

**MICHAEL MÄNNICH**

**ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS  
E LAGOS – CONTRIBUIÇÕES PARA O MONITORAMENTO E MODELAGEM 1D -  
VERTICAL**

**CURITIBA**

**2013**

**MICHAEL MÄNNICH**

**ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS  
E LAGOS – CONTRIBUIÇÕES PARA O MONITORAMENTO E MODELAGEM 1D -  
VERTICAL**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

**Orientador:** Prof. Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes, Ph.D

**Co-Orientador:** Prof. Tobias Bernward Bleninger, Dr.-Ing.

**CURITIBA**

**2013**

---

M283e

Männich, Michael

Estimativa de emissões de gases de efeito estufa em reservatórios e lagos : contribuições para o monitoramento e modelagem 1D - vertical / Michael Männich. – Curitiba, 2013.  
284f. : il. color. ; 30 cm.

Tese(doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2013.

Orientador: Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes -- Co-orientador: Tobias Bernward Bleninger.  
Bibliografia: p. 196-230.

1. Efeito estufa (Atmosfera). 2. Usinas hidrelétricas. 3. Reservatórios. 4. Dinâmica dos gases I. Universidade Federal do Paraná. II. Fernandes, Cristóvão Vicente Scapulatempo. III. Bleninger, Tobias Bernward. IV. Título.

CDD: 363.73874

---

TERMO DE APROVAÇÃO

**MICHAEL MANNICH**

**“Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Reservatórios e Lagos – Contribuições para o Monitoramento e Modelagem 1D-Vertical”**

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

PRESIDENTE:

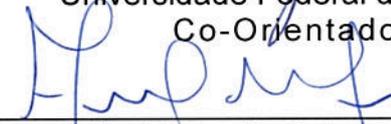


**Cristovão Vicente S. Fernandes**  
Universidade Federal do Paraná  
Orientador

MEMBROS:



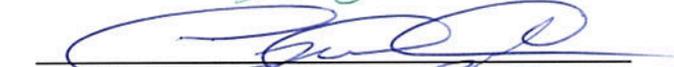
**Tobias Bernward Bleninger**  
Universidade Federal do Paraná  
Co-Orientador



**Joel Avruch Goldenfum**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



**Mauricio Dzedzic**  
Universidade Positivo



**Júlio César Rodrigues de Azevedo**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



**Eloy Kaviski**  
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 06 de junho de 2013

Dedico esta Tese à minha esposa Priscila Karina Altvater Mannich, fiel companheira, pelo apoio incondicional. Dedico também ao meu orientador Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes, exemplo de grandeza e humildade.

“O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas, é quem faz as verdadeiras perguntas.”

Claude Lévi-Strauss (1908-1995)

## AGRADECIMENTOS

Um sonho cultivado desde jovem se encerra e me fornece a oportunidade de conduzir outros jovens ao caminho gratificante que trilhei. Foram anos de esforço e dupla jornada, os quais só não foram mais difíceis graças ao apoio e carinho dos amigos. É ótimo poder agradecer a todos que, durante este período, apesar dos surtos de euforia, incerteza, cansaço, incapacidade, alegria e tristeza, simplesmente estiveram presentes. Por isso meus sinceros agradecimentos ...

... à minha linda esposa Priscila, sem ela eu não teria conseguido, seja pelo apoio, seja pela pressão. Obrigado por suportar os momentos de cansaço devido à dupla jornada de trabalho. Obrigado pela paciência nesta jornada longa de 4 anos. Admiro-te pelo que demonstrou na construção da nossa casa, que começaremos a encher agora com novas vidas. Priscila, obrigado por tornar minha vida feliz. Eu te amo muito gatinha!

... aos meus pais, Wolfgang e Grete, e minha irmã Carla, pelo amor, compreensão, confiança e sobretudo pela paciência e por me aguentarem, pois sei que é difícil.

... ao meu segundo pai, orientador e amigo, Cristóvão V. S. Fernandes, por ser meu guia espiritual, meu conselheiro, meu defensor, meu padrinho, meu anjo da guarda e por confiar tanto em mim. Eu devo ter sido um aluno/orientado difícil, mas aprendi muito com sua visão de mundo, de como lidar com as pessoas e todas as características da sua filosofia de formação das pessoas. Além disso, você conseguiu trabalhar o meu lado “germânico”. E na reta final, quando mais precisei de ti, estendeu-me a mão e guiou-me com sabedoria e paciência. Aprendi contigo também a perder uma batalha para ganhar a guerra. Eu te admiro muito, como indivíduo e como professor.

... ao meu co-orientador Tobias Bernward Bleninger, você me inspira. Dedicção, competência e compromisso são poucos adjetivos para qualificar os inúmeros motivos pelos quais te admiro. Obrigado pelos ótimos momentos em campo, pela parceria e pelos preciosos ensinamentos. Eu, o Júlio e o Marcelo sempre dizemos que 30 minutos de conversa com o Tobias, são 6 meses de trabalho. Este é o reflexo da sua genialidade, paixão pela academia e empenho pela pesquisa e pelo ensino. A minha frustração é não ter conseguido corresponder a todas suas sugestões. Tobias, obrigado por tudo.

... ao grande amigo Julio Werner Yoshioka Bernardo. As campanhas de campo foram cansativas, mas a companhia sempre foi ótima. Obrigado pelas excelentes e calorosas discussões científicas durante os cafés. Obrigado pelo grande amigo que és e por toda a ajuda nos momentos difíceis. Obrigado pela companhia até na hora do pastel após o trabalho. Agradeço também toda ajuda que me prestou, foi ótimo trabalhar contigo. E peço perdão pela única vez que brigamos que foi no difícil e cansativo dia de instalar o flutuante no Vossoroça sozinhos. Você é Samurai companheiro. Desejo-te muito sucesso e alegria na vida.

... ao ilustre amigo Samurai Marcelo Marques, colega de doutorado, de sala e conselheiro. Sua amizade tem imenso valor. Foram bons anos de companheirismo, filosofias técnicas, cafés animados e piadas. Obrigado pela amizade, companhia e pelas ondas. Você sempre deixará saudades.

... à Vanessa Daneluz Gonçalves, sua amizade, sua alegria e seu sorriso sempre contagiaram a todos. As atividades de campo sem você não teriam graça. Teu bom humor e tua alegria fazem muita falta e deixaram a saudade. Sem sua ajuda no campo e no laboratório eu não teria conseguido. Obrigado por tudo.

... ao grande Artur Braga, um cara muito louco e sempre alegre. Obrigado pela força na montagem da estação meteorológica e todo apoio na parte elétrica e eletrônica. E obrigado pelos momentos de diversão proporcionados pela sua insaciável fome de arroz, a piada que nunca perderá a graça.

... a Einara Zahn, excelente e dedicada aluna. Obrigado pelo trabalho pesado com planilhas e programação e alguns gráficos que eu não gostava de fazer.

... ao professor, amigo e colega de primeira turma de doutorado, Sérgio Michelotto Braga. Sempre disposto a ajudar e propor soluções para nossos problemas.

... ao Ronaldo Zacarias, que me auxiliou na construção do flutuante. Tenho certeza de que nossas soldas irão resistir ao clima e à água por muitos anos.

... ao Senhor Idulino, pela amizade, ótimas conversas e pela disposição em ajudar sempre que alguma peça em acrílico ou madeira deveria ser confeccionada.

... à Diana Cancelli, pela amizade, por sempre ouvir minhas reclamações e pelos vários artigos que pedi durante seu doutorado sanduíche nos EUA.

... ao Maurícius Marques dos Santos, que substituiu a Vanessa com maestria.

... à professora Miriam Rita Moro Mine, orientadora no início da minha caminhada no doutorado.

... aos amigos professores André Nagalli e Flávio Bentes Freire, obrigado pela confiança, amizade e pela ajuda quando mais precisei na reta final. Devo muito a vocês e espero poder retribuir.

... aos amigos, alunos e colegas que durante estes 4 longos anos estiveram presentes: Daniel Detzel, Carla Bem, Heloise Knapik, Fernando Oliveira de Andrade, Bruna Arcie Polli, Marcelo Coelho, Ana Paula Muhlenhoff, Camila, Guilherme Samways, Guilherme Dalledonne, João Paulo Jankowski Saboia, Luis Fernando Dombroski, Luis Buchir, Tamiris e demais amigos, que são muitos nomes para citar.

... à todos os meus professores desde a graduação até o doutorado e aos alunos do PPGERHA. Aos alunos, obrigado pelo companheirismo e amizade. Aos professores, obrigado, pois devo a vocês minha formação acadêmica, pessoal e a inspiração que me fez ter a certeza de que escolhi um caminho de alegria e satisfação de no futuro me tornar professor.

... aos membros das bancas de qualificação, seminários e da defesa, pelas sugestões, comentários e críticas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço aos professores Tobias Bernward Bleninger, Joel Avruch Goldenfum, Maurício Dziedzic, Eloy Kaviski, Julio Cesar Rodrigues de Azevedo, Miriam Rita Moro Mine, Miguel Mansur Aisse, Regina Tiemy Kishi.

... ao secretário do PPGERHA Celmar e ao Luiz Carlos que é um cara único e por quem tenho grande respeito.

... à UFPR, minha Universidade querida e à UTFPR, pela oportunidade de poder ter atuado como professor.

... ao PPGERHA, programa que proporcionou meu crescimento acadêmico no mestrado e amadurecimento durante o doutorado. Sinto-me orgulhoso em ser o primeiro doutor formado por um grupo de professores dedicados e engajados na formação acadêmica de seus alunos.

... ao RU (Restaurante Universitário) e seus funcionários, que durante 11 anos me alimentaram e cuja comida faz tanta falta quanto a comida da minha mãe.

... à Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

... a todos que, direta ou indiretamente contribuíram, agradeço e dedico o resultado deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	xii
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	xiii
<b>RESUMO</b> .....	xiv
<b>ABSTRACT</b> .....	xv
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 SIGNIFICADO E OBJETIVOS DA TESE .....	4
1.2 MÉTODOS .....	7
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE .....	8
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>O EFEITO ESTUFA</b> .....	11
2.1 O MECANISMO DO EFEITO ESTUFA .....	11
2.2 OS PRINCIPAIS GASES INDUTORES DO EFEITO ESTUFA .....	13
2.3 GEE E A QUESTÃO DOS RESERVATÓRIOS .....	14
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS</b> .....	16
3.1 AVANÇOS CIENTÍFICOS INICIAIS .....	16
3.2 OS PRINCIPAIS PROCESSOS DE GERAÇÃO E TRANSPORTE DE GEE EM RESERVATÓRIOS .....	19
3.2.1 Aspectos Conceituais .....	19
3.2.2 O Ciclo do Carbono e suas Espécies Químicas .....	23
3.2.2.1 Origem do Carbono .....	25
3.2.2.2 Distribuição do Carbono em Reservatórios .....	25
3.2.2.3 O Ciclo do Carbono em Reservatórios .....	27
3.2.3 Efeitos Ambientais e Consequências para as Emissões de GEE .....	28
3.3 MEDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E FLUXO DE GASES .....	36
3.4 MEDIÇÕES REALIZADAS NA INTERFACE ÁGUA-AR .....	39
3.5 EMISSÕES DE GEE EM RIOS .....	42
3.6 EMISSÕES DE GEE EM TURBINAS E VERTEDOUROS .....	43
3.7 VARIABILIDADE DAS EMISSÕES .....	44
3.8 CONCLUSÕES RELEVANTES DA REVISÃO DA LITERATURA .....	46
3.8.1 Importância da Qualidade da Água .....	47
3.8.2 Importância da Temperatura .....	47
3.8.3 Importância do Sedimento .....	48
3.8.4 A Escolha do Modelo .....	49
3.8.5 Câmaras de Difusão .....	49
3.9 RESUMO DO CAPÍTULO .....	50
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE CRÍTICA DE CÂMARAS FLUTUANTES</b> .....	53
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS CÂMARAS FLUTUANTES .....	53
4.2 A CÂMARA CONSTRUÍDA – MODELO UFPR .....	59

4.2.1	Operação da Câmara .....	61
4.3	FÍSICA DE TRANSFERÊNCIA DE GASES .....	63
4.4	BALANÇO DE MASSA NA CÂMARA FLUTUANTE .....	67
4.5	ANÁLISE TEÓRICA DE ERROS NA MEDIÇÃO COM CÂMARAS .....	69
4.5.1	Influência da Turbulência na Medição de Fluxo com Câmaras Flutuantes .....	70
4.5.2	Análise de Erros para uma Câmara Flutuante Idealizada ( $\beta = 1$ ) .....	71
4.5.3	Análise de Erros Considerando Indução de Turbulência pela Câmara ( $\beta \neq 1$ ) .....	75
4.5.4	Erros da Câmara e Correção dos Fluxos .....	78
4.6	ANÁLISE DE ERROS DAS CÂMARAS ASSOCIADOS AOS SENSORES .....	79
4.7	RESUMO E CONCLUSÕES DO CAPÍTULO .....	82

## **CAPÍTULO 5**

<b>AREA DE ESTUDOS E MÉTODOS</b> .....	86
5.1 O RESERVATÓRIO VOSSOROCA COMO ÁREA DE ESTUDO .....	86
5.2 MONITORAMENTO TÉRMICO E METEOROLÓGICO .....	89
5.2.1 Construção da Plataforma Flutuante e Sensores de Temperatura .....	90
5.2.2 Instalação da Estação Meteorológica .....	93
5.3 ESTRATÉGIA DE MONITORAMENTO .....	95
5.4 ESTIMATIVAS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA ÁGUA .....	98
5.5 EQUAÇÕES PARAMÉTRICAS DO FLUXO DE GASES EM INTERFACES ÁGUA-AR .....	101
5.6 ÍNDICES FÍSICOS E VALIDADE DE UM MODELO UNIDIMENSIONAL NA VERTICAL .....	101

## **CAPÍTULO 6**

<b>ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DAS VARIÁVEIS MEDIDAS</b> .....	106
6.1 QUALIDADE DA ÁGUA NOS AFLUENTES E CAMPANHAS PRELIMINARES .....	106
6.2 CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO TÉRMICA E METEOROLÓGICA .....	107
6.3 EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> E PERFIS DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA .....	113
6.3.1 Campanha de Agosto de 2012 .....	113
6.3.2 Campanha de Janeiro de 2013 .....	117
6.3.3 A Distribuição Espacial .....	121
6.4 QUALIDADE DA ÁGUA NO RESERVATÓRIO .....	125
6.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	128
6.5.1 Análise Nictemeral .....	128
6.5.2 Avaliação dos Fluxos .....	129
6.5.3 Verificação em um Reservatório Alternativo – Estudo de Caso do Capivari .....	131

## **CAPÍTULO 7**

<b>MODELO DE BALANÇO DE CARBONO</b> .....	135
7.1 ASPECTOS GERAIS DE MODELOS BIOGEOQUÍMICOS .....	135
7.2 MODELOS DE QUALIDADE DA ÁGUA EXISTENTES E APLICAÇÕES .....	137
7.3 MODELOS DE DINÂMICA DO CARBONO EM RESERVATÓRIOS .....	142
7.4 O MODELO BCR DESENVOLVIDO .....	144
7.5 DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO BCR .....	148
7.5.1 Condições de Contorno na Superfície .....	151
7.5.2 Condições de Contorno Inferior .....	152
7.5.3 O Modelo do Sedimento .....	153
7.5.4 O Algoritmo de Ebulição .....	155
7.5.5 O Modelo de pH .....	156

