2
<b>Média</b>	58,3 $\pm$ 188,7	5,0 $\pm$ 18.8

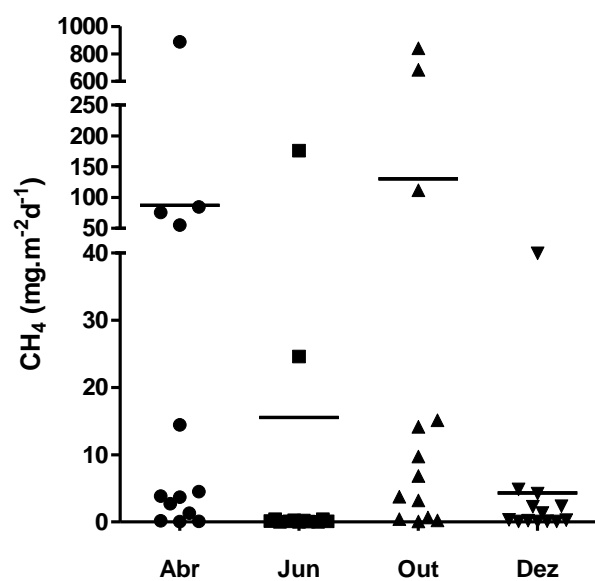


Figura 26: Fluxo ebulitivo de  $\text{CH}_4$  nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

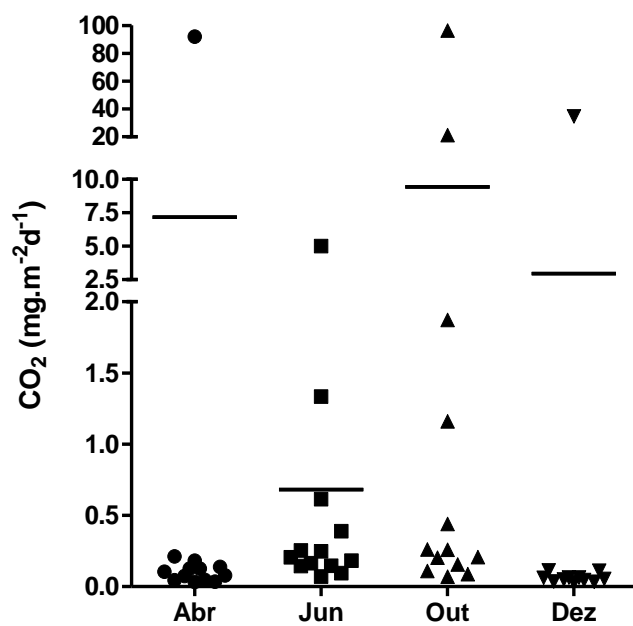


Figura 27: Fluxo ebulitivo de  $\text{CO}_2$  nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.



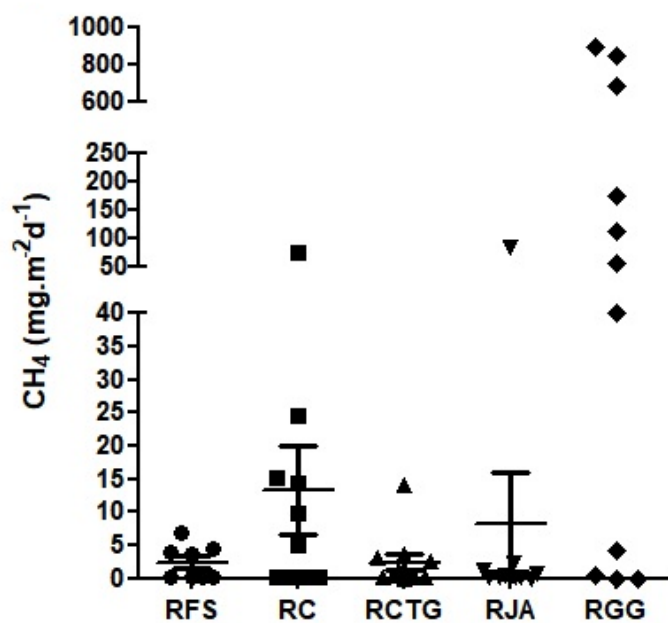


Figura 28: Fluxo ebulitivo de CH<sub>4</sub>, de acordo com as cinco regiões delimitadas na Lagoa

Rodrigo de Freitas, em 2016.

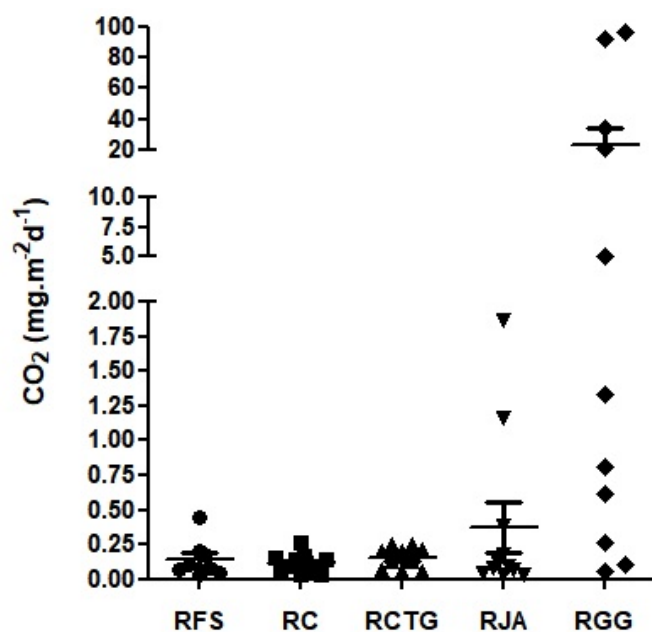


Figura 29: Fluxo ebulitivo de CO<sub>2</sub>, de acordo com as cinco regiões delimitadas na Lagoa

Rodrigo de Freitas, em 2016.

### 5.5. Concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na água do sedimento, água de fundo e água superficial

As concentrações de metano na água superficial variaram de 18,2 e 22,9 µgCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> em junho e outubro, respectivamente, a 524 µg CH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> em dezembro. Na água de fundo, os menores valores de metano ocorreram em dezembro (29,8 µg CH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>) e as maiores concentrações foram encontradas em abril e junho (48 e 49 µg CH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup>, respectivamente). Na água do sedimento, a variação foi de 149,4 µg CH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> em junho a 1201 µgCH<sub>4</sub>.L<sup>-1</sup> em dezembro (Figuras 30, 31 e 32)

No caso do dióxido de carbono, as concentrações variaram de 140,7 µgCO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> em outubro a 6180,2 µg CO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> em dezembro (Tabela 8) na água superficial. Na água de fundo, as menores concentrações ocorreram em outubro (310,4 µg CO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>) e os valores mais elevados em dezembro (36971,9µg CO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>). Na água de sedimento, os valores variaram de 2013,1 µg CO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> em dezembro a 11970 µg CO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> em outubro e foram mais elevados que os valores de metano (Tabela 8), indicando maior concentração de dióxido de carbono nas águas dessa lagoa (Figuras 33, 34 e 35).

Tabela 8: Média dos valores das concentrações de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na água de superfície, fundo e do sedimento. Valores em µg.L<sup>-1</sup>.

	CH <sub>4</sub>			CO <sub>2</sub>		
	Superf.	Fundo	Sedimento	Superf.	Fundo	Sedimento
<b>Abril</b>	44,4	48,0	193,9	937,9	1166,3	4547,1
<b>Junho</b>	18,2	49,0	149,4	1031,2	3010,1	5029,1
<b>Outubro</b>	22,9	41,0	131,6	140,7	310,4	11970,0
<b>Dezembro</b>	524,0	29,8	1201,0	6180,2	36971,9	2013,1

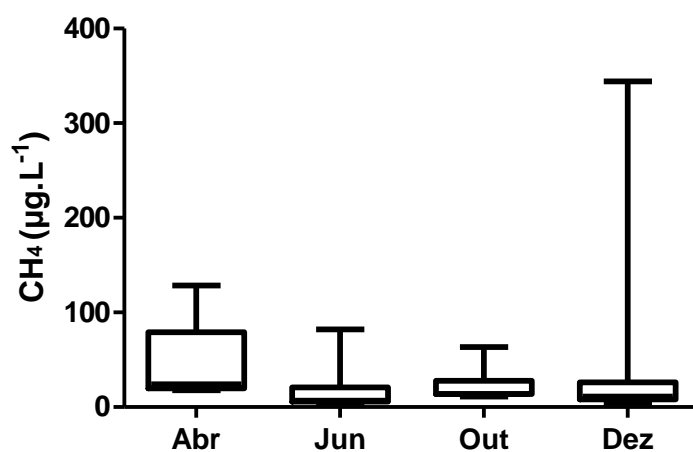


Figura 30: Box plot da concentração de metano na água superficial, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

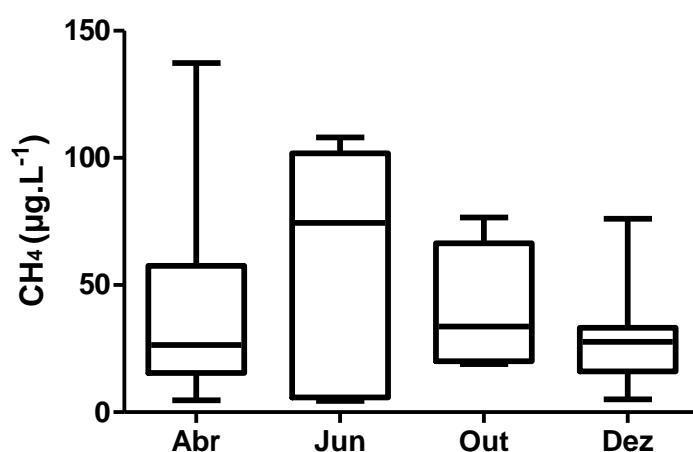


Figura 31: Box plot da concentração de metano na água de fundo, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

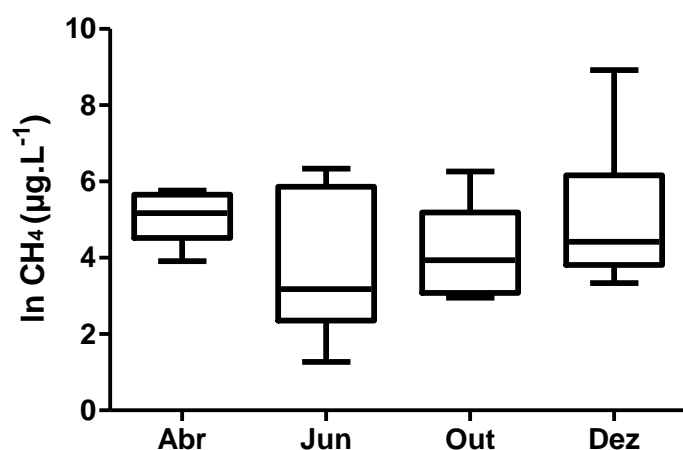


Figura 32: Box plot da concentração de metano na água no sedimento, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Os valores da água no sedimento foram processados em logaritmo natural das concentrações.

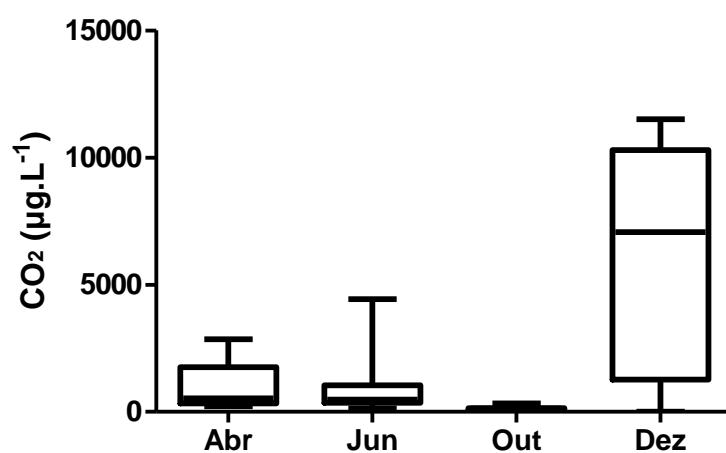


Figura 33: Box plot da concentração de dióxido de carbono na água superficial, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

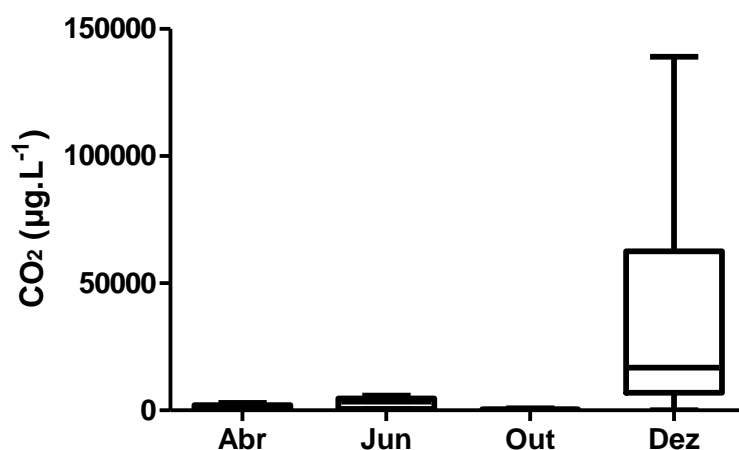


Figura 34: Box plot da concentração de dióxido de carbono na água de fundo, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

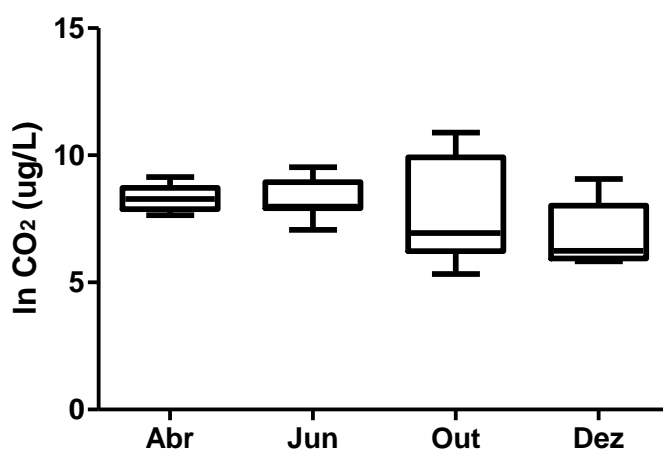


Figura 35: Box plot da concentração de dióxido de carbono na água no sedimento, nas quatro campanhas realizadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016. Os valores da água no sedimento foram processados em logaritmo natural das concentrações.