7.5.6 Condições de Contorno do Modelo do pH .....	159
7.6 EQUAÇÕES AUXILIARES .....	160
7.7 DISCRETIZAÇÃO EM VOLUMES FINITOS .....	162
7.7.1 Condições de Contorno Superior .....	164
7.7.2 Condições de Contorno Inferior .....	166
7.8 PARÂMETROS DO MODELO .....	166
<b>CAPÍTULO 8</b>	
<b>RESULTADOS DA MODELAGEM .....</b>	<b>168</b>
8.1 MODELAGEM E CALIBRAÇÃO DA EVOLUÇÃO TÉRMICA .....	168
8.2 SIMULAÇÕES DO MODELO DE DINÂMICA DO CARBONO .....	173
8.2.1 Verificação do Modelo .....	173
8.2.2 Simulações do Modelo BCR .....	175
8.3 DISCUSSÃO .....	183
<b>CAPÍTULO 9</b>	
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>186</b>
9.1 RECOMENDAÇÕES FUTURAS .....	189
9.2 RECOMENDAÇÕES DE NATUREZA METODOLÓGICA .....	191
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	
<b>196</b>	
<b>APÊNDICE 1 – BALANÇO DE ENERGIA EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS .....</b>	<b>231</b>
<b>APÊNDICE 2 – MODELO DE EVOLUÇÃO TÉRMICA DE LAGOS .....</b>	<b>241</b>
A2.1 MODELOS 1-D .....	245
A2.2 O MODELO MATEMÁTICO .....	247
A2.3 O MODELO UNIDIMENSIONAL .....	255
A2.2 DISCRETIZAÇÃO PELO MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS .....	256
<b>APÊNDICE 3 – CORREÇÃO DA RADIAÇÃO ABSORVIDA NA COLUNA DE ÁGUA .....</b>	<b>261</b>
<b>APÊNDICE 4 – EQUAÇÕES ADICIONAIS DO SISTEMA CARBONATO .....</b>	<b>264</b>
<b>APÊNDICE 5 – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA .....</b>	<b>267</b>
<b>APÊNDICE 6 – RESULTADO DAS MEDIÇÕES COM CÂMARAS .....</b>	<b>280</b>
<b>APÊNDICE 7 – CALIBRAÇÃO DA CÂMARA FLUTUANTE .....</b>	<b>283</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	- Esquema da Tese .....	8
Figura 1.2	- Esquema da contribuição para modelagem do carbono .....	9
Figura 2.1	- Balanço energético anual médio na Terra .....	12
Figura 3.1	- Representação dos fluxos de gases em reservatórios .....	22
Figura 3.2	- Representação das unidades de análise de emissões líquidas de GEE em reservatórios .....	23
Figura 3.3	- Frações do carbono orgânico .....	24
Figura 3.4	- Regiões morfológicas de um lago .....	26
Figura 3.5	- Câmara flutuante e gráfico de concentração vs. tempo típico .....	36
Figura 3.6	- Esquema da técnica de covariâncias turbulentas .....	37
Figura 3.7	- Funil invertido para medição de fluxo ebulitivo .....	39
Figura 4.1	- Esquema da câmara flutuante, método de análise e variação típica da concentração .....	55
Figura 4.2	- Câmaras flutuantes no mundo .....	59
Figura 4.3	- Esquema da câmara flutuante construída .....	61
Figura 4.4	- Ilustração da câmara flutuante construída .....	61
Figura 4.5	- A câmara flutuante em operação em campo .....	62
Figura 4.6	- Preparação da câmara flutuante .....	62
Figura 4.7	- Interface idealizada estacionária água-ar .....	63
Figura 4.8	- Comparação entre coeficientes de transferência de gases em função da velocidade do vento a 10 m de altura para $Sc = 660$ ( $CO_2$ a $20^\circ C$ em água doce) ...	67
Figura 4.9	- Esquema da câmara flutuante .....	67
Figura 4.10	- Evolução temporal da concentração na câmara flutuante .....	71
Figura 4.11	- Razão de estimativa do fluxo em função do tempo adimensional .....	72
Figura 4.12	- Razão de estimativa em função tempo de monitoramento e $K_L$ para $A/V=7,5 m^{-1}$ .....	73
Figura 4.13	- Razão de estimativa para 10 min de medição em função de $K_L$ e $A/V$ .....	74
Figura 4.14	- Evolução temporal da concentração na câmara flutuante em função de $\alpha$ e $\beta$ .....	75
Figura 4.15	- Razão de estimativa em função de $\beta$ e $t^*$ .....	76
Figura 4.16	- Razão de estimativa para $A/V=7,5m^{-1}$ e tempo de medição de 10 minutos considerando $CO_2$ a $20^\circ C$ em água doce em função da influência da câmara na turbulência .....	77
Figura 4.17	- Razão de estimativa para $A/V=7,5m^{-1}$ em função do tempo de medição e da influência da câmara na turbulência para $CO_2$ a $20^\circ C$ em água doce. ....	78
Figura 4.18	- Razão de estimativa e incerteza em função do tempo de medição e $\alpha$ sem influência da câmara na turbulência para $A/V=7,5m^{-1}$ $CO_2$ a $20^\circ C$ em água doce .....	81
Figura 4.19	- Razão de estimativa e incerteza para $A/V=7,5m^{-1}$ em função do tempo de medição e da influência da câmara na turbulência para $CO_2$ a $20^\circ C$ em água doce e $\alpha = 3$ .....	81
Figura 5.1	- Localização geográfica do Reservatório Vossoroca e hidrografia local .....	87
Figura 5.2	- Imagem de satélite Landsat 7 com destaque para a bacia e rios permanentes .....	88
Figura 5.3	- Zonas com alterações por meio antrópico na APA Guaratuba com destaque para a região do Reservatório Vossoroca .....	89
Figura 5.4	- Esquema do flutuante e sistema de fixação .....	91
Figura 5.5	- Vista de planta da estrutura física do flutuante .....	92
Figura 5.6	- Plataforma flutuante no Reservatório Vossoroca .....	93
Figura 5.7	- Estação meteorológica no Reservatório Vossoroca .....	94
Figura 5.8	- Representação da estratégia de monitoramento .....	97

Figura 5.9	- Batimetria (m) e localização do ponto de monitoramento no Reservatório Vossoroca .....	98
Figura 5.10	- Medidas simplificadores para cálculo de $L_N$ .....	104
Figura 6.1	- Dados meteorológicos no Reservatório Vossoroca entre 2012 e 2013 .....	109
Figura 6.2	- Rosa dos ventos no Reservatório Vossoroca .....	110
Figura 6.3	- Evolução temporal da temperatura e do nível de água no Reservatório Vossoroca .....	110
Figura 6.4	- Estrutura térmica do Reservatório Vossoroca entre 2012 e 2013 em °C .....	111
Figura 6.5	- Número de Lago e Número de Wedderburn no Reservatório Vossoroca .....	112
Figura 6.6	- Frequência de Brunt-Väisälä ( $N^2$ ) e estabilidade de Schmidt no Reservatório Vossoroca .....	112
Figura 6.7	- Distribuição da frequência de Brunt-Väisälä ( $N^2$ ) no Reservatório Vossoroca .....	113
Figura 6.8	- Fluxo de $CO_2$ na campanha de agosto de 2012 medido com câmara, correções teóricas para $\beta=1,5$ e estimado a partir de 3 equações empíricas. ....	114
Figura 6.9	- Perfis de concentração de $CO_2$ e temperatura na campanha de agosto de 2012 .	115
Figura 6.10	- Perfis de pH e condutividade na campanha de agosto de 2012 .....	116
Figura 6.11	- Perfis de OD e DIC campanha de agosto de 2012 .....	116
Figura 6.12	- Dados meteorológicos na campanha de agosto de 2012 .....	117
Figura 6.13	- Fluxo de $CO_2$ na campanha de janeiro de 2013 medido com câmara, correções teóricas para $\beta=1,5$ e estimado a partir de 3 equações empíricas .....	118
Figura 6.14	- Perfis de concentração de $CO_2$ e temperatura na campanha de janeiro de 2013	119
Figura 6.15	- Perfis de pH e condutividade na campanha de janeiro de 2013 .....	119
Figura 6.16	- Perfis de DIC e OD na campanha de janeiro de 2013 .....	120
Figura 6.17	- Perfil de DOC na campanha de janeiro de 2013 .....	120
Figura 6.18	- Dados meteorológicos na campanha de agosto de 2012 .....	121
Figura 6.19	- Variação espacial da concentração de $CO_2$ ( $mgCO_2 L^{-1}$ ) .....	122
Figura 6.20	- Variação espacial da concentração de DOC e DIC ( $mgC L^{-1}$ ) .....	123
Figura 6.21	- Variação espacial de OD ( $mg L^{-1}$ ) na superfície e no fundo .....	123
Figura 6.22	- Variação espacial da turbidez (NTU) na superfície e no fundo .....	124
Figura 6.23	- Variação espacial da condutividade ( $mS cm^{-1}$ ) na superfície e no fundo .....	124
Figura 6.24	- Variação espacial da temperatura (°C) na superfície e no fundo .....	125
Figura 6.25	- Distribuição de sólidos na campanha de janeiro de 2013 .....	126
Figura 6.26	- Fluxo de $CO_2$ na campanha do Capivari medido com câmara .....	132
Figura 6.27	- Perfis de temperatura e pH no Reservatório Capivari .....	132
Figura 6.28	- Perfis de OD e condutividade no Reservatório Capivari .....	133
Figura 6.29	- Perfis de DIC e alcalinidade no Reservatório Capivari .....	134
Figura 6.30	- Perfis de $CO_2$ , $CH_4$ e Turbidez no Reservatório Capivari .....	134
Figura 7.1	- Processos nos reservatórios .....	139
Figura 7.2	- Esquema do modelo BCR .....	145
Figura 7.3	- Visão geral das variáveis do modelo BCR na coluna de água e no sedimento .....	146
Figura 7.4	- Ciclo do carbono no reservatório relacionados com o fitoplâncton e zooplâncton .....	147
Figura 7.5	- Modelo biogeoquímico de Zeng et al. (2006) .....	149
Figura 7.6	- Modelo biogeoquímico de Islam et al. (2012) .....	149
Figura 7.7	- Esquema do modelo de ebulição no sedimento .....	156
Figura 7.8	- Esquema da condição de contorno superior .....	165
Figura 8.1	- Comparação da temperatura simulada e medida durante o período de calibração .....	170
Figura 8.2	- Principais forçantes meteorológicos durante o período de calibração .....	171
Figura 8.3	- Gráfico de contorno do resultado da calibração do modelo de evolução térmica .....	171
Figura 8.4	- Perfis de temperatura medidos e simulados .....	173

Figura 8.5	- Experimento de validação E1c .....	174
Figura 8.6	- Experimento de validação E2c .....	174
Figura 8.7	- Experimento de validação E3v .....	175
Figura 8.8	- Variação da densidade do sedimento com relação ao conteúdo de carbono.....	176
Figura 8.9	- Simulação e medição fluxo de CO <sub>2</sub> durante a campanha de agosto de 2012 .....	178
Figura 8.10	- Simulação e medição fluxo de CO <sub>2</sub> durante a campanha de janeiro de 2013 .....	178
Figura 8.11	- Comparação entre DIC (mg L <sup>-1</sup> ) simulado e medido em janeiro de 2013.....	179
Figura 8.12	- Comparação entre DOC (mg L <sup>-1</sup> ) simulado e medido em janeiro de 2013 .....	180
Figura 8.13	- Variação temporal do DIC (mg L <sup>-1</sup> ) simulado .....	181
Figura 8.14	- Variação temporal do DOC (mg L <sup>-1</sup> ) simulado .....	181
Figura 8.15	- Variação temporal do CH <sub>4</sub> (mmol L <sup>-1</sup> ) simulado .....	182
Figura 8.16	- Variação temporal do OD (mg L <sup>-1</sup> ) simulado .....	182
Figura 9.1	- Esquema de reservatório, fluxos de carbono e variáveis de estado do sistema .	193
Figura 9.2	- Diferença entre medições necessárias considerando volumes de controle distintos .....	193
Figura 9.3	- Comparação entre as estratégias de monitoramento do conteúdo de carbono em reservatórios .....	194
Figura A1.1	- Fluxos de energia na interface ar-água .....	232
Figura A2.1	- Representação do padrão de estratificação térmica .....	243
Figura A2.2	- Esquema do modelo, condições de contorno e forçantes .....	250
Figura A2.3	- Esquema de perfil de temperatura instável .....	253
Figura A2.4	- Esquema da condição de contorno superior .....	258
Figura A2.5	- Esquema da condição de contorno inferior .....	259
Figura A3.1	- Esboço do perfil de radiação ao longo da coluna de água .....	262
Figura A4.1	- Esquema da solução do modelo do pH .....	266
Figura A5.1	- Espectro de fluorescência na superfície do reservatório Capivari .....	268
Figura A5.2	- Espectro de fluorescência no metalímnio (h = 15 m) do reservatório Capivari ....	269
Figura A5.3	- Espectro de fluorescência no hipolímnio (h = 25 m) do reservatório Capivari ....	269
Figura A5.4	- Espectro de fluorescência no rio Capivari .....	270
Figura A5.5	- Espectro de fluorescência no Rio dos Patos .....	270
Figura A5.6	- Espectro de fluorescência no Rio Tapera .....	271
Figura A5.7	- Espectro de fluorescência no Rio São Joãozinho .....	272
Figura A5.8	- Espectro de fluorescência no Rio São João .....	272
Figura A5.9	- Espectro de fluorescência na vazão de saída do Vossoroça .....	273
Figura A5.10	- Espectro de fluorescência na superfície do reservatório Vossoroça .....	273
Figura A5.11	- Espectro de fluorescência no epilímnio (h = 2 m) do reservatório Vossoroça .....	274
Figura A5.12	- Espectro de fluorescência na profundidade de 4 m do reservatório Vossoroça ..	274
Figura A5.13	- Espectro de fluorescência na profundidade de 6 m do reservatório Vossoroça ..	275
Figura A5.14	- Espectro de fluorescência na profundidade de 8 m do reservatório Vossoroça ..	275
Figura A5.15	- Localização das amostras coletadas espacialmente no Reservatório Vossoroça .	276
Figura A5.16	- Espectros de fluorescência no Reservatório Vossoroça .....	277
Figura A5.17	- Espectros de fluorescência no Reservatório Vossoroça .....	278
Figura A5.18	- Bacia Hidrográfica do Reservatório Capivari .....	279
Figura A6.1	- Resultados da câmara flutuante na campanha de agosto do Reservatório Vossoroça .....	281
Figura A6.2	- Resultados da câmara flutuante na campanha de janeiro do Reservatório Vossoroça .....	281
Figura A6.3	- Resultados da câmara flutuante na campanha do Reservatório Capivari .....	282
Figura A7.1	- Esquema do procedimento de calibração do volume da câmara flutuante .....	284

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	- Informações sobre alguns Gases Indutores do Efeito Estufa .....	14
Tabela 3.1	- Alguns estudos e suas principais conclusões .....	18
Tabela 3.2	- Faixa de emissões de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em distintas regiões climáticas .....	40
Tabela 3.3	- Faixa de emissões de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em reservatórios de distintas regiões climáticas .	41
Tabela 3.4	- Faixa de emissões de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em distintos reservatórios .....	41
Tabela 3.5	- Emissões em 3 reservatórios tropicais e respectivos rios a jusante .....	42
Tabela 3.6	- Questões críticas nos métodos de medição de emissões de GEE .....	52
Tabela 4.1	- Dimensões e características de câmaras flutuantes .....	58
Tabela 5.1	- Descrição dos sensores da estação meteorológica .....	94
Tabela 5.2	- Variáveis analisadas em campo: sensores e faixa de detecção da sonda Horiba U-53 .....	95
Tabela 5.3	- Métodos e faixa de detecção das variáveis analisadas em laboratório .....	96
Tabela 5.4	- Equações paramétricas de fluxo de gases na interface água-ar .....	101
Tabela 6.1	- Qualidade da água dos afluentes e da vazão vertida do Reservatório Vossoroca	108
Tabela 6.2	- Alguns parâmetros de qualidade da água no Reservatório Vossoroca .....	127
Tabela 7.1	- Dados de entrada do modelo BCR .....	148
Tabela 7.2	- Reações ácido-base selecionadas .....	156
Tabela 7.3	- Parâmetros do número de Schmidt .....	161
Tabela 7.4	- Parâmetros da dependência térmica do coeficiente de Henry .....	162
Tabela 7.5	- Condições de contorno inferior .....	166
Tabela 7.6	- Parâmetros de modelos similares extraídos da literatura .....	167
Tabela 8.1	- Parâmetros calibrados do modelo de evolução térmica .....	169
Tabela 8.2	- Parâmetros estatísticos dos erros do modelo de evolução térmica .....	172
Tabela 8.3	- Relação das simulações básicas para um escalar conservativo .....	173
Tabela 8.4	- Parâmetros do modelo BCR .....	177
Tabela 8.5	- Comparação de fluxos médios (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) .....	179
Tabela 9.1	- Fatores temporais e espaciais que afetam as emissões de GEE em reservatórios .....	187
Tabela A1.1	- Valores de G médios por latitude e estação do ano .....	236

## LISTA DE ABREVIATURAS

DBO	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
DIC	- Carbono Inorgânico Dissolvido
DOC	- Carbono Orgânico Dissolvido
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
GEE	- Gases de Efeito Estufa
ICOLD	- <i>International Commission on Large Dams</i>
IHA	- <i>International Hidropower Association</i>
INMET	- Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	- <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IRN	- <i>International Rivers Network</i>
MO	- Matéria Orgânica
MON	- Matéria Orgânica Natural
OD	- Oxigênio Dissolvido
POC	- Carbono Orgânico Particulado
PPL	- Produtividade Primária Líquida
RSJ	- Rio São João
RSJZ	- Rio São Joãozinho
TOC	- Carbono Orgânico Total
UHE	- Usina Hidrelétrica
0-D	- Zero dimensional
1-D	- Unidimensional
2-D	- Bidimensional
3-D	- Tridimensional

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ar	- Argônio
C	- Carbono
CFC	- Compostos Clorofluorcarbonetos
CH <sub>4</sub>	- Metano
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de Carbono
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	- Carbonato
F	- Fósforo
HCFC	- Hidroclorofluorcarbonetos
HFC	- Hidrofluorcarbonetos
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- Bicarbonato
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- Ácido Carbônico
H <sub>2</sub> O	- Água
L <sub>N</sub>	- Número de Lago
N	- Nitrogênio
N <sup>2</sup>	- Frequência de Brunt-Väisälä
N <sub>2</sub>	- Gás Nitrogênio
N <sub>2</sub> O	- Óxido Nitroso
O <sub>2</sub>	- Gás Oxigênio
O <sub>3</sub>	- Ozônio
pCO <sub>2</sub>	- Pressão Parcial de CO <sub>2</sub>
pH	- Potencial Hidrogeniônico
S <sub>C</sub>	- Número de Schmidt
S <sub>T</sub>	- Estabilidade de Schmidt
W	- Número de Wedderburn

## RESUMO

Os reservatórios de usinas hidrelétricas têm se tornado alvo de críticas com respeito a não neutralidade em suas emissões de gases de efeito estufa (GEE) como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). A preocupação se deve pela decomposição da matéria orgânica inundada, em especial em ambientes tropicais em sistemas com significativa estratificação térmica e pouca mistura na região profunda. A pesquisa é de relevância no Brasil, uma vez que a matriz energética nacional é predominantemente hidrelétrica.