As concentrações de gás metano apresentaram valores mais elevados na água do sedimento, indicando que esse compartimento é uma fonte desse gás. As concentrações de dióxido de carbono, em quase todas as estações também ocorreram em maior

concentração na água do sedimento, sendo o mês de dezembro uma exceção, com valores mais elevados na água de fundo.

No geral, as maiores concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ocorreram no mês de dezembro, com exceção do metano na água de fundo, quando junho teve as maiores concentrações. E em relação ao  $\text{CO}_2$  na água do sedimento, as concentrações mais elevadas ocorreram em outubro.

## 5.6. Análises estatísticas

As correlações (Tabela 9) indicam a existência de uma influência positiva significativa entre a temperatura da água de superfície e os fluxos ebulitivos (Figura 23), com valores de 0,27 e 0,35 para a relação entre a temperatura e o metano e o gás carbônico, respectivamente. Os gráficos de regressão linear (Figura 36) também apresentaram essa relação.

Outro parâmetro que se mostrou relacionado significativamente com o fluxo ebulitivo foi a profundidade, com correlações negativas e valores de -0,53 e -0,54 para o fluxo de metano e dióxido de carbono, respectivamente. Assim como para a temperatura, os gráficos de regressão linear (Figura 36) também evidenciaram essa relação.

Os fluxos difusivos apresentaram uma correlação negativa com o vento e indicando uma correlação negativa significativa com o fluxo de óxido nítrico (-0,36). O oxigênio dissolvido, no geral, apresentou correlações negativas com os fluxos, principalmente no fundo. A porcentagem de areia se mostrou significativa para o fluxo ebulitivo, com correlações positivas e no caso da lama as correlações foram negativas. Essa relação entre granulometria e fluxo ebulitivo também foi evidenciada nos gráficos de regressão linear (Figura 37).

O total de esteróis apresentou correlação positiva com os fluxos ebulitivos e difusivos, assim como a razão entre o coprostanol e colestanol ( $R_{\text{copro}}$ ). As concentrações de esteróis e alcanos, em geral, também apresentaram uma correlação positiva com a %areia e negativa com a %lama, enquanto a profundidade indicou uma correlação negativa.

Tabela 9: Correlações entre os parâmetro medidos na Lagoa Rodrigo de Freitas, usando o método de deleção *pairwise*.

	CH <sub>4e</sub>	CO <sub>2e</sub>	CH <sub>4d</sub>	CO <sub>2d</sub>	N <sub>2</sub> Od	CH <sub>4s</sub>	CH <sub>4f</sub>	CH <sub>4sed</sub>	CO <sub>2s</sub>	CO <sub>2f</sub>	CO <sub>2sed</sub>	Prof.	Vento	T.ágs	ODs
<b>CH<sub>4e</sub></b>	1,00														
<b>CO<sub>2e</sub></b>	<u>0,90</u>	1,00													
<b>CH<sub>4d</sub></b>	<u>0,55</u>	<u>0,48</u>	1,00												
<b>CO<sub>2d</sub></b>	0,25	0,26	0,31	1,00											
<b>N<sub>2</sub>Od</b>	0,03	-0,10	-0,15	-0,11	1,00										
<b>CH<sub>4s</sub></b>	0,24	0,22	0,22	0,51	-0,27	1,00									
<b>CH<sub>4f</sub></b>	<u>0,78</u>	<u>0,72</u>	<u>0,43</u>	0,42	0,38	<u>0,47</u>	1,00								
<b>CH<sub>4sed</sub></b>	-0,05	0,19	-0,02	-0,26	-0,35	0,01	0,04	1,00							
<b>CO<sub>2s</sub></b>	-0,04	-0,08	-0,03	0,09	-0,05	-0,12	-0,12	-0,10	1,00						
<b>CO<sub>2f</sub></b>	-0,12	0,12	0,03	0,16	<u>-0,52</u>	0,16	0,01	<u>0,87</u>	0,03	1,00					
<b>CO<sub>2sed</sub></b>	<u>0,56</u>	<u>0,55</u>	0,03	-0,25	-0,05	-0,02	0,21	0,13	-0,20	-0,02	1,00				
<b>prof.</b>	<u>-0,53</u>	<u>-0,54</u>	0,06	0,00	0,11	-0,06	0,14	-0,05	-0,12	-0,10	0,30	1,00			
<b>vento</b>	0,01	0,02	-0,08	-0,16	<u>-0,36</u>	-0,02	0,33	0,03	-0,04	-0,05	0,04	-0,01	1,00		
<b>Táguas</b>	<u>0,27</u>	<u>0,35</u>	0,24	0,05	<u>-0,82</u>	0,23	0,04	0,15	0,16	0,23	-0,04	0,07	-0,17	1,00	
<b>ODáguas</b>	0,22	0,18	-0,18	-0,01	-0,07	0,01	-0,03	-0,10	-0,26	-0,20	-0,08	-0,08	-0,08	<u>0,42</u>	1,00
<b>Táguaf</b>	0,19	0,20	0,26	0,02	<u>-0,76</u>	0,16	-0,05	0,28	0,26	0,36	-0,06	-0,00	-0,15	<u>0,91</u>	<u>0,42</u>
<b>ODáguaf</b>	-0,15	-0,07	-0,18	-0,07	<u>0,35</u>	-0,13	-0,18	0,09	-0,13	0,00	-0,18	-0,13	0,06	<u>-0,42</u>	-0,06
<b>%areia</b>	<u>0,74</u>	<u>0,79</u>	<u>0,40</u>	0,07	-0,01	0,26	<u>0,54</u>	<u>0,49</u>	-0,03	<u>0,38</u>	0,18	-0,03	0,01	0,23	0,17
<b>%lama</b>	<u>-0,54</u>	<u>-0,56</u>	-0,27	0,04	0,04	-0,13	-0,21	-0,31	0,01	-0,21	-0,03	0,09	0,05	-0,15	-0,27
<b>cop</b>	-0,62	<u>-0,77</u>	-0,55	0,15	-0,04	0,05	-0,40	<u>-0,58</u>	0,13	-0,46	<u>-0,77</u>	1,00	0,10	-0,23	0,27
<b>epi</b>	0,28	0,43	0,38	-0,09	0,12	-0,31	0,07	0,53	<u>-0,58</u>	0,40	<u>0,78</u>	<u>-0,63</u>	-0,30	0,30	0,30
<b>est</b>	<u>-0,69</u>	<u>-0,89</u>	-0,61	0,12	0,17	-0,12	<u>-0,62</u>	<u>-0,68</u>	0,27	<u>-0,58</u>	<u>-0,91</u>	<u>0,90</u>	0,04	-0,48	0,28



<b>est-ol</b>	<u>0,94</u>	<u>1,00</u>	<u>0,82</u>	-0,02	0,11	0,22	<u>0,84</u>	0,30	-0,17	0,17	<u>0,81</u>	<u>-0,77</u>	-0,05	0,42	-0,25
<b>sit</b>	-0,14	0,20	-0,04	-0,06	<u>-0,77</u>	0,08	0,02	<u>0,88</u>	-0,21	1,00	0,43	-0,46	0,18	0,45	-0,37
<b>sit-ol</b>	<u>0,67</u>	<u>0,83</u>	0,62	-0,12	-0,06	0,03	<u>0,58</u>	<u>0,59</u>	-0,52	0,43	<u>1,00</u>	<u>-0,77</u>	-0,28	0,50	0,08
<b>Tst</b>	<u>1,00</u>	<u>0,94</u>	<u>0,87</u>	0,14	0,32	0,24	<u>0,87</u>	-0,04	-0,13	-0,13	<u>0,66</u>	<u>-0,62</u>	-0,18	0,33	-0,15
<b>Rcop</b>	<u>0,87</u>	<u>0,83</u>	<u>0,79</u>	0,37	-0,06	<u>0,63</u>	1,00	-0,00	-0,27	0,02	<u>0,58</u>	-0,40	-0,05	0,52	-0,22
<b>pri</b>	-0,15	-0,10	-0,03	0,33	-0,17	0,19	-0,10	0,29	-0,32	0,38	0,16	-0,41	-0,21	0,10	-0,04
<b>fit</b>	-0,18	-0,21	-0,22	0,13	-0,13	0,23	-0,08	0,13	-0,46	0,09	0,12	-0,16	-0,43	0,08	0,29
<b>Talc</b>	-0,41	-0,38	-0,11	0,36	-0,13	0,16	-0,17	0,12	<u>-0,63</u>	0,23	0,08	0,16	-0,05	0,23	0,36
	<b>Tágf</b>	<b>ODf</b>	<b>%areia</b>	<b>%lama</b>	<b>cop</b>	<b>epi</b>	<b>est</b>	<b>est-ol</b>	<b>Sit</b>	<b>Sit-ol</b>	<b>Tst</b>	<b>Rcop</b>	<b>Pri</b>	<b>Fit</b>	<b>Talc</b>
<b>Táguaf</b>	1,00														
<b>ODáguaf</b>	<u>-0,35</u>	1,00													
<b>%areia</b>	0,20	0,15	1,00												
<b>%lama</b>	-0,20	<u>-0,43</u>	<u>-0,7</u>	1,00											
<b>cop</b>	<u>-0,65</u>	<u>-0,64</u>	<u>-0,9</u>	<u>0,91</u>	1,00										
<b>epi</b>	<u>1,00</u>	<u>0,79</u>	<u>0,6</u>	<u>-0,61</u>	<u>-0,63</u>	1,00									
<b>est</b>	<u>-0,65</u>	-0,49	<u>-1,0</u>	<u>0,74</u>	<u>0,90</u>	<u>-0,62</u>	1,0								
<b>est-ol</b>	0,42	0,38	<u>0,9</u>	<u>-0,60</u>	<u>-0,77</u>	0,41	-0,9	1,00							
<b>sit</b>	0,46	0,15	<u>0,6</u>	-0,32	-0,46	0,40	-0,6	0,17	1,00						
<b>sit-ol</b>	<u>0,79</u>	0,54	<u>0,9</u>	<u>-0,64</u>	<u>-0,77</u>	<u>0,78</u>	-0,9	<u>0,81</u>	0,43	1,00					
<b>Tst</b>	0,26	0,30	<u>0,7</u>	-0,51	<u>-0,62</u>	0,27	-0,7	<u>0,94</u>	-0,13	<u>0,66</u>	1,00				
<b>Rcop</b>	0,06	0,00	<u>0,6</u>	-0,28	-0,40	0,07	-0,6	<u>0,84</u>	0,02	<u>0,58</u>	<u>0,87</u>	1,00			
<b>pri</b>	0,37	0,22	0,2	<u>-0,65</u>	-0,41	0,36	-0,2	-0,06	0,38	0,16	-0,11	-0,10	1,00		
<b>fit</b>	0,20	-0,04	0,0	-0,42	-0,16	0,19	-0,0	-0,13	0,09	0,12	-0,11	-0,08	0,81	1,00	
<b>Talc</b>	0,44	0,16	-0,1	-0,01	0,16	0,46	0,1	-0,28	0,23	0,08	-0,31	-0,17	0,50	0,41	1,00

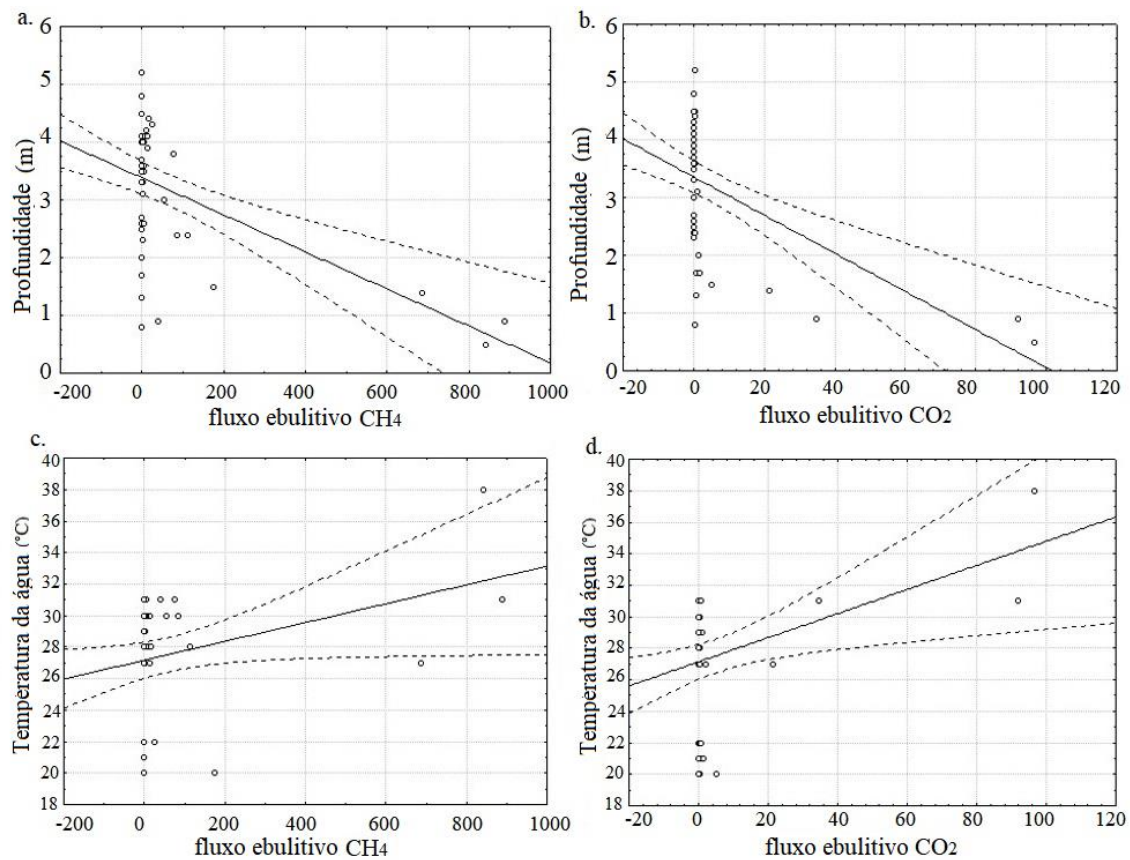


Figura 36: Regressões lineares entre profundidade e o fluxo ebulitivo de CH<sub>4</sub> (a.  $r^2=0,27$ ) e CO<sub>2</sub> (b.  $r^2=0,28$ ) ; e entre a temperatura da água e o fluxo ebulitivo de CH<sub>4</sub> (c.  $r^2=0,07$ ) e CO<sub>2</sub> (d.  $r^2=0,12$ ).