Os primeiros estudos relacionados datam do início dos anos 1990 e, ainda hoje, o tema pode ser considerado incipiente em virtude das complexas interações dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem na água. Neste contexto, as contribuições desta pesquisa se distribuem entre questões relacionadas às técnicas de medição, variabilidades temporais destas emissões e dos perfis verticais de parâmetros de qualidade da água e, estratégias de modelagem de carbono para estimativa de fluxos na superfície.

As câmaras flutuantes, tradicionalmente utilizadas para medição de fluxos de gases nas interfaces água-ar, apresentam grande variação de dimensões e formas de operação na literatura. Para tanto, foi desenvolvida uma análise dos erros envolvidos na medição em função de suas características geométricas (área/volume), do coeficiente de transferência interno e externo à câmara, do tempo de monitoramento, das propriedades do gás e das incertezas das técnicas de medição de concentração do gás. Tal análise demonstra as incertezas das estimativas e pode fomentar o desenvolvimento de um projeto padrão.

A variabilidade temporal é reconhecida, porém, muitas vezes desprezada na literatura. Foram realizados estudos nos Reservatórios Vossoroca e Capivari (Paraná – Brasil) com intuito de elucidar a magnitude das variações nictemerais dos fluxos de  $\text{CO}_2$  e de parâmetros limnológicos na coluna de água. Foram detectadas amplitudes de concentração de carbono inorgânico dissolvido de mais de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  na região do hipolímnio, não explicadas pelas alterações de outras variáveis. Adicionalmente, a variação temporal dos fluxos de  $\text{CO}_2$  na interface água-ar, medidos com câmaras flutuantes, apresentaram variação entre  $-785$  a  $634 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e foram inconsistentes com o gradiente de concentração entre ar e água e os resultados de equações empíricas de estimativa de fluxo.

No que concerne à estimativa de emissões, a abordagem se baseou na proposição de um modelo considerando formas orgânicas e inorgânica de carbono, suas interações com a atmosfera e com o sedimento. O modelo desenvolvido é unidimensional vertical, e foi acoplado a um modelo de evolução térmica de mesma formulação, com o intuito de descrever os processos de transporte verticais sob influência das forçantes meteorológicas. Os resultados apontam potencial para estimativa de fluxos vislumbrando-se com seu aperfeiçoamento aplicações para previsão e mitigação de emissões de GEE em reservatórios.

Palavras-chave: Gases de Efeito Estufa, Reservatórios, Modelagem, Fluxo de Gases.

## ABSTRACT

Hydropower plant reservoirs have become the focus of criticism due to their non-neutrality regarding greenhouse gas (GHG) emissions, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>). The concern is due to the decomposition of flooded organic matter, especially in tropical environments on systems with significant thermal stratification and low-mixing deeper regions. The research is of relevance in Brazil, since the national energy matrix is predominantly hydroelectric.

The first studies to address these issues are from the beginning of the 90s, and up to now, progress can be considered incipient because of the complex interactions of physical, chemical and biological processes that occur in the water column. In this context, the contributions of this research are associated with measurement techniques, temporal variability of emissions and the vertical profiles of water quality parameters, and modeling strategies for estimating carbon fluxes at the surface.

The floating chambers, traditionally used for metering gas flow water-air interfaces, show large variation in geometrical dimensions and operational procedures. An error analysis of the measurements based on geometric characteristics (area / volume), the transfer velocity inside and outside the chamber, the monitoring time, the gas properties and the uncertainties of the gas concentration measurement techniques was undertaken. This analysis demonstrates the high uncertainty of the data obtained and can be used for the development of a standard chamber design.

The temporal variability of gas fluxes at the air-water interface is well recognized, albeit often neglected in the literature. A case study was conducted at Vossoroca and Capivari Reservoirs (Paraná - Brazil) in order to elucidate the magnitude of diurnal variations of CO<sub>2</sub> fluxes and limnological parameters in the water column. Variations of dissolved inorganic carbon concentrations of more than 10 mg L<sup>-1</sup> were measured in the region of the hypolimnion, which cannot be explained by other observed parameter changes. Additionally, the temporal variation of the CO<sub>2</sub> fluxes at the water-air interface, measured with floating chambers, showed variation between -785 and 634 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> and were inconsistent with the concentration gradient between air and water, and empirical equations.

Regarding the emissions estimative, the approach was based on a model proposition considering organic and inorganic forms of carbon, and their interactions with the atmosphere and the sediment. The model is vertical one-dimensional, and was coupled to a thermal evolution model of similar formulation, in order to describe the vertical transport processes under meteorological forcings. The results show the potential to estimate emissions, and its improvement may give rise to applications for the prediction and mitigation of GHG emissions from reservoirs.

Key-words: Greenhouse Gases, Reservoirs, Modelling, Gas Fluxes.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

*“There are a number of reasons for the low awareness of reservoir emissions even among policy makers and scientists working on climate-related issues: the science is still relatively young, comparatively little has been published on it in peer-reviewed journals, and numerous uncertainties about net emissions levels remain to be resolved.”*

*International Rivers Network - IRN (2006)*

Os reservatórios de água doce apresentam uma série de usos e benefícios como: produção de energia elétrica, controle do transporte de material suspenso, fonte de água para abastecimento público, oportunidades de recreação, turismo e esporte, desenvolvimento de aquicultura, navegação e implantação de corredores hidroviários, aumento do potencial de irrigação, controle de enchentes e inundações, regularização de vazões, e novas alternativas econômicas para a região de implantação (FRIEDL e WUEST, 2002; GUNKEL, 2009; ALBUQUERQUE FILHO *et al.*, 2010).

No Brasil o grande número de reservatórios se reflete da geração de energia elétrica, da qual 81,9 %, dos 531,8 TWh produzidos em 2011, são de origem hidrelétrica (EPE, 2012). De acordo com o *International Commission On Large Dams (ICOLD)*, a maioria dos reservatórios dos mais de 37600 cadastrados em todo o mundo (com altura superior a 15 m desde a fundação) é destinada à irrigação. Lagos e reservatórios ocupam uma área superior a 3 % da área continental (TRANVIK *et al.*, 2009).

Independentemente dos usos e das dimensões do reservatório uma série de impactos está relacionada ao barramento de um rio e à formação de um volume de armazenamento para um dado fim, mudando o corpo de água de “rio” para “lago”, como: inundação de áreas com valor para atividade agropecuária, impedimento de migração de peixes, perda de vegetação e fauna terrestres, alterações na fauna e vegetação aquáticas, alterações no regime hidrológico a jusante da construção, alteração do microclima local pelo aumento das taxas de evaporação que o espelho de água propicia, interferência no regime de transporte de sedimentos, redução do oxigênio dissolvido no fundo do reservatório, disseminação de doenças transmitidas pela água pela criação de ambiente propício para os vetores, perda de patrimônio histórico/cultural, mudanças nas atividades econômicas e usos tradicionais do solo entre outras. Podem também ocorrer impactos na população local pela realocação dos afetados na área de inundação, aglomerações urbanas temporárias e permanentes devido à atração por mão de obra, mas sem planejamento adequado e, aumento da taxa de desemprego após a conclusão da obra (FRIEDL e WUEST, 2002; TUNDISI *et al.*, 2004; GUNKEL, 2009; ALBUQUERQUE FILHO *et al.*, 2010). Outras mudanças incluem

aumento do tempo de residência, temperatura, estratificação e redução da turbulência. Em geral também ocorre redução de partículas e turbidez, e aumento da produção primária. As vazões ecológicas, variações sazonais e os picos de vazão devido à geração hidroelétrica também podem comprometer o regime hidrológico a jusante (FRIEDL e WUEST, 2002).

Os reservatórios consistem em um tipo intermediário de corpo hídrico entre rios e lagos naturais, apresentando características dos dois sistemas. As principais características que os diferenciam dos lagos são: (i) a posição da saída no reservatório é localizada na região mais profunda, (ii) variabilidade temporal das vazões de descarga, (iii) existência de gradientes longitudinais de características físicas, químicas e biológicas, (iv) formatos dendríticos e grandes perímetros de margens, (v) maiores regiões de inundação intermitente devido às grandes flutuações de nível, (vi) possibilidade de profundidade seletiva de descarga, e (vii) modificação do hidrograma efluente de vazões (FRIEDL e WUEST, 2002; GUNKEL, 2009).

Após o enchimento, os reservatórios apresentam impactos devido à deterioração da qualidade da água devido ao represamento e acumulação de materiais de toda a bacia como: descarga de efluente industrial e doméstico não tratado ou com baixa eficiência de tratamento e resíduos de usos agrícolas. Como consequência mais evidente, faz-se necessário que a população que habita os arredores do rio deva se adaptar a um novo ciclo hidro-social resultante da construção do reservatório e sua operação.

Dentro deste contexto, os problemas mais comuns dos reservatórios no Brasil são: eutrofização, alteração de concentrações de substâncias na água, assoreamento, doenças de veiculação hídrica, salinização, baixa diversidade de espécies de peixes em comparação com rios (ALBUQUERQUE FILHO *et al.*, 2010).

Durante muitos anos a produção de energia elétrica a partir de usinas hidrelétricas (UHEs) foi considerada uma forma de produção limpa e renovável, apesar dos vários impactos associados. Em particular, nas últimas duas décadas, começaram a surgir evidências, em alguns estudos, sugerindo que os reservatórios de UHEs poderiam emitir gases de efeito estufa (GEE). Este questionamento, associado ao maior conhecimento a respeito das emissões de gases de efeito estufa em reservatórios, veio aumentar o interesse nos últimos anos pela investigação e comprovação científica, em meio à acalorada discussão sobre mudanças climáticas no planeta (RUDD *et al.*, 1993; DUCHEMIN *et al.*, 1995; KELLY *et al.*, 1997; St. LOUIS *et al.*, 2000; FEARNESIDE, 2004; GILES, 2006).

Nos reservatórios, os GEE têm origem nos processos biogeoquímicos que ocorrem na massa líquida. Os gases produzidos por estes processos, de maior relevância em termos de quantidade e potencial de efeito estufa, são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) que comprovadamente interagem com a radiação infravermelha na atmosfera causando a intensificação do efeito estufa natural.

Logo após o enchimento do reservatório podem ocorrer mudanças tróficas e deterioração da qualidade da água, especialmente aumento na concentração de matéria

orgânica, decréscimo nos níveis de oxigênio dissolvido (OD), e alterações influenciadas por processos de natureza termodinâmica, que são fatores determinantes na produção de GEE.

Eutrofização antrópica decorrente de atividades desenvolvidas na bacia de drenagem, características limnológicas e hidrodinâmicas dos reservatórios e respectivos padrões de estratificação e circulação são também fatores que podem levar à intensificação ou decréscimo nas emissões de gases, dependendo do grau de distribuição do oxigênio na coluna de água e nos sedimentos.

St. Louis *et al.* (2000) concluíram que os reservatórios no mundo possuem elevada área superficial e suas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> devem ser incluídas nos cálculos de GEE de origem antropogênicas a nível global. A quantificação é aspecto ainda incipiente no Brasil, embora tenham se intensificado nos últimos dez anos estudos neste sentido, promovendo uma evolução de natureza metodológica, tecnológica e conceitual na investigação do problema.

Os gases são formados quando a matéria orgânica na água e no sedimento é degradada sob condições aeróbias e/ou anaeróbias, que produzem dióxido de carbono e metano. A quantidade de emissões é afetada por vários fatores, incluindo características do reservatório, condições climáticas e a produtividade natural do ciclo do carbono. Os gases são liberados para a atmosfera por múltiplos caminhos através da superfície da água e na vazão liberada da barragem. Para reservatórios em regiões boreais e temperadas as emissões são relativamente pequenas comparadas com fontes de combustíveis fósseis. Reservatórios em regiões tropicais, que combinam um ciclo rápido do carbono, elevadas concentrações de matéria orgânica e projetos que combinam grandes áreas superficiais e profundidades relativamente baixas, propiciam elevados níveis de emissão. Em alguns casos até comparáveis ou equivalentes às emissões de produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis (FEARNSIDE, 2002). Todavia, os resultados do referido autor devem ser analisados de forma criteriosa, uma vez que realiza generalizações e extensão de resultados de medições de uma localidade para a outra sem argumentações científicas que corroborem tais procedimentos.

Todavia, estes resultados não podem ser generalizados para outros reservatórios. Isto posto, pesquisas são necessárias para elucidar diversas questões referentes aos detalhes dos processos de emissões, às condições de monitoramento e modelagem visando adequada estimativa de emissões.

Pode-se afirmar que o conhecimento científico relativo a estas questões é incipiente, muito embora haja avanços em representação de processos físicos (i. e., modelagem hidrodinâmica de reservatórios), químicos e ecológicos em reservatórios. Muito embora esta preocupação tenha sido foco de agentes ligados à indústria da energia hidrelétrica, uma visão integradora destas questões se faz necessária. Mesmo quando há recursos públicos para pesquisa, há necessidade de cooperação, pois muitos reservatórios pertencem a empresas privadas. Outro desafio interessante é a necessidade de aprender

com resultados de distintos reservatórios, razão que justifica a necessidade de abordagem metodológica com forte natureza de monitoramento e medições diretas (MÄKINEN e KHAN, 2010).

A compreensão do complexo fenômeno de emissão de gases em reservatórios precede do entendimento da interação e dinâmica dos ciclos biogeoquímicos, da hidrodinâmica e hidrologia da bacia. As dificuldades são perceptíveis a partir da grande variabilidade, não somente entre reservatórios de diferentes localizações geográficas e climatológicas, como também em cada um por fatores internos e específicos como: características morfológicas, hidrológicas, ecológicas e operacionais, idade do reservatório e sua evolução limnológica. Complementarmente, também deve-se considerar os aportes de nutrientes e carbono, temperatura e oxigênio dissolvido, tipo e densidade da vegetação inundada, fauna e flora aquática, tempo de residência, velocidade do vento e estrutura térmica.

Além da variabilidade natural, as incertezas aumentam devido à ausência de um método padrão que permita a comparação dos resultados, conforme destacado por Goldenfum (2012). Há um grande debate em todo o mundo em relação à emissão de GEE em reservatórios e incertezas quanto aos fluxos medidos na interface ar-água e o fluxo líquido que considera a diferença entre as emissões brutas e as emissões da região natural que havia antes da inundação (TREMBLAY *et al.*, 2004b).

O fenômeno ainda carece de uma ferramenta de previsão baseada em relações empíricas de variáveis e parâmetros relevantes ou modelagem baseada nos processos envolvidos. Ferramentas como estas podem ser de utilidade na estimativa das emissões de reservatórios não monitorados ou reservatórios a serem construídos e previsões para reservatórios em operação. Os resultados são necessários para desenvolver mecanismos de créditos de carbono, desenvolvimento de inventários nacionais de emissões de GEE e planejamento de ações mitigatórias. Um primeiro passo nesse sentido foi um modelo empírico de avaliação de risco de emissões, desenvolvido por IHA (2012), a partir de 169 dados de reservatórios no mundo considerando as incertezas envolvidas. As estimativas de fluxo são feitas com base em parâmetros como idade do reservatório, temperatura média do ar, precipitação anual e vazão.

Conforme destaca Goldenfum (2012) a maioria das pesquisas envolvem medições dos fluxos na interface água-atmosfera e poucos contemplam informações do transporte material para o reservatório e afluente deste. Adicionalmente, poucos estudos também consideram o estoque de carbono no sedimento.

## **1.1 SIGNIFICADO DA TESE E OBJETIVOS DA TESE**

As regulamentações para licenciar empreendimentos potencialmente impactantes ao meio ambiente são cada vez mais exigentes e restritivas. Considerando que alguns estudos recentes (St LOUIS *et al.*, 2000; COLE *et al.*, 2007; TRANVIK *et al.*, 2009; BASTVIKEN *et al.*,

2011; BARROS *et al.*, 2011; OMETO *et al.*, 2013) apontam que reservatórios são potenciais emissores de GEE e cujas emissões devem ser comparadas às das usinas termelétricas, pesquisas mais detalhadas se tornam imperativas.

Fernandes (2010) alerta para o fato de que as emissões de GEE podem consistir um falso problema, considerando uma visão holística do sistema reservatório e bacia hidrográfica, e o atual discurso de desmitificar a geração hidrelétrica como limpa e renovável devido ao potencial de emissões de GEE corre o risco de criar um falso mito. Argumentos como as incertezas associadas às estratégias e técnicas de medição, o foco dado às medições em detrimento da reflexão dos principais forçantes e desencadeadores das emissões de GEE sua variabilidade espacial e temporal, e a carência de uma abordagem sistêmica de integração dos processos que ocorrem em toda a bacia hidrográfica, tanto hidrológicos como de qualidade da água, subsidiam este questionamento. Ainda, o problema de emissões de GEE em reservatório é um problema associado a complexas interações envolvendo a dinâmica de qualidade da água.

Considerando que no processo de licenciamento de novos reservatórios pode ser exigido um estudo sobre as emissões de GEE, estes estudos serão baseados nas informações existentes. Portanto, questionamentos sobre as emissões de reservatórios existentes e a consolidação de um método padronizado devem ser elucidados antes de assumir posicionamentos definitivos sobre a contribuição dos reservatórios como emissores de GEE.

A proposta principal da tese é rever, questionar e discutir aspectos importantes dos métodos e técnicas de estimativa de emissões de GEE em reservatórios, bem como propor melhorias e reflexões sobre os procedimentos atuais. Para elucidar estas questões, basicamente 4 perguntas nortearam esta pesquisa:

- Como medir?
- Onde medir?
- Quando medir?
- Como modelar?

Estas são perguntas que refletem os desafios científicos, até o presente, sobre técnicas de medição (como medir?), representatividade de medições pontuais face à variabilidade espacial (onde medir?), frequência de medições necessárias em virtude da variabilidade temporal (quando medir?) e como modelar emissões de GEE para complementar as medições tanto na questão espacial quanto temporal. As respostas a três destas questões sintetizam as principais contribuições originais desta pesquisa (ver Figura 1.1). A questão referente à variabilidade espacial (onde medir?) não foi explorada nesta pesquisa.

O primeiro questionamento (como medir?) é fruto da variedade de técnicas ou métodos de medição ou estimativa das emissões de GEE. As câmaras flutuantes em particular são as mais populares e extensamente utilizadas. A credibilidade de sua

informação, de forma contraditória à sua popularidade, é extensamente criticada na literatura. O objetivo é fundamentar os questionamentos em aspectos teóricos e físicos e verificar a possibilidade de correção dos dados, uma vez que um conjunto de vantagens justifica seu uso e as medições antigas possam ser corrigidas.

A terceira pergunta (quando medir?) tem fundamento nos resultados apresentados na literatura, a qual relata uma grande variabilidade espacial e temporal das emissões de GEE. Encontram-se tanto variações em escala horária quanto mensal e anual. As variações anuais estão mais relacionadas às alterações médias dos reservatórios como acúmulo de sedimentos ou degradação da biomassa inundada. As variações sazonais se devem à resposta do reservatório aos forçantes hidrológicos e meteorológicos. Na escala horária as variações de emissões se devem principalmente aos processos de transporte, à intensidade da turbulência na coluna de água e aos forçantes meteorológicos. Apesar de reconhecida a variabilidade, poucos trabalhos na literatura apresentam medições frequentes, em especial na escala diária. O questionamento é amplo e o objetivo é contribuir para uma resposta em escala de curto prazo (diária).

Para responder o quarto questionamento (como modelar?) alguns modelos existentes foram analisados e encontradas lacunas para realização de estimativa de emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . A proposta foi desenvolver um modelo computacional uni-dimensional na vertical para estimar as emissões de GEE baseado em parâmetros físicos e de qualidade da água. A escolha do modelo uni-dimensional se dá pela maior simplificação da hidrodinâmica do reservatório, desconsiderando o transporte horizontal, o que é fundamentado pelo fato de que os gradientes verticais que controlam os processos de transferência na massa líquida são maiores que os horizontais.

O transporte turbulento na vertical depende das condições de estabilidade térmica, de tal forma que é necessário modelar o balanço energético e a evolução térmica do reservatório de forma acoplada. A temperatura, além de controlar os processos de mistura, influencia as reações e processos biológicos. Isto posto, o objetivo geral desta pesquisa é o de avaliar a viabilidade um modelo uni-dimensional baseado fundamentalmente em forçantes meteorológicas a fim de simular a evolução térmica do reservatório, a qual controla a intensidade da mistura e transporte na massa líquida, e realizar estimativas da variação das emissões de GEE em escala de tempo horária.

A Tese apresenta, adicionalmente, as seguintes etapas:

- Desenvolver uma plataforma de monitoramento do perfil térmico do reservatório com baixo custo de implantação e manutenção;
- Desenvolver e construir de uma câmara flutuante automática para medição do fluxo de  $\text{CO}_2$  na interface água-ar com possibilidade de atuação à deriva e estabilidade em condições de ventos intensos e ondulações na superfície da água;

- Comparar de distintas câmaras flutuantes utilizadas no Mundo e o desenvolvimento de uma abordagem analítica do comportamento dinâmico das câmaras flutuantes e análise de erros;
- Medir a variação nictemeral dos perfis de CO<sub>2</sub>, temperatura e outros parâmetros físicos;
- Desenvolver um modelo matemático unidimensional na vertical que relaciona os processos dominantes da estratificação térmica com a dinâmica do carbono na forma das espécies de carbono presentes no sistema.

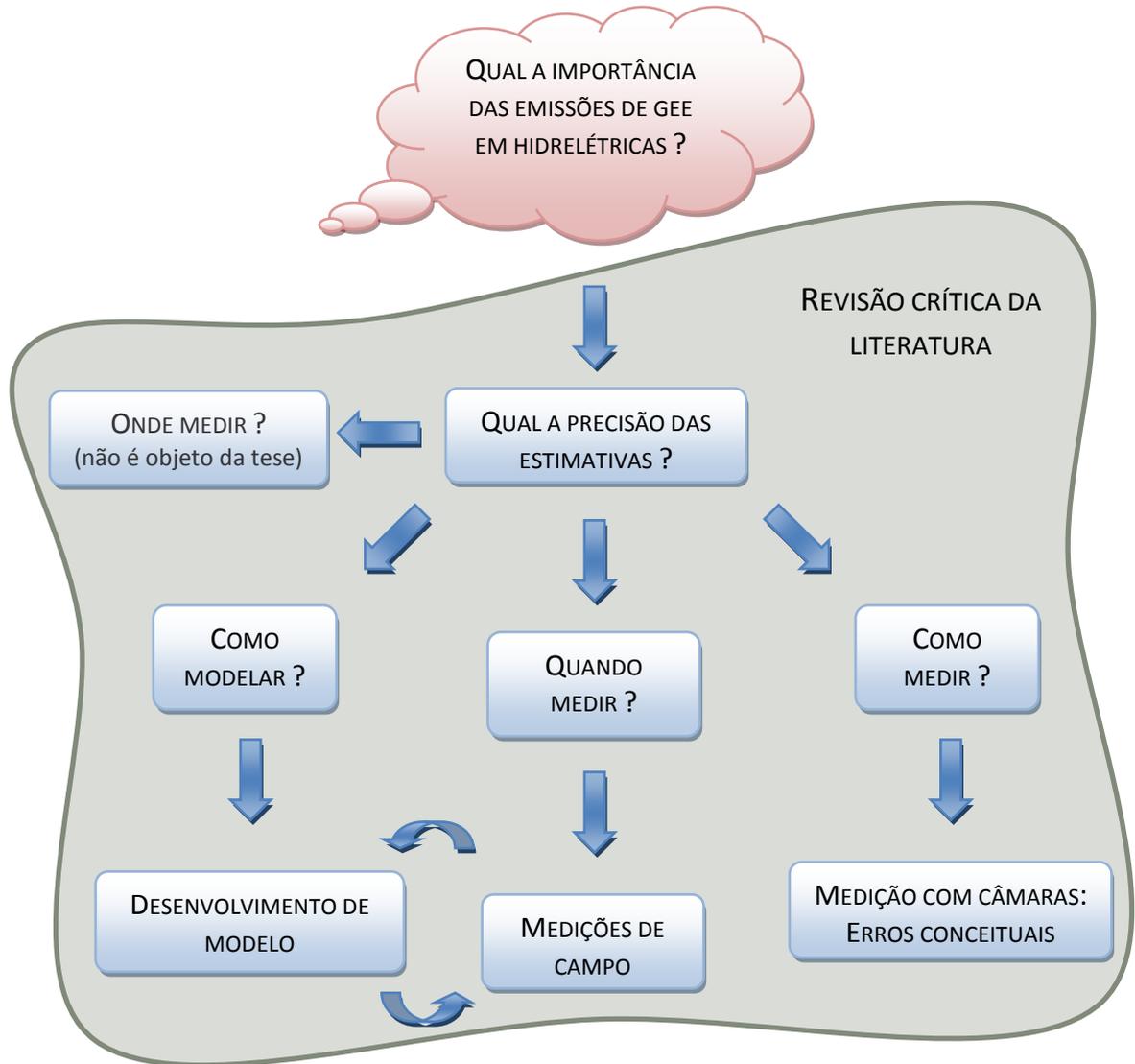
## 1.2 MÉTODOS

A proposta principal da tese foi questionar e discutir aspectos importantes dos métodos e técnicas de estimativa de emissões de GEE em reservatórios e propor um modelo matemático do balanço de carbono no reservatório. Para elucidar as questões que definiram os objetivos e a orientação da pesquisa, três abordagens distintas foram usadas, conforme ilustrado na Figura 1.1.

Do questionamento acerca das técnicas e métodos principais utilizados na medição de emissões de GEE em reservatórios foi desenvolvida uma análise teórica dos erros envolvidos no processo de medição com câmaras flutuantes.

Considerando que a frequência de medição e o momento de medição podem capturar diferentes respostas dos processos biológicos e físicos, os resultados podem estar condicionados a episódios de maior ou menor emissão. Para dar suporte aos argumentos estabelecidos, campanhas que contemplaram diferentes condições de estratificação e eventos de mistura convectiva foram realizadas para verificar a variação das emissões ao longo do dia.

Além das medições em reservatórios existentes para estabelecer sua influência na contribuição às emissões de GEE, na construção de novos empreendimentos hidrelétricos pode ser exigida a estimativa das emissões em estudos de viabilidade técnica, econômica e ambiental. Cabe destacar que cada reservatório apresenta suas particularidades morfológicas, geográficas, climáticas e sob influência de diferentes regimes hidrológicos e contribuições da bacia de drenagem, devem ser tratados caso a caso. A estratégia do gestor ambiental e do projetista de usinas hidrelétricas é utilizar modelos matemáticos para estimar as emissões de GEE. Para tal foi desenvolvido um modelo matemático que contemplam características individuais do reservatório, em especial relacionadas aos processos de mistura vertical. A etapa de desenvolvimento do modelo apresenta interface com as informações de campo para fins de calibração e validação. Adicionalmente o modelo pode oferecer conclusões complementares sobre estratégias de medição em reservatórios estratificados.



**Figura 1.1 – Esquema da tese.**

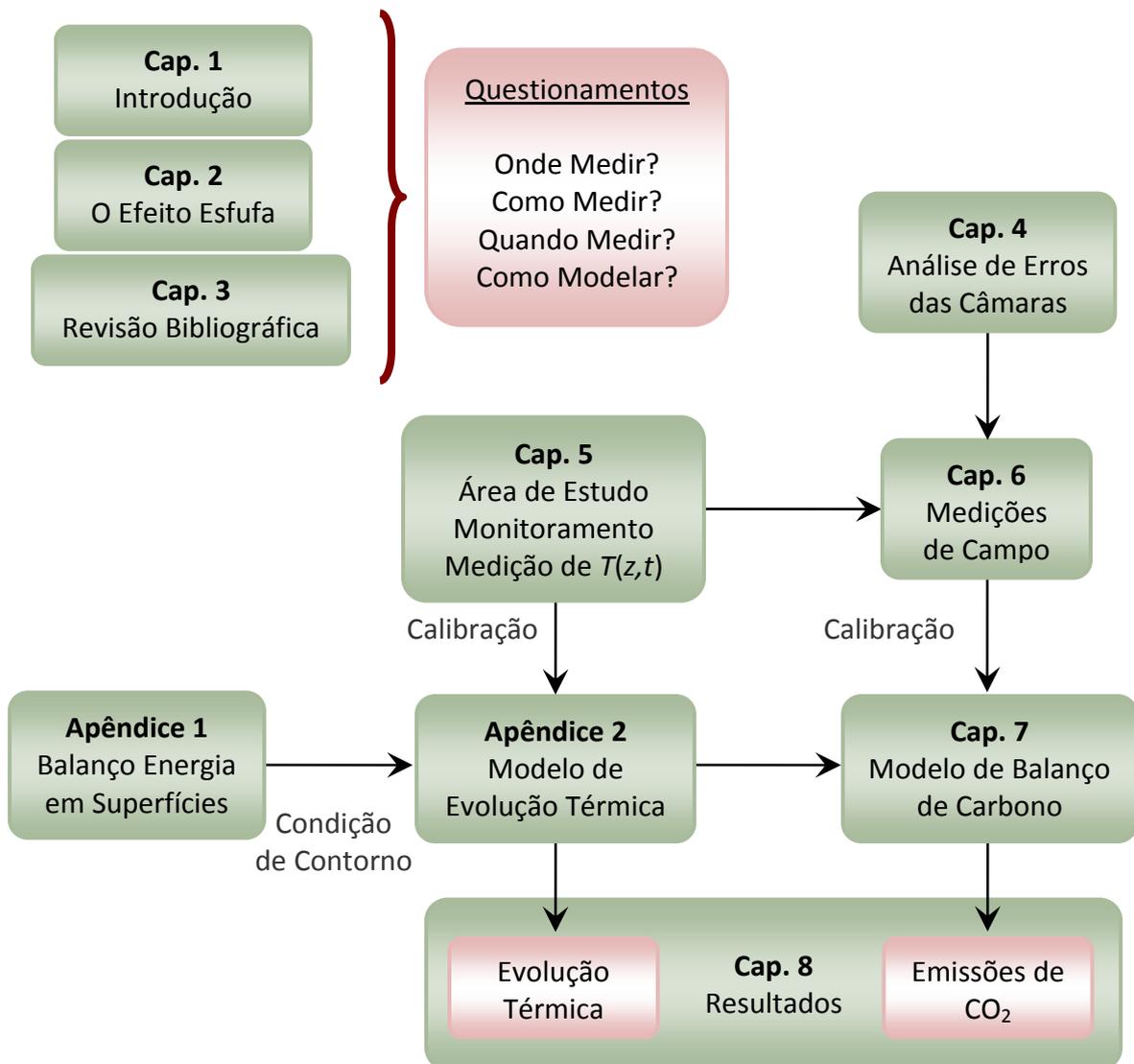
O conceito fundamental da discussão que cerca as três partes da tese e também a revisão da literatura é a preponderância dos processos físicos sobre os biogeoquímicos na dinâmica de curto prazo. Em outras palavras, os fenômenos biogeoquímicos controlam os processos de produção, consumo e transformação das espécies químicas do carbono na água, enquanto o transporte físico é o responsável pelas taxas de emissão observadas na superfície do reservatório. A tese proporciona, de forma geral, elementos para quantificar os processos e suas implicações na estratégia atual de monitoramento.