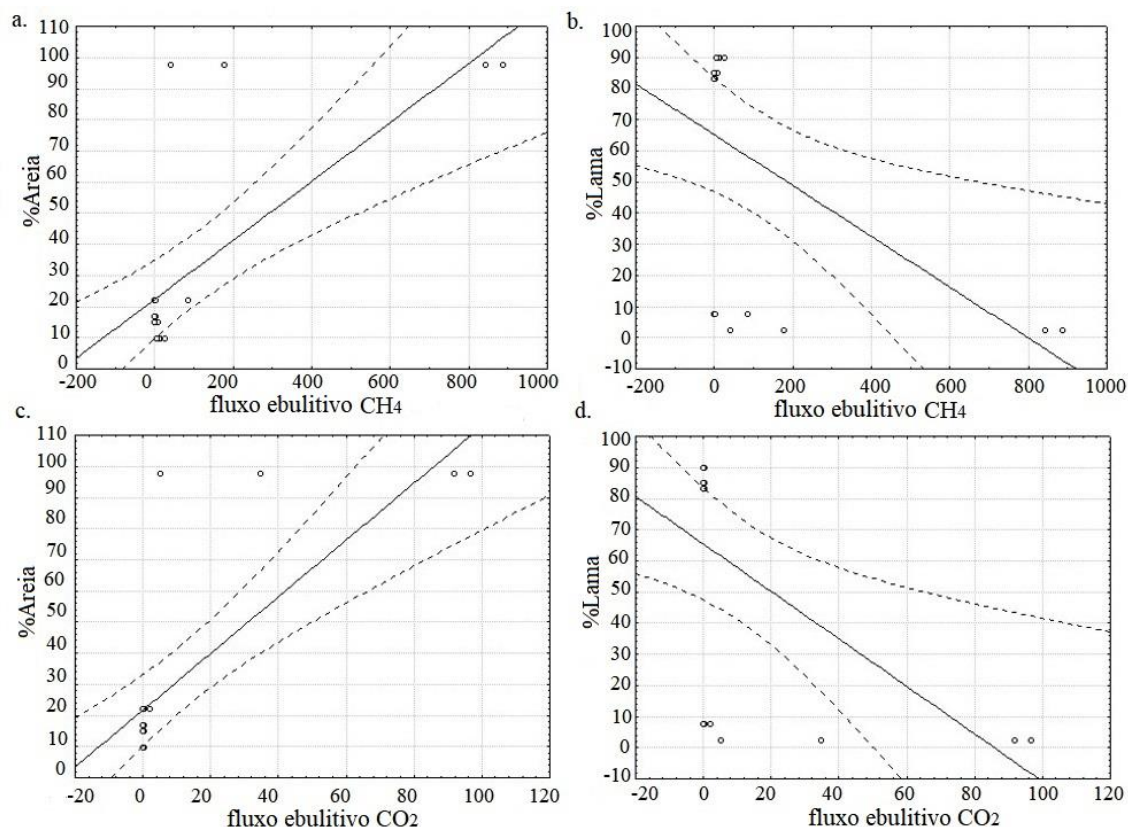


Figura 37: Regressões lineares entre o fluxo ebulitivo de CH<sub>4</sub> e %areia (a.  $r^2=0,54$ ) e %lama (b.  $r^2=0,29$ ); e entre o fluxo ebulitivo de CO<sub>2</sub> e %areia (c.  $r^2=0,62$ ) e %lama (d.  $r^2=0,31$ ).

Analisando as regiões delimitadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, a análise de Componentes Principais explicou 71,29% de variabilidade no Fator 1 e 23,14 pelo Fator 2 (Figura 38).

É possível observar a formação principal de 3 grupos: um apenas com a Região General Garzon, mais distante das demais; outro com a região Fonte da Saudade; e o terceiro grupo com as Regiões Jardim de Alah, Cantagalo e Central, indicando que as regiões possuem características diferenciadas e que podem estar influenciando nos seus padrões de produção e eliminação de gases.

Valores mais altos de parâmetros como  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  ebulitivos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  da água do sedimento e de fundo justificam o caráter diferenciado da Região General Garzon em relação às demais regiões. Para a Região Fonte da Saudade, uma média mais elevada de  $\text{CH}_4$  de superfície é o principal componente que a separa das demais e o terceiro grupo está junto principalmente pelo  $\text{N}_2\text{O}$  difusivo e  $\text{CO}_2$  superficial.

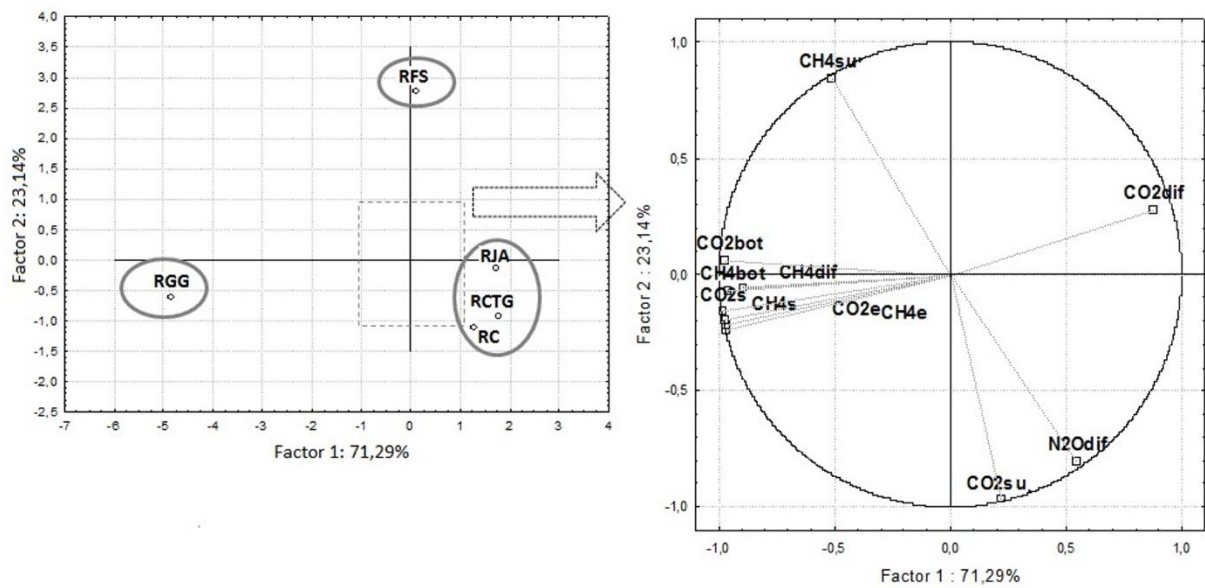


Figura 38: Análise de Componente Principais realizada entre as regiões da Lagoa Rodrigo de Freitas.  $\text{CO}_2\text{dif}$  = fluxo difusivo de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{e}$  = fluxo ebulitivo de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{su}$  = concentração de  $\text{CO}_2$  na água de superfície,  $\text{CO}_2\text{bot}$  = concentração de  $\text{CO}_2$  na água de fundo e  $\text{CO}_2\text{s}$  = concentração de  $\text{CO}_2$  na água do sedimento.  $\text{CH}_4\text{dif}$  = fluxo difusivo de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_4\text{e}$  = fluxo ebulitivo de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_4\text{su}$  = concentração de  $\text{CH}_4$  na água de superfície,  $\text{CH}_4\text{bot}$  = concentração de  $\text{CH}_4$  na água de fundo e  $\text{CH}_4\text{s}$  = concentração de  $\text{CH}_4$  na água do sedimento.

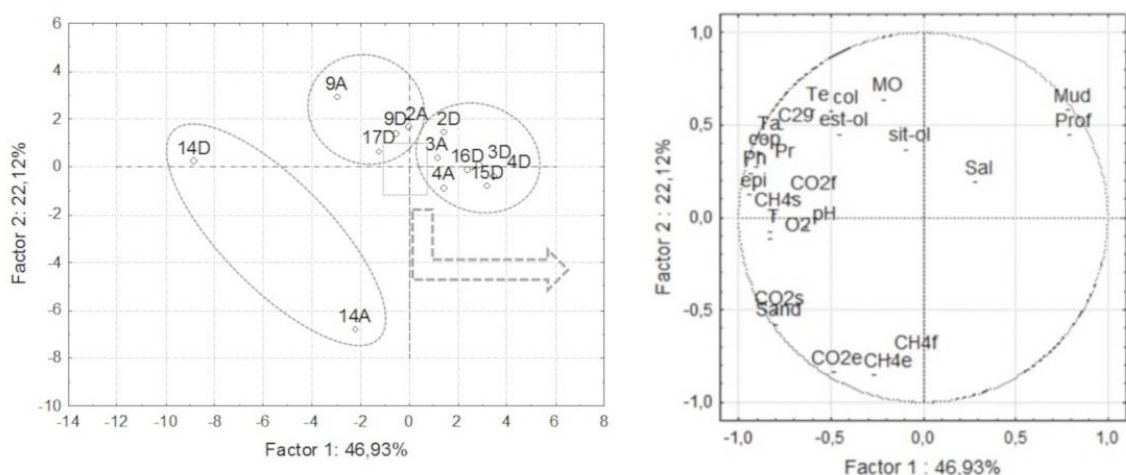


Figura 39: Análise de Componentes Principais realizada entre os parâmetros medidos nas estações de abril (A) e dezembro (D) na Lagoa Rodrigo de Freitas, de acordo com os pontos de coleta. Sal = salinidade, Mud = lama, Prof = profundidade, sand = areia, CO2s = CO2 na água superficial, O2= oxigênio dissolvido, pH=pH, CO2e = CO2 ebulitivo, CH4e = CH4 ebulitivo, CH4f = CH4 na água de fundo, T=temperatura, CH4= CH4 na água do sedimento, CO2f = CO2 na água de fundo, epi= epicoprostanol, cop=coprostanol, col=colesterol, est-ol= estigmastanol, sit-ol=sitostanol, Pr=Pristano, Ph=Phitano, C20=n-alcano C29, Te=total de esteróis, Ta= total de n-alcanos

A análise de componentes principais de acordo com os pontos nos períodos seco (Abril) e chuvoso (Dezembro) indica que o Fator 1 explica 46,93% da variabilidade dos dados enquanto o Fator 2 explica 22,12, sendo que no total 69,05% da variabilidade dos dados é explicado por esses fatores (Figura 39). Foram formados três grupos: o primeiro com os pontos 14A e 14D, separados dos demais e com uma certa distância entre si. Os parâmetro fluxo ebulitivo de metano, fluxo ebulitivo de dióxido de carbono, concentração de metano na água de fundo e do sedimento, coprostanol e epicoprostanol separaram esses pontos dos demais. O segundo grupo formado pelos pontos 2, 3, 4, 15 e 16 em Dezembro

e 3 e 4 em Abril possui como característica principal a salinidade, lama e profundidade. Já o terceiro grupo, formado por pontos das duas estações 2 em Abril, 9 nos dois meses e 17 em dezembro possui como características em comum a matéria orgânica e as concentrações de alguns esteróis e *n*-alcanos.

## 6.0. Discussão

### 6.1. Fluxos e concentrações de gases

Os resultados do fluxo difusivo em relação ao CO<sub>2</sub> revelaram que durante o período estudado, a Lagoa Rodrigo de Freitas se comportou como sumidouro desse gás.

Apesar da maioria dos lagos serem considerados fontes de CO<sub>2</sub> (COLE *et al.*, 1994, ABRIL *et al.*, 2005, GUÉRIN *et al.*, 2007, MAROTTA *et al.*, 2009), esse comportamento é compartilhado em outros trabalhos (GU *et al.*, 2010, MOJICA *et al.*, 2013, SOUZA, 2014, COTOVICZ *et al.*, 2015) e indica uma característica de ambientes eutróficos, sendo o estado trófico um dos principais fatores que controlam a pCO<sub>2</sub> nos ambientes aquáticos (DUARTE E AGUSTÍ, 1998, GU *et al.*, 2010).

Esse comportamento acontece, pois em lagos sumidouro de CO<sub>2</sub> a razão PPB:R (Produção Primária Bruta: Respiração) é maior que 1,0 e a pressão parcial do CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) menor que a atmosférica. Isso ocorre quando uma combinação de alto teor de nutrientes e uma cadeia alimentar dominada por peixes planctívoros prevalece (COLE *et al.*, 2000). Enquanto em lagos que são fontes desse gás, a pCO<sub>2</sub> é maior que a atmosférica e essa a razão PPB:R é menor que 1,0 (GU *et al.*, 2010).

O estudo de COTOVICZ Jr. *et al.* (2015), na Baía de Guanabara, um estuário tropical considerado de eutrófico a hipertrófico, na cidade do Rio de Janeiro, também encontrou um ambiente sumidouro de dióxido de carbono devido à alta disponibilidade de nutrientes, grande descarga de esgoto doméstico não tratado e condições tropicais como grande disponibilidade de luz e estratificação da coluna d' água.

No estudo citado o fluxo de CO<sub>2</sub> variou entre -9,6 e -18,3 mol C m<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup>, que corresponde a resultados entre -115,2 e -219,6 g C m<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup> (COTOVICZ JR. *et al.*, 2015), valores inferiores aos encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas.

MOJICA *et al.* (2013) estudou a lagoa de Três Palos no México, uma lagoa costeira, hipereutrófica que se conecta sazonalmente com o mar e também se caracteriza como sumidouro de CO<sub>2</sub>, com fluxos em torno de -1.300 mg m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, semelhante a média encontrada na Lagoa Rodrigo de Freitas.

A Baía de Guanabara é um estuário com intensa circulação de águas, diferentemente da Lagoa Rodrigo de Freitas e a Lagoa de Três Palos, que são lagoas sufocadas, o que pode explicar o menor fluxo de dióxido de carbono na Baía de Guanabara.

Apesar de COLE *et al.* (2000) e GU *et al.* (2010) indicarem que muitos lagos produtivos apresentam um período do ano de entrada de CO<sub>2</sub> quando a produção primária é alta e um período de liberação de CO<sub>2</sub> para a atmosfera quando a produção é baixa, na Lagoa Rodrigo de Freitas esse padrão não foi encontrado, sendo este ambiente sumidouro de CO<sub>2</sub> em todos os períodos do ano estudados.

Considerando o metano, a Lagoa Rodrigo de Freitas foi considerada fonte desse gás para a atmosfera. Os fluxos encontrados na lagoa estudada foram menores que os encontrados na Lagoa de Três Palos no México (MOJICA *et al.*, 2013) que apresentou uma média de 1350 mg CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, mas mais elevados que os fluxos encontrados na Lagoa Chautengo, também no México (MOJICA *et al.*, 2013), com médias de 6,7 mg CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>.

Esse resultado reflete a baixa circulação da água na Lagoa de Três Palos que acumula matéria orgânica dos rios que desaguam no local e uma melhor circulação das águas na Lagoa Chautengo. Apesar da Lagoa Rodrigo de Freitas ter uma circulação ineficiente de suas águas, a lagoa de Três Palos fica sem comunicação com o mar a maior parte do ano e pode explicar esse fluxo mais elevado.



BRAZ *et al.*, (2012) em seu estudo também na Lagoa Rodrigo de Freitas encontraram uma média de 33 mg. CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, em 2 coletas realizadas no verão, valores menores que os apresentados no presente estudo. No entanto, o estudo citado analisou apenas cinco pontos na Lagoa e em locais que não mostraram os valores mais elevados para a emissão de metano, como a região General Garzon.

COTOVICZ JR. *et al.*, (2016) também encontrou fluxos positivos de metano, considerando a Baía de Guanabara, um estuário eutrófico da cidade do Rio de Janeiro, fonte desse gás para a atmosfera. Os valores encontrados variaram de 242 a 4.798 μmol. m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, o que corresponde a valores entre 3,8 e 76,76 mg.m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, também menores que os resultados apresentados na Lagoa Rodrigo de Freitas. Apesar da entrada de matéria orgânica e potencial geração de metano na Baía de Guanabara, esse estuário é aberto, enquanto a Lagoa Rodrigo de Freitas é sufocada.

O estudo de HUTTUNEN *et al.* (2003), em lagos e reservatório na Finlândia, apresentou médias de até 4,9 mmol. CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, o que equivale a 78,4 mg. CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, valores mais elevados que os encontrados em Junho (Inverno) na Lagoa Rodrigo de Freitas, porém mais baixos que os descritos nos outros períodos de coleta, indicando uma influência da temperatura nesses resultados.

KONÉ *et al.* (2010) analisaram três sistemas lagunares em Ivory Coast, na África Oeste e encontraram fluxos de metano entre 0,3 e 38,5 mg. CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, abaixo dos valores encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas. Dentro desse sistema, as lagoas Grand-Lahou e Ebrié são sistemas restritos, enquanto a Lagoa Aby é sufocada. Além disso, a Lagoa Ebrié é poluída enquanto as outras duas são preservadas, fatores que influenciam no fluxo de metano.

Para o  $\text{N}_2\text{O}$ , este ambiente foi principalmente fonte para a atmosfera, mas também com períodos sendo sumidouro desse gás. Como relatado por GUÉRIN *et al.* (2008), as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  em reservatórios tropicais ocorrem principalmente na superfície e esse gás pode ser produzido na camada óxica ou no limite da camada oxica-anóxica (MENGIS *et al.*, 1997).

Esse gás é produzido durante a oxidação do  $\text{NH}_4$  para  $\text{N}_2\text{O}$  por bactérias oxidantes de  $\text{NH}_4$ , parte do processo de nitrificação, ou durante o processo de desnitrificação (ROY E KNOWLES, 1994). Além disso, bactérias metanotróficas também podem realizar esse processo de oxidação (BEDARD E KNOWLES, 1989) e o metano pode agir como inibidor da oxidação do  $\text{NH}_4$ , pois os dois compostos se ligam ao mesmo sítio ativo da amônia monoxigenase, uma enzima que catalisa a oxidação da amônia (ROY E KNOWLES, 1994).

Assim, a alta concentração de metano em lagos eutróficos e mesotróficos suprime a nitrificação (ROY E KNOWLES, 1994), o que pode explicar uma relação inversa entre metano e óxido nitroso, com valores mais baixos de emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  no período de valores mais elevados de  $\text{CH}_4$  e valores mais altos de  $\text{N}_2\text{O}$  no período de valores mais baixos de  $\text{CH}_4$ .

WANG *et al.* (2016) encontraram emissões mais elevadas que as da Lagoa Rodrigo de Freitas, de até  $429,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  de  $\text{N}_2\text{O}$ , o que equivale a cerca de  $10,3 \text{ mg N}_2\text{O m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  na zona eulitoral do Lago Taihu, um lago raso (1,9 metros) e hipereutrófico na China, que pertence a Baía de Meiliang. Porém considerando a zona pelágica, o fluxo foi de  $15,75 \mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , o equivalente a  $0,4 \text{ mg N}_2\text{O m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , valores menores que os encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas. Existe uma área de agricultura que cobre 48% da região, contribuindo para as elevadas emissões de óxido nitroso na região.

O estudo de BANGE (2006) através da análise de regiões costeiras na Europa, como o Mar báltico, Mar Mediterrâneo, Baía de Biscay, dentre outros, indicou que estas áreas se comportam como fonte de  $\text{N}_2\text{O}$  para a atmosfera, com uma média de fluxo de  $0,5 \text{ Tg N.ano}^{-1}$ , sendo as regiões estuarinas as fontes principais desse gás.

Avaliando o fluxo ebulitivo, esta é a principal fonte de metano para a atmosfera (CASPER *et al.*, 2000; ABRIL *et al.*, 2005), podendo chegar a mais de 98% do fluxo desse gás para a atmosfera em lagoas rasas (KELLER E STALLARD, 1994, KATSMAN *et al.*, 2013).

O metano concentrado na bolha pode chegar à superfície com mais de 90% do gás existente em sua formação no sedimento, pois conseguem passar pelos processos de oxidação em camadas superiores do sedimento sem serem afetadas (KATSMAN *et al.*, 2013).

No entanto, para o  $\text{CO}_2$ , a emissão pelo fluxo ebulitivo costuma ser menos eficiente, pois a sua solubilidade na água é mais elevada que a do  $\text{CH}_4$  (FELIX, 2014). Esse fato ajuda a explicar o fluxo ebulitivo mais baixo de  $\text{CO}_2$ , apesar da concentração do dióxido de carbono ser maior na água intersticial e indica que a principal via de saída desse gás ocorre pela coluna d'água e não por bolhas.

Devido a carência de estudos sobre o fluxo ebulitivo de metano em lagoas costeiras, urbanas, eutrofizadas e tropicais, os resultados foram comparados com ambientes semelhantes. No estudo de KELLEY *et al.* (1990) no estuário White Oak a média anual do fluxo de metano foi em torno de  $50 \text{ mg CH}_4.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , semelhante a encontrada na Lagoa Rodrigo de Freitas. Esse estuário é caracterizado por ser costeiro e pequeno na Carolina do Norte, EUA, com um canal estreito de ligação com o mar, onde

a salinidade varia de 5 a 20, valores similares aos encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas.

O estudo de MARTENS E VAL KLUMP (1980) no cabo Lookout Bight uma pequena região marinha rica em matéria orgânica localizada nos Outer Banks da Carolina do Norte, encontrou um fluxo de cerca de  $400 \text{ mg CH}_4.\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  na maré baixa, durante meses de verão, valores superiores aos encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas. O Cabo Lookout Bight é um sistema com diferentes influências de salinidade e com um sedimento arenoso, o que pode explicar esse maior fluxo em relação a Lagoa Rodrigo de Freitas.

Os valores do fluxo ebulitivo de metano foram mais baixos que os encontrados no estudo de MELLO (2015) e de MELLO *et al.* (2017), que encontraram uma média de  $780 \text{ mg CH}_4.\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  no verão e  $316 \text{ mg CH}_4.\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  em uma lagoa eutrofizada no estado de Minas Gerais, região Sudeste do Brasil, que foi projetada para servir como fonte de água para a região norte da cidade, no entanto, processos intensos de eutrofização e assoreamento resultaram em uma diminuição da qualidade da água.

Essa lagoa difere da Lagoa Rodrigo de Freitas pela falta de comunicação com o mar, sendo um ambiente de salinidades mais baixas e menor circulação das águas, o que pode favorecer esse fluxo mais elevado.

A liberação do metano para a atmosfera geralmente é menor no fluxo difusivo, pois nesse caso uma parte do gás pode ser oxidado na coluna d'água. Assim, o carbono do metano também é transferido para redes alimentares pelágicas diferentemente do fluxo ebulitivo, em que o metano é liberado diretamente do sedimento, sem passar por essas vias de oxidação (BASTVIKEN *et al.*, 2002, BASTVIKEN *et al.*, 2004, DUC *et al.*, 2010). Porém, no presente estudo, em geral, foi observado o inverso, com valores maiores de metano no fluxo difusivo.

Nos países temperados a neve marinha, micro-habitat formado por matéria orgânica e inorgânica e que abriga uma rica comunidade microbiana (SOARES-GOMES E FIGUEIREDO, 2009) pode explicar este fato, pois nesses agregados de matéria orgânica, mesmo na superfície também poderia ocorrer atividade de bactérias metanogênicas.

Os baixos níveis de oxigênio dissolvido em alguns pontos da Lagoa podem gerar ambientes anaeróbicos, permitindo a atividade dessas bactérias. A ocorrência de dragagens na Lagoa Rodrigo de Freitas também pode auxiliar esse processo, pois libera elevadas taxas de compostos orgânicos do sedimento para a coluna d'água (TORRES *et al.*, 2009), ocasionando anoxia ou sub anoxia nessas regiões de maior concentração do fluxo difusivo que o fluxo ebulitivo.

Outra explicação pode ser o tipo de sedimento na região, que é predominantemente lamoso, possuindo assim uma percolação mais baixa do gás (JAIN E JUNES, 2009), e conseqüentemente uma menor liberação de gás do sedimento para a coluna d'água. Sedimentos mais grossos como areia favorecem a migração capilar dos gases, enquanto que em sedimentos mais finos como a lama o gás migra por fraturas, sendo assim uma percolação mais baixa.

O ponto 14, na região General Garzon é o único local analisado na Lagoa Rodrigo de Freitas com sedimento arenoso, portanto pode ser um motivo que ajuda a explicar a maior emissão de gases nesse ponto.

A correlação de Pearson confirmou esses resultados, com uma correlação positiva dos fluxos ebulitivos e concentração dos gases na água de fundo e do sedimento com o teor de areia e correlação negativa desses parâmetros com a lama.

No geral, as concentrações do metano e do dióxido de carbono foram mais elevadas na água do sedimento, indicando que o sedimento é uma importante zona de produção desses gases, principalmente pelo acúmulo de matéria orgânica. A exceção foi o dióxido de carbono, em dezembro, quando as concentrações foram mais elevadas na água de fundo e superficial.

Essa diferença pode ocorrer pelo padrão de produção dos dois gases, que pode ocorrer pela metanogênese, processo que converte compostos orgânicos em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (MADIGAN *et al.*, 2016) e que ocorre principalmente no sedimento anóxico. Além disso, o dióxido de carbono também pode ser produzido por processos de respiração na coluna d'água (CASPER *et al.*, 2000), o que pode explicar maiores valores de CO<sub>2</sub> na água de fundo no período chuvoso. Adicionalmente, uma alta concentração de matéria orgânica nas águas dessa lagoa devido às fortes chuvas nos dias antecedentes e durante as coletas também podem contribuir para esta alteração.

As concentrações de metano nas águas da Lagoa Rodrigo de Freitas foram mais elevadas que as encontradas por COTOVICZ Jr. *et al.*, (2016), na Baía de Guanabara, com médias entre 150 e 134 nmol.L<sup>-1</sup>, na água superficial e de fundo, respectivamente, correspondendo a resultados entre 0,15 e 0,13 µmol.L<sup>-1</sup>.

## 6.2. *N*-alcanos e esteróis

Os resultados das composições de *n*-alcanos mostram o predomínio de compostos ímpares de cadeia longa, indicando derivados de plantas terrestres. Para uma melhor compreensão e avaliação desses resultados, algumas razões entre os compostos são utilizadas, como a Relação terrígeno Aquática, a relação Pristano/Fitano e o Índice de Preferência do Carbono.

A Relação Terrígeno Aquática – TAR (Tabela 10), uma razão entre compostos de origem terrestres C27, C29, C31 e compostos de origem aquática C15, C17, C19 é maior que 1,0 em todos os pontos, o que corrobora o resultado anterior, indicando predomínio de fontes de matéria orgânica terrestre.

Tabela 10: Razões estabelecidas entre os *n*-alcanos (RTA, Pr/Phy e IPC) e entre os esteróis (epi/cop e cop/col).  $TAR = \frac{C27+C29+C31}{C15+C17+C19}$ ; Pr/Phy = Pristane/Phytane;  $CPI = \frac{n\text{-alcanos pares}}{n\text{-alcanos ímpares}}$ ; epi/cop= epicoprostanol/coprostanol; cop/col= coprostanol/coprostanol+colesterol, nas coleta de abril (A) e dezembro (D)

Pontos	RTA	Pr/Phy	IPC	epi/cop	cop/col
2A	9,83	1,39	1,44	nd	0,55
3A	11,15	1,35	1,28	nd	0,55
4A	3,46	0,59	0,92	0,89	0,27
9A	6,25	0,53	1,54	2,00	0,38
14A	2,32	0,95	0,78	2,76	0,81
2D	4,33	0,77	1,58	nd	0,23
3D	2,17	1,04	0,25	nd	0,29
4D	3,62	0,72	0,64	1,17	0,17
9D	6,41	0,77	1,55	1,35	0,29
14D	6,23	0,47	1,59	3,25	0,94
15D	1,34	0,93	0,55	0,76	0,25
16D	3,70	3,16	1,12	0,35	0,12
17D	4,10	0,63	0,99	1,43	0,32

Por outro lado, a presença da Mistura Complexa Não Resolvida, uma elevação na linha de base do cromatograma, alta na maioria dos pontos indica a existência de resíduos de petróleo, pois essa mistura possui hidrocarbonetos derivados principalmente de derramamento de óleo e combustíveis fósseis. Além do mais, a presença dos isoprenoides

pristano e fitano em conjunto são indicadores de contaminação por resíduos de petróleo (SALIOT, 1991, ALOULOU *et al.*, 2009), já que constituem os principais *n*-alcanos ramificados encontrados no petróleo. Os dois compostos, mas principalmente o pristano também podem ser originários da degradação do fitol (presente no fitoplâncton, zooplâncton, bactérias) (STEINHAUER E BOEHM, 1992).