### **1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE**

Esta tese destaca a importância das limitações do método tradicional de monitoramento de emissões de GEE em reservatórios. Da estratégia e objetivos das medições, técnicas de monitoramento, grandezas e informações relevantes a serem monitoradas, frequência de amostragem até as estratégias de modelagem, a tese procura

estabelecer questões de reflexão quanto a estes aspectos como suporte a um questionamento mais profundo: qual a precisão das medições e estimativas de emissões de GEE em reservatórios.

A Figura 1.1 ilustra a estratégia de sistematização da pesquisa em função dos questionamentos básicos. Desta forma, a tese é estruturada em basicamente três partes e organizada em 9 capítulos e 7 apêndices. A Figura 1.2 ilustra a organização e interação entre os capítulos e apêndices fundamentais.



**Figura 1.2 – Esquema da contribuição para modelagem do carbono.**

Os Capítulos 2 e 3 têm como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica de forma consistente e crítica, direcionada à base dos questionamentos que nortearam os objetivos da tese. O Capítulo 2 descreve o processo do efeito estufa. O Capítulo 3 apresenta o estado da arte na pesquisa de emissões de GEE em reservatórios, que, embora incipiente, com início na década de 90, apresenta desafios devido à complexidade dos processos envolvidos. O Capítulo 3 se fundamenta principalmente na descrição e no estágio atual de compreensão

dos processos físicos e biogeoquímicos e suas influências na dinâmica de emissões, além de oferecer uma descrição detalhada das formas de emissões de GEE em reservatórios e sua medição.

O Capítulo 4 apresenta uma análise crítica das câmaras flutuantes, utilizadas para medições de emissões de gases em lagos e reservatórios. Foi realizada uma coletânea de câmaras apresentadas na literatura e dos principais estudos até então realizados. Neste capítulo foi realizada uma análise de erros cometidos nas medições em função de características geométricas da câmara e ambientais. Adicionalmente, foram analisados os erros cometidos devido às análises químicas da concentração de gases na câmara. Ainda no mesmo capítulo foi apresentada a câmara desenvolvida para esta pesquisa e suas principais vantagens.

O Capítulo 5 apresenta a área de estudo, o planejamento das campanhas de amostragem e aspectos teóricos de análise dos resultados. Adicionalmente, descreve a concepção e desenvolvimento da plataforma flutuante e do perfil de sensores de temperatura posicionados no reservatório do Vossoroca. Os dados obtidos foram fundamentais para calibração do modelo proposto no Capítulo 7 (Figura 1.2).

O Capítulo 6 apresenta os resultados e discussões das observações de campo, incluindo também os resultados dos dados meteorológicos coletados e dos perfis de temperatura no Reservatório Vossoroca, objeto de estudo desta pesquisa.

O Capítulo 7 apresenta a contribuição na modelagem do balanço de carbono em reservatórios e o acoplamento com os processos de transporte descritos nos Apêndices 1 e 2. Este capítulo se concentra na parte do modelo que envolve os processos biológicos e químicos e as principais simplificações e justificativas. O modelo foi resolvido pelo método dos volumes finitos e as discretizações foram apresentadas no Capítulo 8 e Apêndice 2.

Os Apêndices 1 e 2 são partes fundamentais relacionadas ao modelo (Figura 1.2) apresentado no Capítulo 7. O Apêndice 1 apresenta a descrição dos principais processos com o destaque para a reflexão da importância do balanço de energia na superfície do reservatório e a apresentação das formulações matemáticas e parametrizações utilizadas com a indicação da condição de contorno ao modelo apresentado. O Apêndice 2 descreve o modelo uni-dimensional de evolução térmica de lagos e as parametrizações utilizadas para descrição simplificada dos processos físicos de transporte na vertical. A compartimentação do modelo nos apêndices tem intuito de deixar o texto mais fluido, uma vez que as contribuições da tese na modelagem térmica são menores.

O Capítulo 8 apresenta os principais resultados da calibração e modelagem da evolução térmica e dos fluxos de carbono no Reservatório Vossoroca.

Por fim o Capítulo 9 sintetiza as contribuições da Tese, as considerações finais e recomendações para continuidade de pesquisa.

# CAPÍTULO 2

## O EFEITO ESTUFA

*“Reflexões sobre o propagado aquecimento global deixam evidente que o clima do Planeta, sem exagero, é resultante de tudo o que ocorre no Universo.”*

*“... o bom senso sugere a adoção de políticas de conservação ambiental bem elaboradas, destituídas de dogmatismo, e mudanças nos hábitos de consumo para que a Humanidade possa sobreviver, isto é, para que as gerações futuras possam dispor dos recursos naturais que se dispõem atualmente. Portanto, a conservação ambiental é necessária e independente do aquecimento ou resfriamento global.”*

*Molion (2008)*

O efeito estufa é um fenômeno natural, controlado por determinados gases presentes na atmosfera, que é responsável pela manutenção das temperaturas que se encontram na superfície terrestre. Este fato destaca o aspecto benéfico, pois cria condições para existência de vida da forma como se conhece. A intensificação do “efeito estufa” poderá aquecer o planeta e trazer consequências no clima e no ciclo hidrológico, afetando a fauna e flora na Terra, além de permitir o aumento do nível dos oceanos pelo derretimento de gelo nas zonas polares e pela expansão térmica da água do mar.

A hipótese das “mudanças climáticas”, segundo o IPCC (2007a, 2007b), é fruto do aumento da concentração dos gases de efeito estufa (GEE) de tal forma que a retenção da radiação de ondas longas (emitida pelo planeta) será maior e, conseqüentemente, mais alta a temperatura do planeta. Três argumentos básicos fundamentam esta teoria: o aumento da temperatura média global do ar dos últimos 150 anos, os resultados de modelos numéricos de simulação do clima e o aumento observado na concentração de gás carbônico e outros GEE atribuído às atividades antrópicas. Por exemplo, no relatório do IPCC (2007a) a conclusão é que haverá um aumento da temperatura média global enquanto a conclusão de Chilingar *et al.* (2009) é de que haverá uma queda da temperatura média do ar.

### 2.1 O MECANISMO DO EFEITO ESTUFA

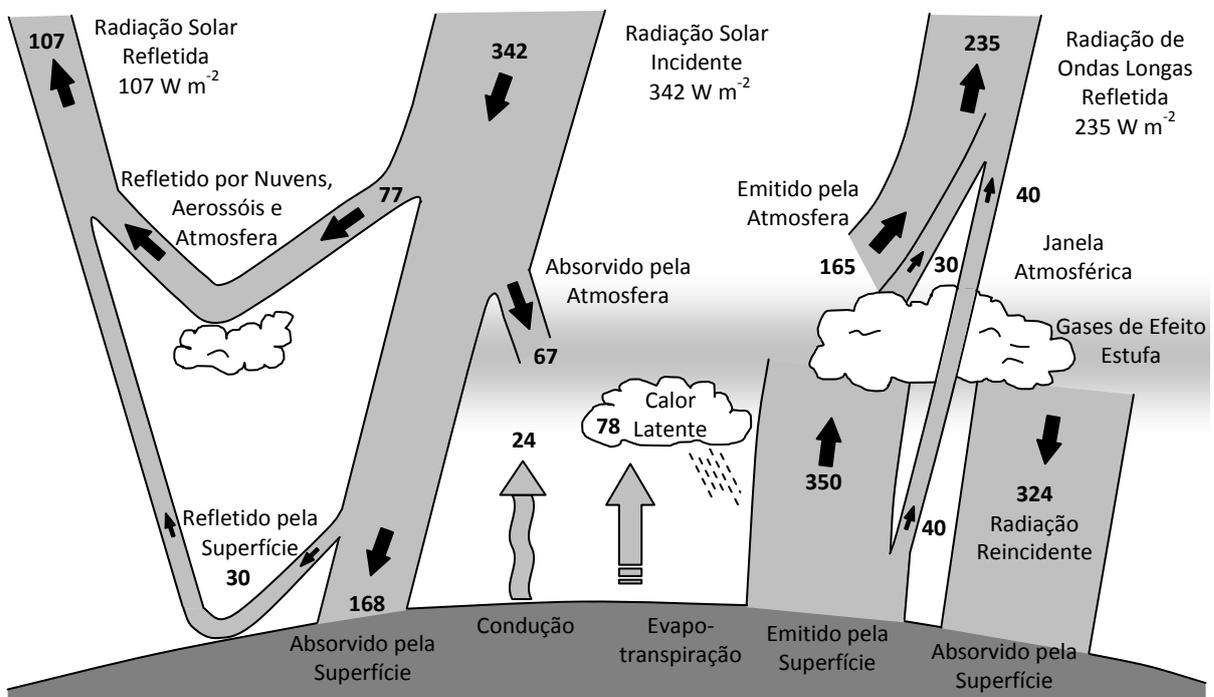
A fonte primária de energia para o planeta é o Sol. Ele emite energia na forma de radiação eletromagnética de ondas curtas com comprimento de onda predominante na faixa entre 0,1  $\mu\text{m}$  a 4,0  $\mu\text{m}$ , compreendendo regiões espectrais do ultravioleta, luz visível e do infravermelho. Uma parcela dessa radiação, aproximadamente 20 %, é absorvida pela atmosfera (Figura 2.1). Outra fração (49 %) é absorvida pela superfície terrestre, enquanto outros 31 % são refletidos para o espaço pela atmosfera, nuvens, aerossóis e pela superfície

terrestre, em especial corpos mais refletivos como gelo, neve e areia. Esta parcela refletida é denominada albedo planetário (KIEHL e TRENBERTH, 1997).

A Terra, assim como qualquer outro corpo aquecido, emite energia. De acordo com a Lei de Stefan-Boltzmann, a radiação emitida por unidade de área é proporcional à quarta potência da sua temperatura termodinâmica (ou absoluta). A radiação emitida se situa na quase totalidade na faixa do infravermelho térmico, cujos comprimentos de onda variam de  $4 \mu\text{m}$  a  $50 \mu\text{m}$ .

Alguns gases presentes na atmosfera podem absorver temporariamente esta radiação infravermelha, emitida pela Terra, em determinados comprimentos de onda. Isto posto, nem toda energia emitida pela superfície terrestre atravessa diretamente a atmosfera para o espaço. Uma vez que os gases absorvem esta energia, ela é reemitida em todas as direções. Deste modo, parte dessa radiação é redirecionada para a superfície e reabsorvida, provocando aquecimento adicional da atmosfera e da superfície. Este fenômeno de absorção e emissão por alguns gases é conhecido como efeito estufa, o qual é responsável pela manutenção de uma temperatura superior à que seria observada na ausência destes gases na atmosfera (BAIRD, 2002).

O termo efeito estufa não deve ser confundido com o princípio de estufas da forma como se conhece, que são eficientes muito mais pelo fato de inibirem a convecção termodinâmica do que pelo fato dos gases absorverem radiação. Uma vez que o termo pode ser mal interpretado e pelo fato de que os gases constituem parte da atmosfera alguns autores sugerem o termo “efeito atmosfera” (LUTGENS e TARBUCK, 1989).



**Figura 2.1 – Balanço energético anual médio na Terra.**

Fonte: KIEHL e TRENBERTH (1997)

A absorção de energia pelos gases indutores do efeito estufa é convertida em movimento vibratório dos átomos de cada molécula. Cada tipo de ligação química absorve energia em determinado comprimento de onda, por isso alguns gases não contribuem para o efeito estufa, pois suas ligações absorvem energia em comprimentos de onda diferentes daqueles emitidos pela superfície terrestre. Entre os tipos de movimentos vibratórios que as ligações podem sofrer estão a de estiramento, deformação angular (ou rotação), torção e translação (ERVIM e FAVERO, 2009).

A Figura 2.1 ilustra o balanço energético médio anual no planeta, na qual é evidente o efeito adicional, em termos energéticos, do efeito estufa. Os GEE promovem um retorno de radiação média anual global de  $324 \text{ W m}^{-2}$  para a superfície, o que é responsável pelo aumento de temperatura. Kiehl e Trenberth (1997) explicam com detalhes a obtenção dos valores apresentados na Figura 2.1, as considerações realizadas e a precisão dos valores.

## 2.2 OS PRINCIPAIS GASES INDUTORES DO EFEITO ESTUFA

A composição química em volume do ar seco e não poluído é de 78,084 % de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), 20,946 % de Oxigênio ( $\text{O}_2$ ), 0,934 % de Argônio (Ar) e o restante é composto de gases em concentrações muito pequenas, denominados gases traços (BRIMBLECOMBE, 1996). Naturalmente, com o aumento da umidade as proporções são sensivelmente alteradas. Entre estes gases em menores proporções encontram-se aqueles indutores do efeito estufa, que são: vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), compostos clorofluorcarbonetos (CFC), hidroclorofluorcarbonetos (HCFC), hidrofluorcarbonetos (HFC) e ozônio ( $\text{O}_3$ ).

Cada molécula de gás apresenta capacidade de absorção de energia em regiões particulares do espectro de radiação, dependendo de características individuais de vibração (WAYNE, 2000). Esta questão é relevante e é destacada na Tabela 2.1, que apresenta informações sobre alguns GEE, com ênfase para ao potencial de aquecimento global relativo ao  $\text{CO}_2$ . É notável que alguns gases contribuam para o efeito estufa de maneira muito mais intensa que o dióxido de carbono, no entanto, seu efeito depende da concentração do gás na atmosfera. O IPCC (2007b) apresenta uma tabela similar à Tabela 2.1 para 63 gases indutores do efeito estufa.

O vapor de água é o GEE mais importante, contribuindo com 60 % do efeito total (KIEHL e TRENBERTH, 1997). No entanto, quando comparado com o  $\text{CO}_2$  o efeito individual da molécula é menos eficiente (BAIRD, 2002). É difícil contabilizar o efeito da água, pois na forma líquida das nuvens ela também absorve energia. Porém, a nuvem é capaz de refletir a energia incidente. Adicionalmente, a temperatura controla a pressão de vapor da água, ou seja, a concentração máxima de vapor na atmosfera e conseqüentemente a formação de nuvens (BAIRD, 2002).

No que concerne à influência antropogênica, o  $\text{CO}_2$  é considerado pelo IPCC (2007a) o GEE mais importante e cuja concentração vem crescendo na atmosfera. Este aumento é

associado às atividades humanas, em especial à queima de combustíveis fósseis, produção de cimento e queimadas, cujo lançamento é superior à taxa natural de remoção do ciclo do carbono (HOUGHTON, 1997). Segundo Kiehl e Tranberth (1997) o CO<sub>2</sub> é o segundo maior responsável pelo efeito estufa, respondendo por 26 % do fenômeno.