A razão Pristano/Fitano confirma esses resultados, com valores menores que 1,0 na maioria dos pontos. Valores dessa razão próximos de 1,0-1,5 indicam hidrocarbonetos derivados de petróleo, enquanto valores de 3 a 5 sugerem uma origem biogênica (STEINHAUER E BOEHM, 1992).

O índice de preferência do carbono CPI é utilizado para indicar a origem dos *n*-alcanos nos sedimentos marinhos e representa a relação entre *n*-alcanos pares versus *n*-alcanos ímpares (BRAY E EVANS, 1961). Dessa maneira, valores entre 3 e 6 apontam fontes em plantas terrestres, enquanto valores próximos de 1,0 indicam fontes petrogênicas (RUSHDI *et al.*, 2006). Assim, essa razão também ratifica os resultados anteriores, com valores próximos de 1,0 em praticamente todos os pontos.

Em alguns casos são identificados valores mais baixos ( $<0,8$ ), sugerindo a existência também de fontes microbianas. Esse resultado indica que as duas fontes, tanto as plantas terrestres, quanto as fontes petrogênicas se mostraram relevantes na matéria orgânica da Lagoa Rodrigo de Freitas, tendo sido também detectada a presença de microorganismos em alguns pontos.

As concentrações totais de *n*-alcanos foram mais elevadas que as encontradas em outros estudos no Brasil como no trabalho de CARREIRA *et al.* (2009), na Baía de Sepetiba, também no estado do Rio de Janeiro, uma área que recebe despejos urbanos e industriais, e que encontrou concentrações totais entre 0,26 e 2,65  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Essa região, no



entanto, possui uma maior abertura de comunicação com o mar, o que pode reduzir o tempo de retenção da matéria orgânica.

No estudo de MAIOLI *et al.* (2012), na Lagoa Mundaú-Manguaba em Alagoas, nordeste do País, com total de *n*-alcanos entre 0,24 e 1,14  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , os resultados também foram menores que os encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas. A lagoa Mundaú-Manguaba também é considerada sufocada e recebe lançamentos de esgoto urbano, porém o clima na região é semi-árido, com verão seco e inverno úmido, o que pode gerar menor carga de matéria orgânica no ecossistema relacionados com as chuvas.

No entanto, outros trabalhos encontraram valores de *n*-alcanos mais semelhantes como ALMEIDA *et al.* (2014) em um Reservatório no mesmo estado, onde as concentrações variaram entre 16,72 e 27,21  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . O reservatório foi construído em 1969, com o alagamento de uma região de Mata Atlântica e se tornou uma região eutrofizada.

Tabela 11: Esteróis agrupados, onde: Fito degradado =  $\beta$ -sitostanol+ estigmastanol; Fito esteróis =  $\beta$ -sitosterol + estigmasterol + campesterol; Fungos/Bactérias = ergosterol + colestanol; Plâncton = colesterol; Produtos degradados = colestanona + epicoprostanol; Esgoto = coprostanol, nas coletas de abril (A) e dezembro (D).

	Fito degradado	Fito esteróis	Fungi/Bacteria	Plâncton	Produtos degradados	Esgoto
2A	10,83	13,55	2,72	2,23	1,00	0,55
3A	4,26	3,18	0,42	0,12	0,12	0,02
4A	1,67	0,94	0,19	0,16	0,11	0,04
9A	19,50	23,15	2,89	4,79	6,36	1,83
14A	3,15	1,56	0,42	0,56	1,67	0,45
2D	8,80	13,65	3,20	3,10	1,64	0,72
3D	3,67	1,36	0,23	0,05	0,21	0,00
4D	4,88	2,68	0,27	0,59	0,30	0,10
9D	7,57	9,80	2,47	2,67	3,02	0,77
14D	8,02	10,50	1,79	2,07	8,11	1,94
15D	2,02	1,98	0,53	0,16	0,56	0,04
16D	3,46	1,22	0,14	0,50	0,11	0,06
17D	5,75	6,81	2,24	3,01	2,83	0,98

\*concentrações em  $\mu\text{g.g}^{-1}$

As composições de esteróis indicam uma grande importância dos fitoesteróis ( $\beta$ -sitosterol e estigmasterol) e seus produtos de degradação ( $\beta$ -sitostanol e estigmastanol), como demonstrado na Tabela 11, onde os esteróis foram agrupados de acordo com suas origens.

A prevalência desses esteróis indica a influência de plantas terrestres nas águas da Lagoa Rodrigo de Freitas e podem ter origem no percurso dos Rios Cabeça e Macaco que vão desaguar na Lagoa, mas percorrem regiões de Mata Atlântica na sua nascente, antes de chegar à zona urbana ou também podem ser originários da vegetação que ocorre ao redor da Lagoa Rodrigo de Freitas.

O relevo da bacia desta lagoa é ocupado por maciços e baixadas litorâneas, possuindo em sua área a 3ª maior floresta urbana do planeta, a Floresta da Tijuca, localizada no Parque Nacional da Tijuca.

Esse resultado é corroborado pelo trabalho de STEFENS *et al.* (2007) na Lagoa Rodrigo de Freitas, que também indicou uma importante contribuição de plantas terrestres originárias da Floresta Atlântica, nessa região. Outros produtos degradados e o esgoto apresentaram maior importância em pontos específicos como o 9A e 14D.

Ainda não existe um consenso na literatura sobre os valores de coprostanol que indicam contaminação por esgoto, porém no presente trabalho serão utilizados os valores indicados por GONZALEZ-OREJA E SAIZ-SALINAS (1998). Esses autores utilizam a concentração de coprostanol  $> 0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$  como indicador de um ambiente contaminado. Sendo assim, identificamos contaminação por esgoto nos pontos 2A, 9A, 2D, 9D, 14D e 17D.

As análises através das concentrações totais dos compostos, porém, não são conclusivas, sendo esses dados melhor analisados em conjunto com razões específicas entre os compostos.

GRIMALT *et al.*, (1990) estabeleceram a utilização da razão entre o coprostanol e colestanol ( $5\beta/5\beta+5\alpha$ ) para avaliar a influência de efluentes domésticos em ecossistemas aquáticos continentais. SANTOS *et al.* (2008) sugerem que para ambientes tropicais valores dessa razão acima de 0,5 indicam ambientes altamente contaminados por esgoto e valores menores que 0,3 indicam ausência de contaminação (Figura 40).

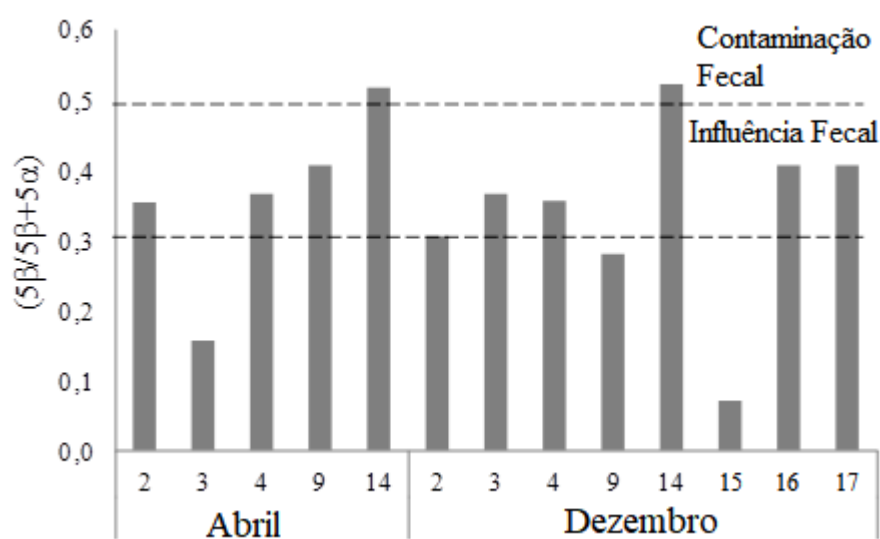


Figura 40: Relação entre o coprostanol e colestanol ( $5\beta/5\beta+5\alpha$ ) nas campanhas de Abril e Dezembro, na Lagoa Rodrigo de Freitas, em 2016.

Assim, detectamos que o ponto 14 encontra-se altamente contaminado por esgoto, enquanto que observamos influência fecal nos pontos 2 e 4 nas duas estações, no ponto 9 apenas na estação seca e nos pontos 3, 16 e 17 na estação chuvosa.

O lançamento de esgoto na Lagoa Rodrigo de Freitas também é reportado em um trabalho que indica sua contaminação por diversos metais pesados como Hg, Pb, Cu e Zn em suas camadas sedimentares mais recentes (LOUREIRO, 2006). No trabalho de VAN WEERELT *et al.* (2012) também foi indicada a existência de uma matéria orgânica de origem fecal nas águas da Lagoa Rodrigo de Freitas através da análise de coliformes totais.

A razão entre epicoprostanol e coprostanol verifica a presença de esgoto com ou sem tratamento (MCCALLEY *et al.* 1981, MUDGE E SEGUEL, 1999). Nessa razão resultados menores que 0,2 indicam esgoto sem tratamento, enquanto valores maiores que 0,8 sugerem esgoto com tratamento. Assim, os resultados apontam que mesmo no ponto

14 esse esgoto estaria em degradação. Apenas nos pontos 15 e 16, o esgoto foi considerado não degradado.

Comparando os valores com outros trabalhos, verificamos que as concentrações de coprostanol e a razão  $(5\beta/5\beta+5\alpha)$  foram mais elevadas que em alguns trabalhos realizados na região Norte, Sudeste e Sul do Brasil, como na Lagoa Mundaú-Manguaba em Alagoas, a Baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro, a Lagoa dos Patos no Rio Grande do Sul e no Chile, e Concepcion Bay (Tabela 12).

Comparação semelhante também foi encontrada na quantificação de *n*-alcanos em Mundaú-Manguaba e Baía de Sepetiba. A Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul, é a maior lagoa costeira que sofre com grande pressão antropogênica das atividades urbanas, rurais e industriais. Concepcion Bay no Chile é uma baía semi-fechada que recebe descargas de resíduos domésticos e industriais e a melhor conexão com o mar permite a circulação da matéria orgânica.

No entanto, as concentrações foram menores que as encontradas no Estado do Rio de Janeiro como na Lagoa de Araruama, Baía de Guanabara, Baía de Santos e em outros países como a Baía de Dorchester e a Lagoa de Aveiro.

A Lagoa de Araruama é lagoa hipersalina que sofreu um processo de ocupação desordenada em seu entorno, recebe um grande aporte de matéria orgânica do esgoto doméstico; a Baía de Guanabara, um estuário também localizado na área urbana do Rio de Janeiro recebe esgoto de vários rios que correm em suas águas; a Baía de Santos em São Paulo e outras regiões do mundo, como a Baía de Dorchester nos EUA e a lagoa Ria de Aveiro em Portugal, são ambientes sob descarga de esgoto devido à urbanização e ao processo de *runoff* terrestre.

Esse processo de urbanização mais intenso e as grandes quantidades de efluentes domésticos e industriais podem ser a razão para os valores mais altos de coprostanol nessas regiões.

O estudo de STEFENS *et al.* (2007) na Lagoa Rodrigo de Freitas encontrou concentrações mais elevadas de coprostanol, porém as coletas foram realizadas em 2001, antes das obras de melhoria da região pela CEDAE e diminuição dos despejos irregulares de esgoto nessas águas.

Tabela 12: Comparação dos dados de coprostanol do presente trabalho com outros estudos.

	<b>Copro</b>	<b>RCopro</b>	<b>Referência</b>
Porto de Boston (EUA)	0,26-12,0	-	EGANHOUSE e SHERBLOM (2001)
Concepcion Bay (Chile)	0,68±0,46	0,1-0,5	SEGUEL <i>et al.</i> (2001)
Ria de Aveiro Lagoon, Portugal	0,4-11,5	-	RADA <i>et al.</i> (2016)
Baía de Guanabara (RJ-BR)	0,33-40,0	0,13-0,84	CARREIRA <i>et al.</i> (2004)
Baía de Santos (SP-BR)	nd-8,51	0,43-0,77	MARTINS <i>et al.</i> (2008)
Baía de Sepetiba (RJ-BR)	0,01-0,42	0,08-0,48	CARREIRA <i>et al.</i> (2009)
Lagoa de Araruama (RJ-BR)	nd-287,0	nd-0,85	GUERRA (2008)
Lagoa dos Patos (RS-BR)	nd-0,92	-	MARTINS <i>et al.</i> (2007)
Lagoa Mundaú-Manguaba (AL-BR)	0,15-5,65	nd-0,39	ARAÚJO <i>et al.</i> (2011)
Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ-BR)	0,08-3,98	-	STEFENS <i>et al.</i> (2007)
Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ-BR)	nd-1,9	0,07-0,52	Presente estudo

\*Coprostanol em  $\mu\text{g.g}^{-1}$

### 6.3. Relação dos fluxos e concentrações de *n*-alcanos e esteróis com os parâmetros ambientais

Nenhuma relação entre o fluxo ebulitivo e os eventos de precipitação foram encontradas, no entanto, os fluxos mais elevados de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ocorreram nas coletas em que a temperatura estava mais elevada. Apesar de dezembro ser um mês de altas temperaturas, nos dias de coletas, as máximas foram menos elevadas que nas coletas de abril e outubro, então é possível fazer uma relação entre os fluxos e a temperatura.

Como apresentado em outros trabalhos como WIK *et al.* (2014) e DEL SONTRO *et al.* (2016), o fluxo ebulitivo parece ser mais sensível a influência da temperatura que o fluxo difusivo, fato corroborado pela correlação de Pearson que apresentou valores significativos na correlação entre temperatura e os fluxos ebulitivos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

A temperatura é um importante parâmetro considerando fluxo de gases, principalmente por ser inversamente proporcional à solubilidade dos gases, ou seja, quanto maior a temperatura, os gases ficam menos solúveis na água e assim a emissão é maior. Além disso, trata-se de um parâmetro importante, pois favorece o metabolismo das bactérias, intensificando a metanogênese (ZEIKUS E WINFREY, 1976, TRANVIK *et al.*, 2009; DUC *et al.*, 2010).

Curtos períodos de temperatura mais elevada podem aumentar temporariamente as temperaturas da superfície e, assim, também a temperatura do sedimento que está em contato, resultando em aumento da liberação de CH<sub>4</sub> dos sedimentos (DUC *et al.*, 2010).

Outro fator considerável é a profundidade, que possui uma relação direta com a pressão, sendo assim, a correlação negativa com as emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> ocorre, pois com uma menor profundidade a pressão hidrostática é reduzida, diminuindo a solubilidade do gás e aumentando sua emissão (de MELLO *et al.*, 2017). Essa relação

também foi encontrada em outros estudos em lagos e reservatório (SOUZA, 2014, de MELLO *et al.*, 2017).

Os esteróis como epicoprostanol, estigmastanol, sitosterol, sitostanol e *n*-alcanos como fitano e pristano também apresentaram correlação negativa com a profundidade, ou seja, menor profundidade indica maiores concentrações desses componentes, já que grandes concentrações de matéria orgânica indicam uma região assoreada.

O vento também é um parâmetro relevante e que pode apresentar relação com o fluxo difusivo (WANNINKHOF, 1992, RAYMOND E COLE, 2001), porém no presente trabalho foi encontrada relação significativa apenas para o N<sub>2</sub>O. Isso pode ser consequência dos baixos valores de velocidade do vento medidos (geralmente menores que 2m.s<sup>-1</sup>) na Lagoa Rodrigo de Freitas e corrobora COLE *et al.* (1998) que indica que o fluxo difusivo é independente do vento quando sua velocidade é baixa.

As concentrações de *n*-alcanos e esteróis mais elevadas na estação seca (abril) podem ter ocorrido, pois a coleta ocorreu logo no início dessa estação, ou seja, ainda sofria influência de todo acúmulo de matéria orgânica carregada e depositada no sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas no período de chuvas. E como descrito por MAROTTA (2012) as chuvas são responsáveis por grandes acúmulos de nutrientes e cargas orgânicas para a região, indicando a necessidade de uma troca mais eficiente entre a lagoa e o mar (ROSMAN, 2012).

A correlação direta verificada para os fluxos ebulitivos de metano e dióxido de carbono, fluxo difusivo de metano, concentração de CO<sub>2</sub> no sedimento e de CH<sub>4</sub> na água de fundo com o total de esteróis indica que a presença desses compostos no sedimento influencia na liberação de gases para atmosfera.



A Lagoa Rodrigo de Freitas é considerada um ambiente eutrofizado (MAROTTA *et al.*, 2012, VAN WEERELT *et al.*, 2012, SOARES *et al.*, 2012) e este fator pode ser relevante para o fluxo ebulitivo, como indicam estudos como HARRISON *et al.* (2017) e DEL SONTRO *et al.* (2016).

Além disso, SAUNOIS *et al.* (2016), GRINHAM *et al.* (2018) e SOBEK *et al.* (2012) suportam a ideia de que uma maior concentração de matéria orgânica influencia um fluxo ebulitivo mais elevado, o que pode ser evidenciado pelas maiores emissões de gases para a atmosfera no ponto 14 (região General Garzon), também com as maiores concentrações de *n*-alcanos e esteróis na estação chuvosa e a única região contaminada por esgoto.

Esses fatores indicam que a grande chegada de matéria orgânica através do deságue dos Rios Cabeça e Macaco nessa região são uma importante fonte para o fluxo ebulitivo mais elevado, pois a descarga de material particulado gera um ambiente assoreado, com baixa profundidade, o que reduz a pressão hidrostática e aumenta a temperatura, além da presença do sedimento mais arenoso, que geram uma área considerada como *hotspot* para emissão de gases como acontece no reservatório da Pampulha estudado por de MELLO *et al.* (2017).

Esses rios nascem na área do Parque Nacional da Tijuca e desembocam na Lagoa Rodrigo de Freitas (SMAC, 2013), no entanto, mesmo nascendo em regiões preservadas, passam por áreas urbanas, onde recebe despejos irregulares de esgoto doméstico e se tornam rios bastante impactados pela urbanização sem saneamento. Essas influências antropogênicas favorecem à metanogênese, já que ajudam com um maior aporte de matéria orgânica, material que será degradado pelos organismos decompositores (BLAHA *et al.*, 1999, SINGH *et al.*, 2000, SOUZA, 2008, EGGER *et al.*, 2016). O

processo de decomposição anóxica é o processo geral em que ocorre a conversão de compostos orgânicos em CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, sendo a metanogênese uma das etapas desse processo (MADIGAN *et al.*, 2016).

Do mesmo modo, a acumulação rápida de sedimentos também ajuda no aumento da liberação desses gases a partir do sedimento (EGGER *et al.*, 2016). Os fluxos atmosféricos, no entanto, não quantificam diretamente a quantidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> produzida durante a degradação da matéria orgânica, uma vez que parte do CH<sub>4</sub> produzido pode ser oxidado na coluna d'água e o CO<sub>2</sub> pode se envolver nos processos de fotossíntese e respiração (GUÉRIN E ABRIL, 2007; GUÉRIN *et al.*, 2008).

Outros trabalhos na Lagoa Rodrigo de Freitas também apresentaram emissões mais elevadas em pontos localizados na região General Garzon, como citado por MAROTTA *et al.*, (2012) em sua análise sobre o fluxo de amônia na Lagoa Rodrigo de Freitas.

O estudo de SOARES *et al.* (2012) realizou um monitoramento durante 10 anos na Lagoa Rodrigo de Freitas e verificou que apesar de algumas melhorias em suas águas, ainda continuam em estado eutrófico ou hipertrófico, e também indica que o Canal da General Garzon exerce influência sobre as águas da lagoa, com despejo de grande quantidade de matéria orgânica, concentrações de nutrientes, DBO e coliformes fecais indicando poluição doméstica e picos de contaminação sanitária no ano de 2010 nessa região, sendo observados também eventos de floração de algas mais frequente no local.

Os grupos formados pela Análise de Componentes Principais pelos pontos indicam não existir uma influência tão grande do período de chuvas na dinâmica da região, já que muitos pontos das duas estações se misturam. Além disso, indica a separação do ponto 14, que se comportou diferente dos outros pontos, principalmente por

suas emissões mais elevadas e presença dos esteróis indicadores de esgoto e derivados de petróleo.

A análise de componentes principais de acordo com as regiões indica que a hidrodinâmica da Lagoa Rodrigo de Freitas é relevante para determinar as características de cada região. As áreas perto do canal do Jardim de Alah (regiões Jardim de Alah, Central e Cantagalo) ficaram agrupadas e são as mais influenciadas pelas águas desse canal, que se conecta com o mar, mas também possui alguns pontos de despejo de esgoto. Os pontos 3,4 e 9 apresentaram resultados similares de CO<sub>2</sub> na superfície e caracterizam esse agrupamento.

Por outro lado, a região General Garzon recebe menos influência das águas do mar, mas recebe as descargas dos rios Cabeça e Macacos e ficou mais distante das outras regiões. O ponto 14, com níveis elevados de fluxos ebulitivos dos dois gases e com altas concentrações nas águas de fundo ajudam a explicar essa distância das demais regiões. A região que ficou isolada das demais, Fonte da Saudade, é a última a receber as águas do mar, de acordo com ROSMAN (2012) e foi caracterizada pelo ponto 2, que em Dezembro apresentou altas concentrações de CH<sub>4</sub> na superfície e elevado fluxo difusivo de CO<sub>2</sub>

Então, percebemos a importância desse trabalho para que possamos melhor entender a dinâmica de entrada e saída de nutrientes e matéria orgânica deste ambiente, já que estes fatores afetam toda sua biota e população ao seu redor. E apesar das obras e melhorias na bacia da Lagoa Rodrigo de Freitas, ainda existe a lavagem do perímetro urbana que carrega óleos para suas águas e lançamentos irregulares de esgoto em diversos pontos, além da necessidade de trocas de água mais eficientes entre essa lagoa e o mar.

## 7. Conclusões

A Lagoa Rodrigo de Freitas, durante o período estudado, foi considerada fonte de metano ( $135,14 \text{ ton CH}_4.\text{ano}^{-1}$ ) e óxido nitroso ( $1,56 \text{ ton N}_2\text{O}.\text{ano}^{-1}$ ) para a atmosfera, porém para o dióxido de carbono foi considerada como sumidouro ( $-1157 \text{ ton CO}_2.\text{ano}^{-1}$ ). Considerando os valores totais, a lagoa está emitindo  $3635,48 \text{ ton CO}_2 \text{ eq ano}^{-1}$  para a atmosfera. Os parâmetros temperatura da água, profundidade e tipo de sedimento da região foram importantes e tiveram relação com a emissão desses gases para a atmosfera.

A intensificação no acúmulo desse carbono nos sedimentos superficiais aumenta o estoque de matéria orgânica no compartimento sedimentar saturando aos poucos a capacidade suporte dessa Lagoa em degradar esse material.

Os *n*-alcanos encontrados apresentaram principalmente origem em plantas terrestres, provavelmente carregados em períodos de chuva ou pelos rios que deságuam no local, mas também foi observada uma grande influência de fontes petrogênicas,

Os esteróis predominantes foram os fitoesteróis e seus produtos de degradação ( $\beta$ -sitosterol e estigmasterol,  $\beta$ -sitostanol e estigmastanol), confirmando predomínio de matéria orgânica de plantas. Essa excessiva entrada de nutrientes gera um processo de eutrofização local. Além disso, a presença do coprostanol e as razões analisadas apontaram a existência de alta contaminação por esgotos em alguns pontos de suas águas.

Concluimos que a matéria orgânica que chega à Lagoa Rodrigo de Freitas, principalmente pelo deságue dos rios e galerias pluviais é fonte para a formação de grandes concentrações de gases no seu sedimento e emissões para a atmosfera, sobretudo pelo fluxo ebulitivo.

Assim, percebemos que apesar de já ter sido alvo de programas de despoluição e atualmente sofrer menos com as mortandades de peixes, a Lagoa Rodrigo de Freitas ainda

precisa de um controle maior sobre a qualidade de suas águas e verificação mais intensa sobre os despejos de esgoto que ainda podem ocorrer, principalmente na bacia a montante do Rio Macacos, que deságuam próximo ao ponto 14 e nas galerias do Jardim de Alah, no ponto 9, além de uma possibilidade de melhoria na circulação de suas águas.

O presente trabalho destacou as relações entre os gases dióxido de carbono, metano e óxido nitroso com suas fontes emissoras e comunidades ecológicas responsáveis pelas suas transformações, demonstrando a interferência do ambiente urbano na Lagoa Rodrigo de Freitas. Portanto, se mostrou relevante para o entendimento da relação entre os processos envolvidos nas emissões de gases de efeito estufa em lagoas costeiras urbanas. Além de contribuir com dados para a gestão de águas urbanas da região, relacionando os rios que desaguam na lagoa e seu processo de eutrofização.

## 8. Referências Bibliográficas

- ABRIL, G., F. GUÉRIN, S. RICHARD, R. *et al.* “Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-year old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana)”. *Global Biogeochemical Cycles*, v.19, n.GB4007. 2005.
- ALMEIDA, P. F.C. F., BARBOSA, L.R., CUNHA, T. S. *et al.* “Composição da matéria orgânica em sedimentos do Reservatório do Funil, Resende, Rio de Janeiro, Brasil”. *Geochimica Brasiliensis*, v.28, n.2, pp.201-214. 2014.
- ALOULO, F., KALLEL, M., DAMMAK, M. *et al.* “Even numbered n-alkanes/n-alkenes predominance in surface sediments of Gabes Gulf in Tunisia”. *Environmental Earth Science*, v.61, pp.1-10. 2010.
- ALVES-DE-SOUZA, C., BENEVIDES, T.S., SANTOS, J.B.O. *et al.* “Does environmental heterogeneity explain temporal  $\beta$  diversity of small eukaryotic phytoplankton? Example from a tropical eutrophic coastal lagoon”. *Journal of Plankton Research* v.39, n.4, pp. 698–714. 2017.
- ARAÚJO, C. L., 2008, *Análise da concentração de mercúrio no fitobentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ*. Monografia (Graduação em Oceanografia), Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- ARAÚJO, M.P.; COSTA, T.L.F., CARREIRA R.S., 2011. “Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos em sedimentos de um sistema estuarino- lagunar tropical (Mundaú-Manguaba, AL)”. *Química Nova*, v.34, n.1, pp:64-70.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10664: Águas - Determinação de resíduos (sólidos) - Método Gravimétrico. Rio de Janeiro. 1989.
- ATLAS, R.M. “Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective”. *Microbiological. Reviews* v.45, n.1, pp. 180-209. 1981.
- BANGE, H.M. “Nitrous oxide and methane in European coastal Waters”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.70, n.3, pp. 361-374. 2006.
- BARBOSA, P. M., 2013, *Avaliação do Fluxo Difusivo de Metano (CH<sub>4</sub>) em Ambientes do Médio-baixo Solimões*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ecologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- BASTVIKEN, D., EJLERTSSON, J., TRANVIK, L. "Measurement of Methane Oxidation in Lakes: A Comparison of Methods". *Environmental Science and Technology*, v.36, pp.3354-3361. 2002.
- BASTVIKEN, D., COLE, J.J., PACE, M. *et al.* "Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate". *Global Biogeochemical Cycles*, v.18, n.4, pp.1–12. 2004.
- BASTVIKEN, D., COLE, J.J., PACE, M.L., *et al.* "Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH<sub>4</sub> emissions". *Journal of Geophysical Research – Biogeosciences*, v.113, n.G2. 2008.
- BASTVIKEN, D., TRANVIK, L. J., DOWNING, J., CRILL, J. A, M, P., & ENRICH-PRAST, A. "Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink". *Science*, v.331, 6013, pp.50. 2011.
- BÉDARD, C., KNOWLES, R. "Hypolimnetic O<sub>2</sub> consumption, denitrification, and methanogenesis in a thermally stratified lake". *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v.48, pp.1048–1054. 1991.
- BILLINGS, S.A. "Nitrous oxide in flux." *Nature*, v.456, pp:888-889. 2008.
- BLAHA, D., BARTLETT, K., CZEPIEL, P. "Natural and anthropogenic methane sources in New England". *Atmospheric Environment*, v.33, pp.243 – 255. 1999.
- BORTOLI, M., KUNZ, A., SOARES, H.H. *et al.* "Nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process". *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.17, n.1. pp:1-6. 2012.
- BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. "Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)". *Oceanologica Acta*, v.16, n.2, pp. 145-161.1993.
- BOURBONNIERE, R.A., TELFOR, S.L., ZIOLKOWSKI, L.A. *et al.* 1997. "Biogeochemical Marker Profiles in Cores of Dated Sediments from Large North American Lakes", In: *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. American Chemical Society, pp.133-150. 1997.
- BRANCO,S., MENEZES, M., ALVES-DE-SOUZA, C. *et al.* "Recurrent blooms of *Heterosigma akashiwo* (Raphidophyceae) in the Piraquê Channel, Rodrigo de Freitas Lagoon, southeast Brazil". *Brazilian Journal of Biology*,v.74, n.3, pp:529-537. 2014.