**Tabela 2.1 - Informações sobre alguns Gases Indutores de Efeito Estufa.**

Nome	Fórmula Química	Abundância	Tempo de residência (anos)	Eficiência Radiativa (Wm <sup>-2</sup> ppbv <sup>-1</sup> )	Potencial de Aquecimento Global	
					Atual	Prognóstico para 100 anos
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	365 ppmv	*	1,4x10 <sup>-5</sup>	1	1
Metano	CH <sub>4</sub>	1,72 ppmv	12	3,7x10 <sup>-4</sup>	26,4	25
Óxido Nitroso	N <sub>2</sub> O	312 ppbv	114	3,03x10 <sup>-3</sup>	216,4	298
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	0,27 ppbv	45	0,25	17857	4750
Halon-1301	CBrF <sub>3</sub>	0,002 ppbv	65	0,32	22857	7140
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	0,11 ppbv	12	0,20	14285	1810
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	2 pptv	14	0,16	11428	1430

Fonte: Adaptado de BAIRD(2002), IPCC (2007b)

O gás metano (CH<sub>4</sub>) sucede o CO<sub>2</sub> em importância, apesar de apresentar maior eficiência radiativa por molécula como gás indutor do efeito estufa. Tem origem antrópica e natural, cuja fonte principal são as áreas inundadas (HOUGHTON, 1997). De origem antropogênica pode-se citar atividades como agricultura, distribuição de gás natural, decomposição em aterros sanitários (IPCC, 2007a), criação de animais ruminantes, cultivo de arroz em terrenos úmidos e alagados e a crescente preocupação com áreas alagadas como reservatórios (BAIRD, 2002).

O óxido nitroso tem origem natural em processos de nitrificação e denitrificação. As contribuições do homem têm origem da denitrificação em aterros sanitários, queima de combustíveis que contêm nitrogênio (ex: carvão e biomassa) e uso de fertilizantes (BAIRD, 2002).

Outros compostos como o ozônio, os clorofluorcarbonetos (CFC), hidroclorofluorcarbonetos (HCFC), hidrofluorcarbonetos (HFC), compostos com bromo e iodo, entre outros apresentados por IPCC (2007b), também podem afetar o efeito estufa apesar de suas baixas concentrações, porque apresentam tempo de residência elevado.

### 2.3 GEE E A QUESTÃO DOS RESERVATÓRIOS

A percepção histórica da hidroeletricidade como uma fonte de energia renovável e neutra em termos de GEE foi, e continua sendo, questionada desde a primeira publicação de Rudd *et al.* (1993). A disponibilidade de matéria orgânica no solo e vegetação inundada como também aquela transportada de toda a bacia até o reservatório, associada ao elevado

tempo de detenção hidráulico e disponibilidade de nutrientes favorecem a produção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Existe uma necessidade atual em quantificar as emissões de GEE das atividades antropogênicas. Desta forma, as alterações de emissões de GEE de uma bacia hidrográfica, resultante da criação uma barragem no curso de um rio, constituem influências de origem humana.

A partir do início da década de 90 houve um rápido crescimento das pesquisas relacionadas à quantificação de emissões de GEE em reservatórios, todavia, apesar dos avanços científicos, um conjunto de questionamentos permanecem sem esclarecimentos. A seguir, no Capítulo 3, os componentes do ciclo do carbono são apresentados, com destaque para as variáveis interferentes, as formas de fluxos e os principais métodos de determinação destes fluxos.

# CAPÍTULO 3

## EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS

*“Far from evenly be in steady state, hydroelectric dam phenomena are highly dynamic and certainly more complicated than a bottle of Coca-Cola.”*

*Rosa et al. (2006)*

*“A variabilidade é real ou é devido aos diferentes métodos e técnicas de análise?”  
(Informação verbal)<sup>1</sup>*

Nos reservatórios, os gases de efeito estufa (GEE) têm origem em processos biogeoquímicos que ocorrem na massa líquida e no sedimento. Os gases produzidos de maior relevância são o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o metano (CH<sub>4</sub>), que quando emitidos para a atmosfera comprovadamente interagem com a radiação infravermelha na atmosfera causando a intensificação do efeito estufa natural. Neste capítulo são apresentados os principais processos relacionados à produção de GEE em reservatórios e técnicas de medição, e o estado-da-arte do conhecimento científico.

### 3.1 AVANÇOS CIENTÍFICOS INICIAIS

Rudd *et al.* (1993) questionaram, pela primeira vez, que os reservatórios podem emitir quantidades significativas de GEEs, contestando a tradicional afirmação de que reservatórios são fontes limpas de energia. Isto é especialmente interessante quando se compara um sistema fluvial com outro com reservatório, assim contribuindo com um potencial conjunto de emissões adicionais não consideradas anteriormente.

Baseado em estimativas de fluxos de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, Rudd *et al.* (1993) compararam as emissões de CO<sub>2</sub> equivalente por unidade de energia produzida para dois reservatórios em relação à emissão relativa de usinas termelétricas de carvão. Para o reservatório com menor densidade de energia (produção de energia por unidade de área) as emissões totais são comparáveis à geração termelétrica. Observaram também que no verão as concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no reservatório LaGrande II (Canadá) eram de 2 a 3 vezes maiores que a concentração de equilíbrio desses gases, indicando a emissão destes gases para a atmosfera pelo reservatório.

O artigo de Rudd *et al.* (1993) promoveu repercussão e foi contestado pelos comentários de Gangon e Chamberland (1993), Svensson e Ericson (1993) e Rosa e Schaeffer (1994), questionando valores e aspectos metodológicos para as conclusões e deu início a vários debates e pesquisas.

---

<sup>1</sup> Frase de Joel Goldenfum, proferida em reunião do projeto BALCAR no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - Cepel no Rio de Janeiro – RJ em dezembro de 2012.

Rosa e Schaeffer (1994) recalcularam as estimativas realizadas por Rudd *et al.* (1993), considerando, entre outras hipóteses, decaimento da matéria orgânica mais realista, utilizando um índice de aquecimento global do metano equivalente a 21 vezes o dióxido de carbono na escala de 100 anos, conforme demonstrado em (ROSA, SCHAEFFER, 1995). Cabe destacar que este é mais próximo ao valor utilizado atualmente pelo IPCC (IPCC, 2007a), ao contrário do valor de 60 utilizado por Rudd *et al.* (1993). A nova estimativa sugere valores menores, mas sem eximir as hidrelétricas das emissões de GEE. Este tipo de comparação é uma ferramenta importante para o planejamento do setor elétrico na escolha entre as diversas formas de produção de energia e sua composição. Todavia, as divergências entre pesquisadores e pesquisas reforçam a necessidade de elucidar a questão.

Duchemin *et al.* (1995) apresentaram a primeira série de dados de emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em dois reservatórios canadenses. Os autores observaram variações sazonais e espaciais das emissões destes gases, destacando a influência de condições de ventos fortes e profundidade da coluna de água.

Fearnside (1995), a partir de algumas simplificações, estimou a taxa de emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para reservatórios na região amazônica com base em informações da quantidade de carbono inundado no reservatório e taxas de decaimento do material orgânico e concluiu que as emissões excedem as emissões de fontes energéticas de combustíveis fósseis. As estimativas publicadas não se verificam com os dados da literatura atual e sugerem emissão constante de metano, passível, portanto, de questionamento.

Rosa e Schaeffer (1995) estimaram a taxa de emissões em reservatórios da Amazônia utilizando um índice do potencial de aquecimento global alternativo, chegando a conclusão de que os reservatórios emitem taxas expressivas de GEE, no entanto, inferiores às emissões de termelétricas. Fearnside (1997), em outra estimativa no reservatório Tucuruí na região amazônica do Brasil, obteve taxas de emissão superiores às de usinas termelétricas.

Medições realizadas por Rosa *et al.* (2003) nos reservatórios de Samuel e Tucuruí na região amazônica (Brasil) destacaram as variações de emissões de metano entre regiões de maior e menor profundidade. No reservatório de Samuel para profundidades menores que 5 m as emissões foram aproximadamente 2 mg CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e para profundidades maiores que 5 m variaram entre 60 e 70 mg CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. As emissões variam também com a biomassa inundada, justificando a variabilidade espacial, dificultando a extrapolação para todo o reservatório.

Em termos temporais, as emissões sofrem influência da ação do vento, que pode promover a liberação de bolhas devido à movimentação da água que pode se propagar até o sedimento. Adicionalmente, ondas e variações de nível de água e pressão atmosférica podem alterar a pressão hidrostática no sedimento e promover a liberação de bolhas. Desta forma o processo de ebulição se caracteriza por ser temporário e as medições podem sofrer sub ou superestimativas conforme as condições meteorológicas na ocasião de medição.

Rosa *et al.* (2003) observaram também um decaimento das emissões com o aumento da idade do reservatório, o que condiz com a lógica da degradação da matéria orgânica submersa, reduzindo as emissões ao longo do tempo.

Segundo Rosa *et al.* (2004), para algumas usinas hidrelétricas as emissões são muito inferiores às emissões de termelétricas, enquanto que para outras são superiores. Este paradoxo reforça a necessidade de se avaliar os reservatórios com suas especificidades, considerando as variações significativas observadas em diferentes empreendimentos. Os autores sugerem também a necessidade de estudos das emissões anteriores à construção da barragem para avaliar a influência antrópica sobre as emissões. Complementarmente, destacaram a necessidade de avaliar a variabilidade da emissão, análise do ciclo de vida e análise das emissões pela passagem de água através das turbinas.

A Tabela 3.1 resume em ordem cronológica os principais resultados e conclusões de algumas pesquisas que marcaram o avanço no tema relacionado à emissão de GEE em reservatórios.

**Tabela 3.1 – Alguns estudos e suas principais conclusões.**

<b>Autores</b>	<b>Ano</b>	<b>Local</b>	<b>Principais conclusões</b>
Rudd <i>et al.</i>	1993	Canadá	Emissões de algumas hidrelétricas são significativas e comparáveis com geração elétrica pela queima de combustíveis fósseis.
St. Louis <i>et al.</i>	2000	Síntese Global	Superfícies de reservatórios são fontes de GEE de forma tão expressiva que devem ser incluídas nos inventários globais de emissões antropogênicas.
Fearnside	2002	Brasil	Reservatórios de usinas hidrelétricas em florestas tropicais podem produzir altas taxas de emissões, em especial quando jovens, as quais devem ser contempladas no balanço de carbono e comparação com outras opções energéticas.
Rosa <i>et al.</i>	2004	Brasil	São necessários muitos experimentos e monitoramento de longo período para avaliar as variações espaciais e temporais das emissões.
Guérin <i>et al.</i>	2006	Guiana Francesa	Relatam a importância das emissões a jusante da usina pela degasificação.
Santos <i>et al.</i>	2006	Brasil	Reservatórios de usinas hidrelétricas com baixas densidades de potência (potência por área inundada) podem apresentar taxas de emissões comparáveis a usinas térmicas com potência equivalente.
Lima <i>et al.</i>	2008	-	Emissões de metano de reservatórios podem ser significativas e constituem um potencial energético.

Fonte: Adaptado de Mäkinen e Khan (2010)

Fearnside (2004) em um comentário editorial comparou as emissões de metano em reservatórios com a liberação de gás ao se abrir uma garrafa de refrigerante. Baseado em uma medição e com algumas hipóteses simplificadoras, calculou a emissão de metano liberado pela passagem da água através das turbinas (degasificação) na usina de Tucuruí (Pará – Brasil) sugerindo emissões superiores às de usinas termelétricas. Rosa *et al.* (2006) questionaram os cálculos realizados por Fearnside (2004), enfatizando erros conceituais para as hipóteses estabelecidas, algumas com destacada relevância. A conclusão deste debate é que utilizar uma única informação, ignorando variações espaciais e a sazonalidade, pode causar superestimativas das emissões.

Fearnside (2006), Cullenward e Victor (2006) e um relatório do IRN (*International Rivers Network*) (2006) argumentam que maioria dos trabalhos científicos e principais publicações (TREMBLAY *et al.*, 2005; ROSA *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2005) são de pesquisadores relacionados a empresas do setor elétrico como ELETROBRAS no Brasil e HYDRO-QUEBEC no Canadá.

Até o presente, os estudos mais completos sobre emissões de GEE em reservatórios são de Abril *et al.* (2005) em um reservatório da Guiana-Francesa, de Chanudet *et al.* (2011) em dois reservatórios no Laos e de Teodoru *et al.* (2012) em reservatório de clima boreal no Canadá. No entanto, para os objetivos a serem apresentados nesta pesquisa este fato demonstra que o estado do conhecimento científico presente, ainda é insuficiente para determinar as emissões líquidas de reservatórios (HILLAIRE-MARCEL, 2005).

## **3.2 OS PRINCIPAIS PROCESSOS DE GERAÇÃO E TRANSPORTE DE GEE EM RESERVATÓRIOS**

### **3.2.1 Aspectos Conceituais**

Os GEE podem ser gerados a partir da decomposição da matéria orgânica (MO) presente na massa líquida ou depositada no sedimento de fundo do reservatório. Esta matéria pode ser oriunda de diferentes fontes, entre as principais (IHA, 2008; ÅBERG *et al.*, 2004; BAMBACE *et al.*, 2007; MATVIENKO, 2004):

- Biomassa e MO do solo, submersos durante o enchimento do reservatório;
- MO de origem alóctone, proveniente da bacia de drenagem do reservatório, consistindo de material dissolvido e particulado;
- MO de origem autóctone, gerada no próprio sistema a partir da fotossíntese do fitoplâncton, *periphyton* e macrófitas aquáticas, que crescem na ou sobre a água ou no perímetro do reservatório. Essa contribuição também chamada de produtividade primária (PP) depende do suprimento de nutrientes, da radiação solar e da temperatura.

As características de uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica influenciam as concentrações da MO de origem alóctone, bem como o aporte de nutrientes, com influência

determinante na produção primária do reservatório. É evidente a diferença de qualidade da água de cursos de água localizados em bacias hidrográficas com características predominantemente rurais e aqueles em regiões com ocupação urbana mais intensa. Os rios são veículos comuns de descarga de efluentes industriais e domésticos (com e sem tratamento), que constituem importante fonte de MO e nutrientes e naturalmente conduzem as águas drenadas superficialmente que carregam o material orgânico que se encontra na superfície até o curso de água (SVENSSON, 2005).

Um reservatório é notadamente caracterizado por regiões ou compartimentos com características físicas, químicas e biológicas distintas. Nas regiões com boa disponibilidade de oxigênio dissolvido (OD) na água do reservatório, a decomposição da MO ocorre por processo biológico tipicamente aeróbio e os produtos são o  $\text{CO}_2$  e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Nas regiões que apresentam condições de ausência de oxigênio, a decomposição da MO se dá pelo processo anaeróbico com a formação de  $\text{CH}_4$  e, secundariamente, de  $\text{CO}_2$ .

Os mecanismos de reposição de oxigênio na água compreendem a sua difusão a partir da atmosfera e sua produção pelo processo de fotossíntese. As condições climáticas (radiação, vento e temperatura) são fatores importantes na reaeração e mistura da massa líquida. Em reservatórios com boa circulação da massa líquida o perfil de concentração de oxigênio com a profundidade tende a ser constante. Em casos nos quais as taxas de decomposição são elevadas e a mistura da coluna de água é fraca ou inexistente, geram-se condições anóxicas no fundo, favorecendo reações anaeróbicas para decomposição da MO presente (biomassa terrestre inundada, detritos do plâncton e outros gerados no sistema, além de matéria orgânica alóctone). Então, a decomposição do sedimento demanda oxigênio a taxas superiores que a difusão pode suprir, estabelecendo-se assim o regime anóxico. Os produtos finais da decomposição nestas condições são  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ .

Portanto, a produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  depende do oxigênio dissolvido e dos nutrientes. Depende também da temperatura, dos organismos e do tipo de matéria orgânica. Complementarmente, as condições de anoxia no sedimento e na coluna de água estão relacionadas à estratificação física, temperatura e quantidade de matéria orgânica (IHA, 2008).

Cabe destacar que o reservatório é dinâmico e as características hidrodinâmicas e de operação influenciam a distribuição da MO,  $\text{CO}_2$  dissolvido e de  $\text{CH}_4$  por processos como (IHA, 2008) (MENDONÇA *et al.*, 2012):

- movimento de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  para a superfície por meio de processos de mistura e de transporte;
- retirada através de vertedouros, descarregadores de fundo e de turbinas abaixo da superfície;
- oxidação do  $\text{CH}_4$  dentro da água e entre os sedimentos, que depende da estratificação física, do oxigênio dissolvido, e dos níveis de nutrientes e da temperatura;

- produção primária na zona eutrófica da coluna de água do reservatório que consome dióxido de carbono e depende principalmente da luz e da disponibilidade de nutrientes.