- BRASIL, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Diretrizes para análises quantitativas de emissões líquidas de gases de efeito estufa*. 2012.
- BRAY E.E., EVANS E.D. “Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds”. *Geochimica Cosmochimica Acta*. v.22, pp.2-15. 1961.
- BRAZ, L., FERREIRA, W.J., SILVA, M G. et al. “Influência de características físico-químicas da água no transporte de metano para a atmosfera na lagoa Rodrigo de Freitas”. *Amby-Água*, v.7, n.3, pp. 99–112. 2012.
- BOLETIM 326/2016. Gestão Ambiental do Sistema da Lagoa Rodrigo de Freitas. Disponível em: <<http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/5834228/4178012/Boletim32616de07122016>>. Acesso em 15 janeiro 2017.
- BOLETIM 126/2019. Gestão Ambiental do Sistema da Lagoa Rodrigo de Freitas. Disponível em: <<http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/9596218/4237801/Boletim12619de15052019.pdf>>. Acesso em 16 maio 2019.
- CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R., READMAN, J.W. “Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): Space-time variations”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.60, pp:587–598. 2004.
- CARREIRA, R. S., RIBEIRO, P., SILVA, C.E. *et al.* “Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro”. *Química Nova*, v.32, pp.1805-1811. 2009.
- CARREIRA, R.S., CORDEIRO, L.G.M.S., BERNARDES, M.C. *et al.* “Distribution and characterization of organic matter using lipid biomarkers: A case study in a pristine tropical bay in NE Brazil”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*., v.168, n.1, pp 1-9. 2016.
- CASPER, P., MABERLY, S.C., HALL, G.H., FINLAY, B. “Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere”. *Biogeochemistry*, v. 49, pp:1-19. 2000.
- CENSO, 2010. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://censo2010.ibge.gov.br>. Acesso em 5 nov 2017, 14:30.
- CIÊNCIA HOJE, 2011. Disponível em: <http://cienciahoje.org.br/lagos-e-rios-no-ciclo-de-carbono/>. Acesso em: 20 jan. 2019, 13:40.



- COLE, J.J., N.F. CARACO, G.W. KLING *et al.* “Carbon Dioxide Supersaturation in the Surface Waters of Lakes”. *Science*, v.265, pp.1568-1570. 1994.
- COLE, J.J., N.F. CARACO. “Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF<sub>6</sub>”. *Limnology and Oceanography*, v.43, n.4, pp.647-656. 1998.
- COLE, J.J., M.L. PACE, S.R. CARPENTER *et al.* “Persistence of net heterotrophy in lakes during nutrient addition and food web manipulations”. *Limnology and Oceanography*, v.45, n.8, pp.1718-1730. 2000.
- COLE, J.J., PRAIRIE, Y.T., CARACO, N.F. *et al.* “Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget”. *Ecosystems*, v.10, pp.171–184. 2007.
- COTOVICZ, L.C., KNOPPERS, B.A. BRANDINI, N. *et al.* “A strong CO<sub>2</sub> sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil)”. *Biogeosciences*, v.12, pp.6125-6246. 2015.
- COTOVICZ, L.C., KNOPPERS, B.A. BRANDINI, N. *et al.* “Spatio-temporal variability of methane (CH<sub>4</sub>) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil)”. *Limnology and Oceanography*, v.61, n.S238-S252. 2016.
- DAVIDSON, T.A., AUDET, J., JEPPESEN, E. *et al.* “Synergy between nutrients and warming enhances methane ebullition from experimental lakes”. *Nature Climate Change*, v.8, pp.56-60. 2018
- DE MELLO, N.A.S.T. 2015. *Mudanças Climáticas Como Feedback Positivo Para Emissão De Metano (CH<sub>4</sub>) Por Ecossistemas Aquáticos Tropicais*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.
- DE MELLO, N.A.S.T., BRIGHENTI, L.S., BARBOSA, F.A.R. *et al.* “Spatial variability of methane (CH<sub>4</sub>) ebullition in a tropical hypereutrophic reservoir: Silted areas as a bubble hot spot”. *Lake and Reservoir. Management Journal*, v.34, pp.105-114. 2017.
- DEL SONTRO, T., BOUTET, L. ST-PIERRE, A. *et al.* “Methane ebullition and diffusion from northern ponds and lakes regulated by the interaction between temperature and system productivity”. *Limnology and Oceanography*, v.00, pp.1-16. 2016.

- DUARTE, C.M., AGUSTÍ, S. “The CO<sub>2</sub> balance of unproductive aquatic ecosystems”. *Science*, pp.281:234. 1998.
- DUC N.T., CRILL, P., BASTVIKEN, D. “Implications of temperature and sediment characteristics on methane formation and oxidation in lake sediments.” *Biogeochemistry*. v.100, pp.185–196. 2010.
- EGGER M., LENSTRA, W., JONG, D. *et al.* “Rapid Sediment Accumulation Results in High Methane Effluxes from Coastal Sediments”. *PLoS ONE*, v.11, n.8, e0161609. 2016.
- ESTEVEZ, F. A., *Fundamentos de Limnologia*, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência. 1998.
- ESTEVEZ, F.A., MARINHO, C.C., “Carbono Inorgânico”. In: ESTEVEZ, F.A. (eds) *Fundamentos de Limnologia*, 2 ed, chapter 12, Rio de Janeiro, Interciência. 2011.
- ETMINAN, M., MYHRE, G, HIGHWOOD, E.J. *et al.* “Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing”. *Geophysical Research*, v.43, n.24, pp: 614-623. 2016.
- FARRINGTON, J.W., MEYER, P.A. “Hydrocarbons in the marine environment.” In: Eglinton, G. (ed.), *Environmental Chemistry*. London, Chemical Society, 1975.
- FELIX, R.W., 2014. *Fluxos de metano e dióxido de carbono em lagoas costeiras húmicas: uma abordagem espaço-temporal*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé, Rio de Janeiro, Brasil.
- FENCHEL, T. ,BERNARD, C., ESTEBAN, G., FINDLAY, B.J., HANSEN, P. J., IVERSEN, N. “Microbial diversity and activity in a Danish fjord with anoxic deep Waters”. *Ophelia* v.43, pp:45–100. 1995.
- FONSECA, A.L.S., MINELLO, M., MARINHO, C.C. *et al.*, “Methane concentration in water column and pore water of a coastal lagoon (Cabiúnas Lagoon, Macaé, RJ, Brazil)”. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.47, pp.301 – 308. 2004
- FONSECA, E.M., BAPTISTA NETO, J.A., MCALISTER, J.J. *et al.* “Bioavailability of pollutants in bacterial communities of Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil”. *Brazilian Journal of Microbiology*, v.45, n.3, pp. 953-962. 2014.
- GONZALEZ-OREJA, J. A., SAIZ-SALINAS, J. I. “Short-term Spatio-temporal Changes in Urban Pollution by Means of Faecal Sterols Analysis”. *Marine Pollution Bulletin*, v.36, n.11, 868-875. 1998.

- GRIMALT, J.O., FERNINDER, P., BAYONA, J.M. *et al.*, “Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters.” *Environmental Science and Technology*, v.24, pp.357-363. 1990.
- GRINHAM, A., DUNBABIN, M., ALBERT, S. “Importance of sediment organic matter to methane ebullition in a sub-tropical freshwater reservoir”. *Science of the Total Environment*, v.621, n.1199.2018.
- GU, B., SCHELSKE, C.L., COVENEY, M.F. “Low carbon dioxide partial pressure in a productive subtropical lake”. *Aquatic Sciences*, v.73, n.3, pp.317-330. 2011.
- GUÉRIN, F., ABRIL, G. “Significance of pelagic aerobic methane oxidation in the methane and carbon budget of a tropical reservoir”. *Journal of Geophysical Research*, v.112, 2007.
- GUÉRIN, F., ABRIL, G., JUNET, A. *et al.* “Anaerobic decomposition of tropical soils and plant material: Implication for the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> budget of the Petit Saut Reservoir”. *Applied Geochemistry*, v.23, pp.2272–2283. 2008.
- GUERRA L.V., 2008. *Processos microbiológicos e composição da matéria orgânica relacionados à eutrofização de uma lagoa costeira hipersalina, L. Araruama, RJ*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense Niterói. Rio de Janeiro, Brasil.
- HARRISON, J.A., DEEMER, B.R., BIRCHFIELD, M.K. *et al.* “Reservoir Water-Level Drawdowns Accelerate and Amplify Methane Emission”. *Environmental Science and Technology*, v.51, pp.1267-1277. 2017.
- HUTTUNEN, J.T., ALM, J., LIIKANEN, A. *et al.*, “Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions.” *Chemosphere*, v.52, pp.609–621. 2003.
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/>>. Acesso em: 15 março 2017.
- INTERGOVERNMENTAL PAINEL OF CLIMATE CHANGE (IPCC), 2013, *Fifth Assessment Report: Climate Change 2013: The Physical Science Basis*.
- ISHIWATARI, R., UZAKI, M. “Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediments”. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, v.51, pp:321-328. 1987.

- JAIN, A.K., JUANES, R. “Preferential Mode of gas invasion in sediments: Grain-scale mechanistic model of coupled multiphase fluid flow and sediment mechanics”. *Journal of Geophysical Research*, v.114, n.B08101. 2009.
- KATSMAN, R., OSTROVSKY, I., MAKOVSKY, Y. “Methane bubble growth in fine-grained muddy aquatic sediment: Insight from modeling”. *Earth and Planetary Science Letters*, pp.336–346. 2013.
- KELLER, M., STALLARD, R.F. “Methane emission by bubbling from Gatun Lake, Panama”. *Journal of Geophysical Research*, v.99, pp.8307-8319. 1994.
- KELLEY, C.A., MARTENS, C.S., CHANTON, J.P. “Variations in sedimentary carbon remineralization rates in the White Oak River estuary, North Carolina”. *Limnology and Oceanography*, v.35, n.2, pp.372-383. 1990.
- KJERFVE, B., 1994. Coastal lagoons. Coastal Lagoon Processes edited by B. Kjerfve (Elsevier Oceanography Series, 60). Elsevier Science Publishers B.V.
- KJERFVE, B. “Comparative oceanography of coastal lagoons”. In: D. A. WOLFE (ed). *Estuarine variability*, Academic Press, New York, pp. 63-81. 1986.
- KJERFVE, B., MAGILL, K.E. “Geographic and hidrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons.” In: L.G. Ward and G.M. Ashley (eds.), Physical processes and Sedimentology of Siliciclastic- Dominated Lagoonal Systems. *Marine Geology*, v.88, pp.187-199, 1989.
- KONÉ, Y.J.M., ABRIL, G., DELILLE, B., BORGES, A.V. “Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa)”. *Biogeochemistry*, v.100, pp.21-37. 2010.
- LAND, S.N., ROCHA, R.C.C., BORDON, I.C *et al.* “Biliary and hepatic metallothionein, metals and trace elements in environmentally exposed neotropical cichlids *Geophagus brasiliensis*”. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v.50, PP:347:355. 2018.
- LE QUÉRE, C, ANDREW, R., FRIEDLINGSTEIN, P. *et al.* “Global carbon budget 2017”. *Earth System Science Data*, v.7, n.1, pp.47-85. 2018.
- LIBES, S., 2009, *Introduction to Marine Biogeochemistry*, 2 ed, Oxford, UK. Elsevier.

- LOUREIRO, D.D., 2016. *Evolução dos aportes de metais pesados na Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro.
- MADIGAN, M.T., MARTINKO, J.M., BENDER, K.S., BUCKLEY, D.H., A STAHL, D.A., “Ciclo de Nutrientes”. In: MADIGAN, M.T., MARTINKO, J.M., BENDER, K.S., BUCKLEY, D.H., STAHL, D.A. (eds) *Microbiologia de Brock*, 14 ed, Porto Alegre, Brasil, Artmed. 2016.
- MAIOLI, O.L.G., OLIVEIRA. C.R., DAL SASSO, M.A., MADUREIRA, L.A.S., AZEVEDO, D.A., AQUINO NETO, F.R. “Evaluation of the organic matter sources using the d13C composition of individual n-alkanes in sediments from Brazilian estuarine systems by GC/C/IRMS. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.114, pp.140-147. 2012.
- MAROTTA, H., DUARTE, C. M., SOBEK, S., ENRICH-PRAST, A. “Large CO<sub>2</sub> disequilibria in tropical lakes”. *Global Biogeochemical Cycles*, v.23,n.4. 2009.
- MAROTTA, H., DUARTE, C. M., MEIRELLES-PEREIRA, F., BENTO, L., ESTEVES, F. A., ENRICH-PRAST, A. “Long-term CO<sub>2</sub> variability in two shallow tropical lakes experiencing episodic eutrophication and acidification events”. *Ecosystems*, 13(3), pp.382–392. 2010a.
- MAROTTA, H., DUARTE, C. M., PINHO, L., & ENRICH-PRAST, A. “Rainfall leads to increased pCO<sub>2</sub> in Brazilian coastal lakes”. *Biogeosciences*, v.7, n.5, pp.1607–1614. 2010b.
- MARTENS, C.S., VAL KLUMP, J. “Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin-I. Methane sediment-water exchange processes”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.44, pp.471-490. 1980.
- MARTENS, C. S., ALBERT, D.B., ALPERIN, M.J. Biogeochemical processes controlling methane in gassy coastal sediments—part 1. A model coupling organic matter flux to gas production, oxidation and transport. *Continental Shelf Research*, v.18, pp:1741–1770. 1998.

- MARTINS C.C., FILLMANN, G., MONTONE, R.C. “Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil”. *Journnal of Brazilian Chemical Society*, v.18, pp.106-115. 2007.
- MARTINS, C.C., GOMES, F.B.A., FERREIRA, J.A., MONTONE, R.C. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais na Baía de Santos, São Paulo. *Química Nova*, v.31, n.5, pp:1008-1014. 2008.
- MCCALLEY, D.V., COOKE, M., NICKLESS, G. “Effect of sewage treatment on faecal sterols”. *Water Research*, v.15, pp.1019-1025. 1981,
- MENGIS M, GACHTER, R., WEHRLI, B. “Sources and sinks of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in deep lakes”. *Biogeochemistry*, v.38, pp.281-301. 1997.
- MEYERS P.A. “Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes”. *Organic Geochemistry*, v.27, n.5-6, pp.213-250. 1997.
- MILLE-LINDBLOM, C., VON WACHENFELDT, E., TRANVIK, L.J. “Ergosterol as a measure of living fungal biomass: persistence in environmental samples after fungal death”. *Journal of Microbiological Methods*, v.59, pp.253–262. 2004.
- MOJICA, M.M., MARTINEZ-ARROYO, A.M, ESPINOSA-FUENTES, M.L. *et al.* “Caracterización de dos lagunas costeras del pacífico tropical mexicano en relación con el contenido de carbono y la captura y emisión de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>”. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, v.29, n.2, pp.145-154. 2013.
- MORAES, L.A.F., ANDREATA, J. V., OLIVEIRA, B.T. “Diversity and fish distribution at Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil, using GIS”. *Acta Scientiarum Biological Sciences*, v.36, n.1, pp.7-18.2014.
- MUDGE S. M., SEGUEL, C. G. “Organic contamination of San Vicente Bay, Chile”. *Marine Pollution Bulletin*, v.83, n.11, pp.1011-1021. 1999.
- NGUYEN, D.K., BRUCHET, A., ARPINO, P. “Determination Of Sterols In Sewage Sludge By Combined In Situ Trimethylsilylation/Supercritical Fluid Extraction And GC/MS.” *Environmental Science and Technology*, v.29, pp.1686-1690. 1995.
- NATIONAL OCEANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA).Trends in atmospheric carbon dioxide, Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL). Disponível em: <[http:// www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html)>. Acesso em 15 Maio 2019.

- OLIVEIRA, L., NASCIMENTO, R., KRAU, L., MIRANDA, R. “Observações hidrobiológicas e mortandade de peixes na Lagoa Rodrigo de Freitas”. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, v.55, n.2, pp.211-274.1957.
- OLIVEIRA, R.R., 2013. *Caracterização do estado trófico e da qualidade da água de um sistema lagunar costeiro urbano – Estudo de caso da lagoa Rodrigo de Freitas, RJ*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- RADA, J.P.A., DUARTE, A.C., PATO, P., CACHADA, A., CARREIRA, R. “Sewage contamination of sediments from two Portuguese Atlantic coastal systems, revealed by fecal sterols”. *Marine Pollution Bulletin*, v.103, n.1-2, pp.319-324. 2016.
- RAYMOND, P.A., COLE, J.J. “Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity”. *Estuaries and Coasts*, v.24, n.2, pp.312-317. 2001.
- READMAN. J. W., FILLMANN, G., TOLOSA, I. *et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v.44, pp: 48:62. 2002.
- RIEBESELL, U. Fabry, V.J., Hansson, L., Gattuso, J.P. *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting*. Luxembourg, Publications Office of the European Union. 2011.
- RIO DE JANEIRO. Lei Orgânica do Município do Rio de Janeiro de 1990. Disponível em:<[http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4946719/4126916/Lei\\_Organica\\_MRJ\\_comaltdo205.pdf](http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4946719/4126916/Lei_Organica_MRJ_comaltdo205.pdf)>.
- RIO DE JANEIRO. Decreto Municipal nº 9.396, de 13 de junho de 1990. Disponível em :<<http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4722991/4121836/056DECRETO9396LagoaRodrigodeFreitas.pdf>>.
- RIZZO, A. E., MIYAHIRA, I.C., MOSER , G., SANTOS, S.B. “A new record of *Mytilopsis leucophaeata* (Bivalvia: Dreissenidae) in Rio de Janeiro (Brazil).” *Marine Biodiversity Records*. V.7; e129. 2014.
- ROSMAN, P.C.C. “Ligação Lagoa-Mar, uma necessidade”. *Oecologia Australis*, v.16, n.3, pp.651-693. 2012.
- ROY, R., KNOWLES, R. “Effects of methane metabolism on nitrification and nitrous oxide production in polluted freshwater sediment”. *Applied and Environmental Microbiology*, v.60, n.9, pp.3301-3314. 1994.

- RUSHDI, A.I., DOUABUL, A.A., MOHAMMED, S.S. *et al.* “Compositions and sources of extractable organic matter in Mesopotamian marshland surface sediment of Iraq 1: Aliphatic lipids”. *Environmental Geology*, v.50, pp.857–866. 2006.
- SALIOT, A. “Natural Hydrocarbons in Sea Water”. *Marine Organic Chemistry - Evolution, Composition, Interactions and Chemistry of Organic Matter in Seawater*, pp.327-374. 1981.
- SALIOT, A., LAUREILLARD, J., SCRIBEAND, P., SICRE M.A. “Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment.” *Marine Chemistry*, v.36, pp.233-248. 1991.
- SANTOS, M.A. 2000. *Inventário de emissões de gases de efeito estufa derivadas de hidrelétricas*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SANTOS, E.S., CARREIRA, R.S., Knoppers, B.A. “Sedimentary Sterols as Indicators of Environmental Conditions in Southeastern Guanabara Bay, Brazil.” *Brazilian Journal of Oceanography*, v.56, n.2, pp.97-113. 2008.
- SAUNOIS, M., JACKSON, R.B., BOUSQUET, P., POULTER, B., CANADELL, J.G. “The growing role of methane in anthropogenic climate change”. *Environmental Research Letters*, v.11, n.12. 2016
- SECRETARIA MUNICIPAL DE MEIO AMBIENTE (SMAC), Plano De Contingências e Monitoramento da Lagoa Rodrigo De Freitas – Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro 2012. Disponível em :<http://www.rio.rj.gov.br/documents/91265/2972533/9++RIOAGUAS++Plano+de+Conting+%C3%A4ncia+e+Monitoramento++2013>. Acesso em: 5 outubro 2016.
- SEGUEL, C.G., MUDGE, S., SALGADO, C., TOLEDO, M. “Tracing sewage in the marine environment: altered signatures in Concepción Bay, Chile”. *Water Research*, v.35, pp.4166-4174. 2001.
- SEITZINGER, S.P., KROEZE, C. “Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems”. *Global Biogeochemical Cycles*, v.12, pp.93–113.1998.



- SEITZINGER, S.P., KROEZE, C., STYLES, R.V. "Global distribution of N<sub>2</sub>O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects". *Chemosphere*, v.2, pp.267–279. 2000.
- SINGH, S.N., KULSHRESHTHA, K., AGNIHOTRI, S. "Seasonal dynamics of methane emission from wetlands". *Chemosphere: Global Change Science*, v.2, pp.39-46. 2000.
- SOARES, M.F., DOMINGOS, P., SOARES, F.F.P., TELLES, L.F. "10 anos de monitoramento da qualidade ambiental das águas da Lagoa Rodrigo de Freitas." *Oecologia Australis*, v.16, n.3, pp.581-614. 2012.
- SOARES-GOMES, A., FIGUEIREDO, A.C. 2009. "O ambiente marinho". In: Soares-Gomes, A., Pereira, R.C. (eds), *Biologia Marinha*, 2 ed., chapter 1, Interciência, Rio de Janeiro. 2009.
- SOBEK, S., TRANVIK, L.J., COLE, J.J. "The catchment and climate regulation of pCO<sub>2</sub> in boreal lakes." *Global Change Biology*, v.9, pp.630-641. 2003.
- SOUZA, L. M. B. 2008. *Avaliação do Efeito da Cobertura Vegetal Sobre a Concentração de Metano Dissolvido e Parâmetros Físico-Químicos em Duas Lagoas Continentais do Norte do Estado do Rio de Janeiro, RJ*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil.
- SOUZA, R.S. 2014. *Emissão de gases de carbono em ecossistemas aquáticos subtropicais continentais: de padrões locais a mudanças climáticas*. Dissertação de mestrado, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.
- STAGGEMEIER, R., HECK, T.M.S., DEMOLINER, M. *et al.* "Enteric viroses and adenovirus diversity in Waters from 2016 Olympic venues". *Science of the Total Environment*, v.586, pp.304-312. 2017.
- STEINHAEUER, M.S., BOEHM, P.D. "The Composition and Distribution of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Nearshore Sediments, River Sediments, and Coastal Peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for Detecting Anthropogenic Hydrocarbon Inputs". *Marine Environmental Research*, v.33, pp.223-253. 1992.
- STEFENS, J.L., SANTOS, J.H.Z., MENDONÇA FILHO, J.G. *et al.* "Lipid biomarkers profile - Presence of coprostanol: Recent sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon

- Rio de Janeiro, Brazil". *Journal of Environmental Science and Health Part A*, v.42, pp.1553-1560. 2007.
- TIAN, H., YANG, J., XU, R. "Global soil nitrous oxide emissions since the preindustrial era estimated by an ensemble of terrestrial biosphere models: Magnitude, attribution, and uncertainty". *Global Change Biology*.v.25, pp: 640-659. 2019.
- TORTORA, G.J., FUNKE, B.R., CASE, C.L. 2002. *Microbiologia*. 10 ed, Porto Alegre, Artmed.
- TORRES, C. M. A., FARJALLA, V. F. "Emissão de dióxido de carbono em lagoas costeiras tropicais : uma abordagem de longa duração". *Seb-Ecologia.Org.Br*, v.1, n.3. 2009.
- TRANVIK, L.J., J.A. DOWNING, J.B. COTNER, S.A *et al.* "Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate." *Limnology and Oceanography*, v.54, n.2, pp.2298-2314. 2009.
- UTSUMI, M., NOJIRI, Y., NAKAMURA, T. *et al.* "Dynamics of dissolved methane and methane oxidation in dimictic Lake Nojiri during winter". *Limnology and Oceanography*, v.43, n.10–17. 1998.
- VAN WEERELT, M.D.M., SIGNORINI, C., ENRICH-PRAST, A. "Balneabilidade da Lagoa Rodrigo de Freitas: variação temporal e espacial." *Oecologia Australis*, v.16, n.3, pp.566-580. 2012.
- VEZZONE, M., CESAR, R., POLIVANOV, H. *et al.* "Ecotoxicological evaluation of dredged sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon (Rio de Janeiro State, Brazil) using bioassays with earthworms and collembolans." *Environmental Earth Sciences*, v.77, p.743. 2018.
- VEJA, 2018. Disponível em: <<https://veja.abril.com.br/brasil/rio-mais-de-55-toneladas-de-peixes-mortos-foram-recolhidas-da-lagoa/>>. Acesso em 20 fevereiro 2019.
- VOLKMAN, J.K. "A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter". *Organic Geochemistry*, v.9, n.2, pp.83-99. 1986.

- VOLKMAN J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEILL, G.P., BAVOR J.R, H.J.,  
 “Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments”. *Science of The Total Environment*, v.112, n.2-3, pp.203-219. 1992
- VOLKMAN, J.K., REVILL, A.T., MURRAY, A.P. “Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons en aquatic environments”. In: Eganhouse, R.P. (eds). *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. Washington: American Chemical Society. 1997.
- VOLKMAN, J.K., BARRETT, S.M., BLACKBURN, S.I., MANSOUR, M.P., SIKES, E.L., GELIN, F. “Microalgal biomarkers: A review of recent research developments”. *Organic Geochemistry*, v.29, n.5/7, pp.1163-1179. 1998.
- WANNINKHOF, 1992. “Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean”. *Journal of Geophysical Research*, v. 97, n. C5, pp.7373-7382, 1992.
- WAKEHAM, S.G. “Hydrocarbon budgets for Lake Washington”. *Limnology and Oceanography*, v.12, n.5, pp.952-957. 1977.
- WAKEHAM S.G., CANUEL E.A. “Organic geochemistry of particulate matter in the eastern tropical north pacific ocean. Implications for particle dynamics”. *Journal of Marine Research*, v.46, n.1, pp.183-213. 1988.
- WAKEHAM, S.G. HEDGES, J.I. LEE, C. PETERSON, M.L., HERNES, P.J.,  
 “Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and superficial sediments of the equatorial Pacific Ocean”. *Deep-Sea Research*, v.44, pp.2131–2162. 1997.
- WANG H, WANG W, YIN C, WANG Y, LU J. 2006. “Littoral zones as the "hotspots" of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emission in a hyper-eutrophic lake in China”. *Atmospheric Environment*, v.40, n.28, pp. 5522-5527. 2006.
- WENTWORTH, C.K. "A scale of grade and class terms for clastic sediments". *The Journal of. Geology*, v.30, pp.377–392.1922.
- WIK, M., CRILL, P.M., BASTVIKEN, D. *et al.* “Bubbles trapped in arctic lake ice: Potential implications for methane emissions. *Journal of Geophysical Research*”, v.116, n.G03044. 2011.

- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). 2018. Statement on the State of the Global Climate in 2017. Disponível em: <[https://library.wmo.int/opac/doc\\_num.php?explnum\\_id=4453](https://library.wmo.int/opac/doc_num.php?explnum_id=4453)>. Acesso em 15 jun. 2018, 14:30.
- YOUNGBLOOD, W.W., BLUMER, M., GUILLARD, R. L., FIORE, F. “Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine algae”. *Marine Biology*, v.8, pp.190-201. 1997.
- ZEIKUS, J.G., WINFREY, M.R. Temperature Limitation of Methanogenesis in Aquatic Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, v.31, n.1, pp.99-107. 197.