Os processos descritos se manifestam em termos de fluxos dos GEE. O fluxo dos gases, produzidos no sedimento e na fase líquida, se dão pelos seguintes mecanismos (IHA, 2008) (MENDONÇA *et al.*, 2012):

- ebulição (ascensão das bolhas desprendidas do sedimento);
- trocas difusivas através das interfaces (água-ar, sedimento-água);
- transporte através das raízes/troncos das plantas;
- degaseificação logo a jusante da barragem (devido à alteração brusca na pressão hidrostática, quando da passagem da água pelas turbinas e pelo vertedouro, neste último caso ainda devido a pulverização da água na atmosfera);
- fluxo por difusão através da superfície ao longo do rio a jusante da barragem.

A Figura 3.1 ilustra de forma simplificada os processos e os fluxos de GEE em reservatórios.

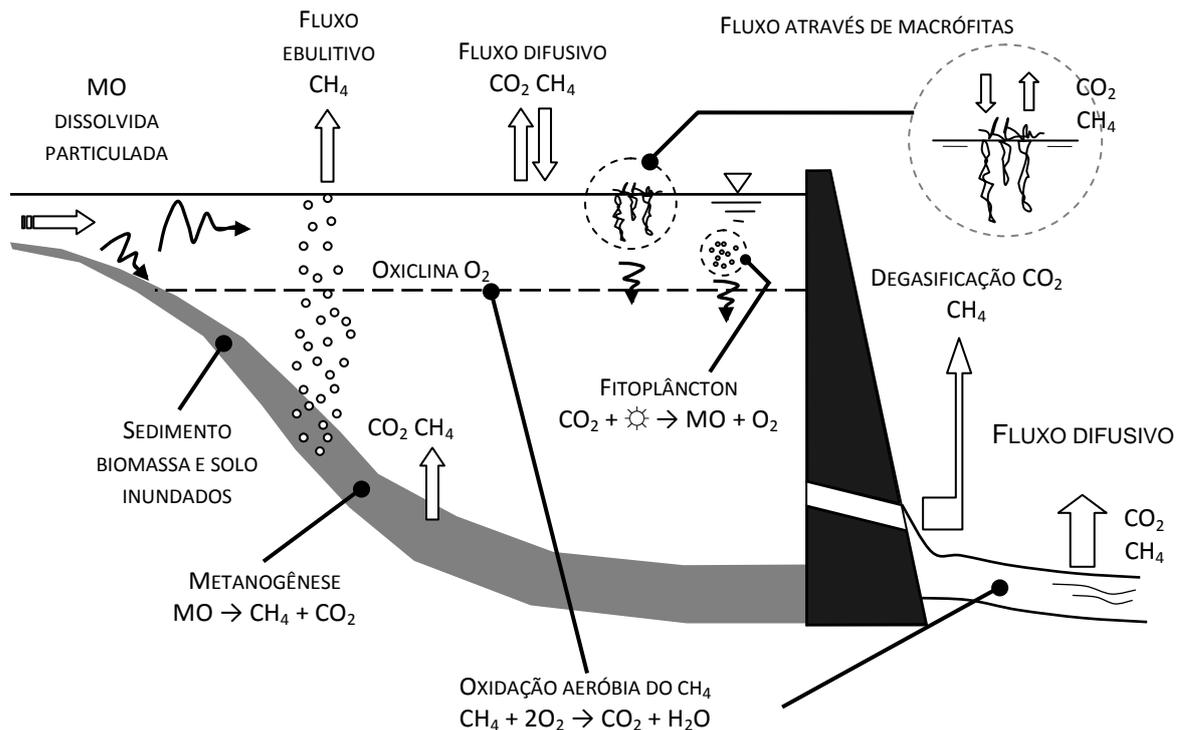
Os processos descritos de geração e emissão de GEE em reservatórios são influenciados por uma série de variáveis/parâmetros, sendo os principais, que regulam as taxas dos processos biológicos tais como a produção de matéria orgânica, a respiração, a metanogênese e a oxidação do metano (IHA, 2008) (MENDONÇA *et al.*, 2012):

- concentração de oxigênio dissolvido;
- temperatura da água;
- concentração de matéria orgânica e relação C:N:P na água e nos sedimentos;
- suprimento de nutrientes;
- radiação solar;
- biomassa de plantas, algas, bactérias e de animais no reservatório;
- concentração de metano (substrato para a oxidação de metano).

Outros parâmetros que regulam as trocas gasosas entre a atmosfera e a lâmina de água (do reservatório e do rio a jusante da barragem) (MENDONÇA *et al.*, 2012):

- vento;
- chuva;
- velocidades das correntes nos rios e córregos;
- temperaturas superficiais;
- estabilidade da estratificação de densidade na água;

- profundidade da água e batimetria do reservatório;
- tempo de residência da água no reservatório;
- reduções de pressão hidrostática quando a água é liberada através dos dispositivos de descarga do reservatório;
- aumento da turbulência a jusante da barragem associada com estruturas auxiliares, por exemplo, soleiras e vertedores.

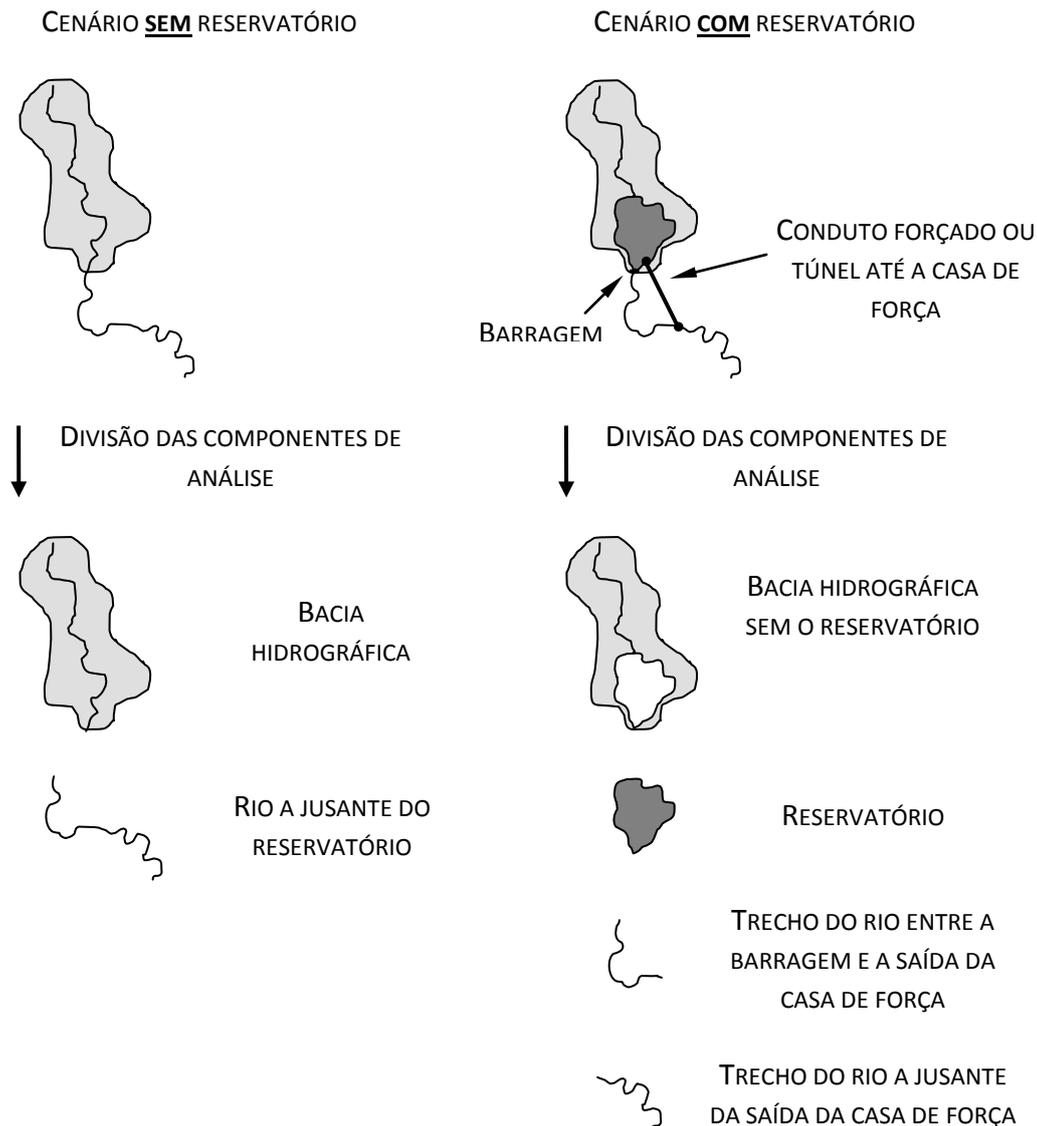


**Figura 3.1 – Representação dos fluxos de gases em reservatórios.**

Fonte: IHA (2008)

Para quantificar a contribuição de reservatórios hidrelétricos para as emissões globais de GEE é necessário estudar os cenários de emissões com e sem a construção do reservatório. A diferença entre as emissões destes dois cenários, em toda a bacia hidrográfica, são a verdadeira emissão líquida. A Figura 3.2 apresenta um esquema das componentes de análise nas quais devem ser monitoradas todas as variáveis de interesse. Informações detalhadas sobre as emissões em solos e os cálculos das emissões líquidas são apresentadas por IHA (2010).

Como na grande maioria das usinas existentes não foram feitos levantamentos de emissões de GEE antes do enchimento dos reservatórios, fica mais difícil calcular esta contribuição com exatidão. Uma aproximação conservadora é considerar somente a emissão após o enchimento dos reservatórios, a qual é denominada emissão bruta. O foco desta pesquisa é no compartimento reservatório após seu enchimento.



**Figura 3.2 – Representação das unidades de análise de emissões líquidas de GEE em reservatórios.**

Fonte: IHA (2008)

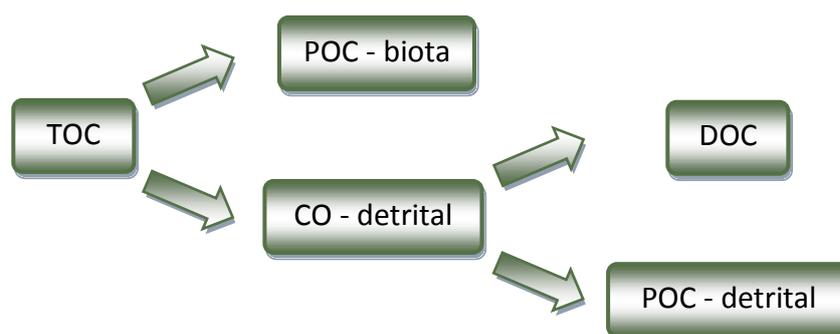
### 3.2.2 O Ciclo do Carbono e suas Espécies Químicas

No ciclo do carbono, a formação de subprodutos como  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  ocorre, principalmente, através de reações de decomposição da matéria orgânica, a qual pode pertencer ao sistema reservatório (autóctone), ou advir de outro sistema, bacia hidrográfica (alóctone). A fração autóctone produzida no reservatório é consequência da produtividade primária. A fração alóctone é introduzida pela bacia de drenagem (escoamento superficial e subsuperficial), ou mesmo devida à introdução de poluição pontual e difusa de origem orgânica. A matéria orgânica inundada pode ser considerada alóctone. Isto posto, cabe enfatizar que a produção e o consumo de matéria orgânica em reservatórios estão condicionados a fatores ambientais respectivos do sistema, como oxigênio dissolvido,

nutrientes, microrganismos, alcalinidade, insolação, entre outros. Logo, em estudos relacionados ao ciclo do carbono, torna-se importante monitorar tais fatores.

Os aspectos de qualidade da água estão intrinsecamente associados a transformações que induzirão, dentre outras, a produção de GEE. Muitos autores reconhecem esta importância e os desafios inerentes a esta questão (TREMBLAY e BASTIEN, 2009; TREMBLAY *et al.* 2005; SANTOS *et al.* 2005), notadamente relacionadas à variação espacial e temporal de parâmetros e os consequentes impactos ambientais. Uma forma de sintetizar e orientar a forma de avaliar o impacto de variações de MO é através da dinâmica a partir do carbono orgânico total (TOC).

De acordo com Esteves (1988), o TOC presente em ambientes aquáticos pode ser classificado em carbono orgânico detrital (CO-detrital) e carbono orgânico particulado da biota (POC-biota). Ainda, o POC-detrital pode ser subdividido em carbono orgânico dissolvido (DOC) e carbono orgânico particulado detrital (POC-detrital). Os métodos para medidas e análises estão descritos em APHA (1998). A Figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático das frações de carbono orgânico total.



**Figura 3.3 - Frações do carbono orgânico.**

O POC-detrital é constituído, principalmente, por séston orgânico, material orgânico em suspensão, detrito particulado. O DOC é oriundo essencialmente da decomposição de plantas e animais constitui-se de proteínas, carboidratos, lipídios e compostos húmicos (ESTEVES, 1988). Segundo Birge e Juday (1934) a concentração de DOC pode ser até dez vezes a do POC-detrital.

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é proveniente da atmosfera, chuva, águas subterrâneas, decomposição e respiração. Logo após a formação de  $\text{CO}_2$ , usualmente ocorre sua combinação com outros compostos, inclusive com a molécula de água na formação do ácido carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Este pode subsequentemente dissociar-se com geração do ânion bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , e em uma segunda etapa de dissociação prover a formação de carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$  (ESTEVES, 1988; WEINER, 2000; VON SPERLING, 2006). O predomínio de uma forma ou de outra está correlacionado com o pH da água. A soma destas espécies químicas constitui o carbono inorgânico.

### 3.2.2.1 Origem do Carbono

A introdução de carbono em ambientes aquáticos ocorre por meio de distintas fontes, entre as quais estão: poluição pontual de matéria orgânica, metabolismo e morte de plantas e de organismos aquáticos, dissolução de carbono atmosférico, e escoamento superficial da bacia de drenagem (IHA, 2010). Para Santos *et al.* (2005), são consideradas fontes de emissão de gases em reservatórios: (i) a decomposição da biomassa original inundada; (ii) a decomposição da biomassa formada pelo processo de fotossíntese; e (iii) a decomposição da matéria orgânica proveniente da bacia de drenagem.

O DOC alóctone oriundo da bacia de drenagem está entre as principais fontes de carbono ao reservatório ou lago (ANDERSON e SOBECK, 2006). A entrada de DOC autóctone em ambientes aquáticos ocorre fortemente por meio do metabolismo do fitoplâncton e macrófitas e suas respectivas mortes (ESTEVES, 1988). Ou seja, a degradação biológica da MO presente em sistemas aquáticos, seja por fonte natural ou antrópica, está entre os processos responsáveis pela introdução de carbono inorgânico nestes ambientes. A MO é baseada no carbono orgânico e pode ser descrita como uma mistura heterogênea de diversos compostos orgânicos, proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas e outros, os quais podem ser originários de diversas fontes (METCALF e EDDY, 1991).

A fração da matéria orgânica natural (MON), correspondente aos compostos biodegradáveis, é de grande importância para a descrição do destino da MO em ecossistemas aquáticos, e conseqüentemente para o destino do carbono. A partir da análise de curvas de crescimento microbiológico é possível obter dados quantitativos de carbono orgânico biodegradável e sua cinética de assimilação (FRIMMEL, 1998). As contribuições relativas à variação constitucional da MON são dependentes de condições ambientais e climáticas, e variam espacialmente e temporalmente durante todo o ano. Por exemplo, o balanço de massa da MON alóctone é afetado pelas condições hidrológicas locais, bem como pelas características da bacia hidrográfica (AMY *et al.*, 1990 apud Rosário-Ortiz, 2007).

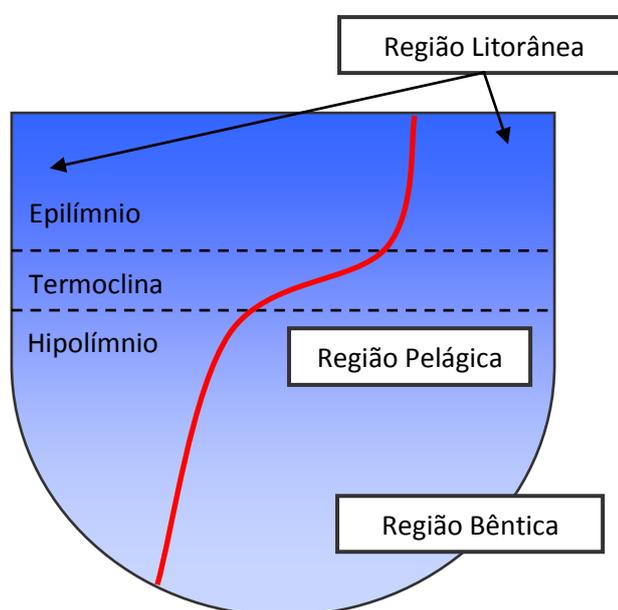
O CO<sub>2</sub> formado, seja decorrente de atividades de mineralização desenvolvidas no sedimento ou na coluna de água ou da oxidação de metano, pode apresentar os seguintes caminhos: (i) reações químicas do sistema carbonato; (ii) absorção por organismos fotossintéticos; e (iii) liberação para o ambiente atmosférico. Na água, a assimilação de CO<sub>2</sub> pela fotossíntese promove aumento do pH, o que favorece a precipitação de carbonatos de cálcio e magnésio.

### 3.2.2.2 Distribuição do Carbono em Reservatórios

Ambientes aquáticos tais como lagos e represas apresentam três regiões distintas morfológicamente: (a) a coluna de água também conhecida por região pelágica ou limnética; (b) zona profunda ou bêntica, concentrada no leito de fundo ou sedimento; e (c) região

litorânea, a qual possui influência do ambiente terrestre. Ambientes lênticos, como reservatórios, são diretamente afetados por alterações de temperatura (estações do ano) a ponto de estratificar-se termicamente na ocasião de estações mais quentes. Isso acontece pela incidência luminosa através da lâmina de água promovendo o aquecimento das primeiras camadas, e a conseqüente redução de sua densidade, diferente das camadas de fundo que permanecem com temperaturas mais baixas e, logo, com densidade superior.

A distribuição do carbono na água é influenciada, entre outras coisas, pela estratificação térmica, em que a zona de água livre (ou coluna de água) pode ser subdividida horizontalmente em três segmentos: epilímnio (geralmente coincidente com a zona eufótica), metalímnio e hipolímnio (STRASKRABA e TUNDISI, 2000; VON SPERLING, 2006). A Figura 3.4 ilustra as camadas predominantes em um lago estratificado.



**Figura 3.4 – Regiões morfológicas de um lago.**

Fonte: Adaptado de Esteves (1988).

A estratificação física é seguida da estratificação biológica e química. Na camada limitada pela penetração da luz, ou camada eufótica, prevalecem as atividades fotossintéticas (síntese de matéria orgânica), e elevada concentração de oxigênio, que desencadeiam processos de assimilação de carbono orgânico. Na fração da coluna de água isenta de radiação, ou zona afótica, predominam os processos de decomposição, com eliminação de carbono inorgânico, sob baixas concentrações de oxigênio dissolvido ou mesmo sob condições anóxicas (STRASKRABA e TUNDISI, 2000). Logo, o fenômeno de estratificação exerce influência sobre os processos, formas e caminhos de distintos compostos químicos comumente presentes na água, inclusive do carbono orgânico e inorgânico.

### 3.2.2.3 O Ciclo do Carbono em Reservatórios

De modo simplificado, o ciclo do carbono se resume à fotossíntese e respiração. A fotossíntese ocorre necessariamente na zona eufótica, pois a luz solar se constitui na fonte de energia para o processo, da qual seres autótrofos absorvem  $\text{CO}_2$  e liberam  $\text{O}_2$ . O processo inverso é a respiração pela qual seres aquáticos consomem o  $\text{O}_2$  e liberam  $\text{CO}_2$ .

Os fenômenos de fotossíntese e respiração, juntamente com o de degradação, regem o ciclo entre as formas de carbono predominantes, carbono orgânico e inorgânico. Neste contexto, da energia acumulada através da fotossíntese realizada por seres autótrofos, parte é consumida para a manutenção do seu próprio metabolismo e parte é acumulada na forma de carboidratos no organismo, atividade também conhecida por produtividade primária líquida (PPL). A liberação da energia ocorre por meio da respiração, em que organismos heterótrofos consomem parte da energia (carboidratos) disponibilizada pelos autótrofos para suprir suas necessidades vitais (SPIRO e STIGLIANI, 1996). O processo de degradação desencadeado essencialmente por bactérias age como sumidouro do carbono orgânico e fonte de carbono inorgânico, e o ciclo se completa.

Na dinâmica do carbono descrita anteriormente, a fotossíntese gera a biomassa necessária para a base da cadeia trófica. O processo de respiração promove a produção dos elementos  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Tais elementos, somados a organismos mortos, funcionam como matéria-prima para a decomposição desencadeada por bactérias, com consequente liberação de gases.

No sedimento de lagos e/ou reservatórios a decomposição por vias aeróbias requer concentração de oxigênio dissolvido. Quando este é totalmente consumido, o processo de decomposição passa a ser regido por meios anaeróbios. A decomposição anaeróbia promove a produção de ácidos orgânicos, os quais são decompostos formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Nestes ambientes, o nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) também é gerado pela decomposição de aminoácidos e denitrificação (SANTOS *et al.*, 2005).

A formação e o transporte de gases em ambientes aquáticos são regidos por mecanismos biológicos, químicos e físicos. A princípio, os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  formados se acumulam sob a forma de bolhas na água intersticial do sedimento, até o momento em que vencem a resistência da água e emergem à superfície (HUTTUNEM e MARTIKAINEM, 2005). A emissão de gases a partir do sedimento até atingir o meio atmosférico pode ser desencadeada por difusão molecular, ebulição, advecção, ou mesmo via transporte por plantas aquáticas. Entretanto, no percurso da coluna de água, ao atingirem zonas aeróbias, o  $\text{CO}_2$  pode ser assimilado em processos fotossintéticos, e o  $\text{CH}_4$  pode ser convertido a  $\text{CO}_2$  por ação de bactérias metanotróficas (ESTEVES, 1988; HUTTUNEM e MARTIKAINEM, 2005; IHA, 2010). Desta forma, a camada oxigenada do reservatório funciona como sumidouro de  $\text{CH}_4$  (UTSUMI *et al.*, 1998) e a fotossíntese é um sumidouro para o  $\text{CO}_2$ .

A emissão do CH<sub>4</sub> ocorre de forma mais intensa em águas rasas, pois em maiores profundidades (por exemplo 30 metros) a coluna de água reduz a possibilidade de emissão na forma de bolhas. Logo, o metano se apresenta difundido em camadas inferiores (SANTOS *et al.*, 2005). A Figura 3.1, apresenta um esquema dos possíveis caminhos que regem o ciclo do carbono em sistemas aquáticos de lagos.

É importante salientar que o carbono, juntamente com nitrogênio, fósforo e silício, é considerado nutriente essencial para a manutenção metabólica de microrganismos. Para que haja a assimilação de nutrientes por algas, estes devem estar sob a forma dissolvida (dióxido de carbono, amônia, nitrato e nitrito, ortofosfato e sílica dissolvida) (BOWIE *et al.*, 1985). Ainda, de acordo com Andersson e Sobeck (2006), diante do predomínio das atividades fotossintéticas ou de respiração, lagos podem ser classificados em sistemas autótrofos ou heterótrofos. No primeiro caso, ocorre produção primária excedente ao processo de respiração, logo, há a assimilação do carbono dissolvido. Já no segundo caso, ocorre justamente o contrário, produção primária em escala inferior à respiração e consequente liberação do carbono no ambiente.

Finalmente, cabe salientar que os processos de produção, transformação, consumo e liberação do carbono em reservatórios, ou ambientes aquáticos em geral, são fortemente influenciados por características físicas, químicas e biológicas. Isso se justifica pelo fato de atividades como fotossíntese, respiração e degradação serem desencadeadas por microrganismos específicos, os quais são dependentes de condições padrões de qualidade da água (condutividade, turbidez, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, demanda química e biológica de oxigênio, carbono, nutrientes, etc.), e influenciados por fatores ambientais (insolação, precipitação, temperatura, etc) (HERTKORN *et al.*, 2002). Adicionalmente, no sedimento os processos de adsorção e liberação do material adsorvido também são influenciados por condições físico-químicas como pH, oxigênio dissolvido e microrganismos (FROEHNER, 2009).

### **3.2.3 Efeitos Ambientais e Consequências para Emissões de GEE**

O maior responsável pelas emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em reservatórios novos é a decomposição biológica da matéria orgânica na área inundada. Este material orgânico é composto de solo, troncos e plantas. As emissões são máximas nos primeiros 2 a 3 anos após o enchimento e depois decaem lentamente até atingir um nível “natural” de emissões equivalentes a lagos, uma vez que após certo tempo as frações mais lábeis da matéria orgânica são decompostas, sobrando o material orgânico mais recalcitrante, de mais difícil e lenta degradação. Em reservatórios mais antigos, outras fontes de MO passam a ser importantes como as cargas afluentes dos rios e a produção primária na massa líquida (ABRIL *et al.*, 2005; BAMBACE *et al.*, 2007). Isto porque muitos anos após o enchimento do reservatório a biomassa original é consumida completamente e as emissões de carbono alcançam um estado estacionário. Neste estágio, a bacia de drenagem absorve praticamente a mesma quantidade de carbono que é emitida pelo reservatório (BAMBACE *et al.*, 2007).

Reservatórios artificiais apresentam uma quantidade de carbono alóctone significativamente maior que em lagos naturais, em função das características da vazão afluyente (BAMBACE *et al.*, 2007).

Dos GEE emitidos por reservatórios, o CO<sub>2</sub> é o mais importante a ser considerado na elaboração do balanço de emissões em reservatórios de regiões boreais (DUCHEMIN *et al.*, 2006). É possível que o maior efeito do reservatório seja a redução de fixação de CO<sub>2</sub> na área inundada e o aumento da respiração (ÅBERG *et al.*, 2004). A maioria dos lagos no mundo são fontes de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, na escala de tempo anual. A supersaturação de CO<sub>2</sub> na água possui várias causas, incluindo a intrusão de água subterrânea supersaturada, mineralização fotoquímica e respiração do carbono orgânico alóctone. As elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> se dão principalmente devido ao baixo pH da água e ausência virtual de carbonatos. Assim o CO<sub>2</sub> produzido durante a oxidação da matéria orgânica é acumulado como CO<sub>2</sub> gasoso dissolvido (DEVOL *et al.*, 1990). A supersaturação de CO<sub>2</sub> é geralmente correlacionada com a concentração de DOC (Carbono Orgânico Dissolvido) e a maior fonte de CO<sub>2</sub> em lagos boreais é devido à mineralização da MO importada. A respiração do carbono orgânico alóctone ocorre tanto na massa líquida quanto no sedimento (ALGESTEN *et al.*, 2005).

Algesten *et al.* (2005), em estudo de 15 lagos boreais, obtiveram correlação de 0,73 entre o fluxo líquido de CO<sub>2</sub> através da superfície da água e a concentração de DOC na massa líquida. Concluíram também que as entradas de carbono alóctone são superiores a 60 vezes a fonte autóctone. Desta forma, o aporte de carbono orgânico alóctone, que tem reflexo na concentração de DOC do lago, é o principal fator para previsão da respiração na massa líquida e no sedimento. Os autores citam outros estudos que demonstraram que a concentração de nutrientes inorgânicos na água é muito maior que o carbono orgânico, de tal forma que este se torna limitante para a mineralização bacteriana no sedimento. A boa correlação obtida entre as emissões e a concentração de DOC dá subsídios a este argumento. Concluíram ainda que as emissões oriundas do sedimento contribuem pouco para o fluxo total de CO<sub>2</sub>, o que se deve provavelmente ao fato de que o carbono alóctone se encontra quase totalmente na forma dissolvida e não sedimenta.

A concentração de DOC em lagos pode ser dividida com respeito à biodegradabilidade em DOC biodegradável ou lábil (DOC-L) e DOC refratário (DOC-R). Apenas o DOC-L está envolvido no ciclo rápido do carbono e compreende a menor parte do DOC total devido a sua rápida utilização por bactérias heterotróficas. Em virtude da maior parcela do DOC ser refratária, o DOC total é razoavelmente constante na coluna de água ao longo do tempo. A origem do DOC-R é alóctone enquanto o DOC-L tem origem principal do fitoplâncton (CHOI *et al.*, 2001). Para Varfalvy *et al.* (2005) a quantificação dos fluxos de entrada e saída de espécies orgânicas e inorgânicas de carbono (DOC, POC, DIC) assim como as trocas gasosas na superfície da água permitem simplificar o balanço de carbono no reservatório.

Os três principais processos do carbono, tanto alóctone quanto autóctone, são: (i) DOC e POC são transportados na coluna de água para o sedimento via floculação do carbono

orgânico, incorporação no material biológico, e sedimentação da matéria orgânica particulada; (ii) DOC e POC são degradados fotoquimicamente e por processos biológicos (que podem mineralizar a MO em  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e CO); e (iii) os compostos de carbono são transportados para o rio a jusante, para as águas subterrâneas e os sistemas marinhos (TRANVIK *et al.*, 2009).

A matéria orgânica aquática é comumente exposta tanto a condições aeróbias quanto anóxicas na coluna de água e no sedimento. A justificativa está associada às variações hidrodinâmicas que atuam no sistema reservatório permitindo ou restringindo o transporte e a difusão de oxigênio. A biodisponibilidade da matéria orgânica é maior em condições aeróbias do que anóxicas devido provavelmente a fatores enzimáticos (BASTVIKEN *et al.*, 2004). Esta MO, disponível na coluna de água e no sedimento, participa no ciclo de conversão do carbono. Os produtos finais são  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  que podem ser emitidos para a atmosfera. Essas emissões dependem de diversos fatores e são variáveis no tempo e espaço. Em ambientes anaeróbios de lagos a decomposição por bactérias metanogênicas é o primeiro caminho da mineralização do carbono e conseqüentemente emissões de metano para a atmosfera podem resultar deste processo. A diferença entre a matéria inundada em cada ponto e a sazonalidade dificultam comparações entre habitats (BARTLETT *et al.*, 1988).

Abril *et al.* (2005), assim como muitos outros pesquisadores, encontraram concentrações maiores de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  no hipolímnio devido à decomposição da matéria orgânica em condições anóxicas. Em lagos autotróficos a maior parte da matéria orgânica oxidada na região do hipolímnio tem origem do fitoplâncton produzido na superfície (CHAPRA e DOBSON, 1981). Abril *et al.* (2005) também obtiveram concentrações maiores no período de estiagem, pois o tempo de residência é maior. Os autores observaram que a concentração de  $\text{CH}_4$  cai com a diminuição da profundidade e acima da oxiclina as bactérias metanotróficas oxidam-no de modo que a concentração na região superficial é muito menor. Desta forma, a oxidação do  $\text{CH}_4$  é responsável pela redução do fluxo para a atmosfera. O  $\text{CO}_2$  também é consumido na camada superficial delimitada pelo epilímnio, pelos organismos responsáveis pela produtividade primária. A concentração destes organismos é maior na superfície. A presença de biomassa nessa região é evidenciada pelos maiores valores de carbono orgânico particulado.

Estimativas dos fluxos de  $\text{CH}_4$  são difíceis devido aos diferentes caminhos: ebulição, difusão, armazenamento e fluxo através de vegetação aquática. Evidências recentes em lagos sugerem que a maior parte da produção do  $\text{CH}_4$  ocorre no sedimento anóxico (BASTVIKEN *et al.*, 2004a). Apesar dos processos envolvidos no consumo e produção dos dois gases, a maior parte do  $\text{CH}_4$  é consumida por bactérias metanotróficas enquanto o  $\text{CO}_2$  sofre poucas perdas por ação microbiológica (ABE *et al.*, 2005).

Eller *et al.* (2005) também observaram que as concentrações de  $\text{CH}_4$  aumentam abaixo da oxiclina até o sedimento. Em análise conjunta com os perfis de oxigênio é possível verificar claramente uma região de oxidação aeróbia de  $\text{CH}_4$ .

A oxidação do CH<sub>4</sub> em lagos é um importante processo de mitigação das emissões de metano. A oxidação do metano pode ocorrer tanto aerobicamente quanto anaerobicamente, mas observa-se um aumento quando há aumento de OD e temperatura (VENKITESWARAN e SCHIFF, 2005). Pesquisas até o presente relatam que somente oxidação aeróbica foi evidenciada em corpos naturais, que preferencialmente ocorre na interface das regiões anóxicas e aeróbicas, na qual CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> são encontrados (ELLER *et al.*, 2005). Dumestre *et al.* (1999) demonstraram experimentalmente que a intensidade da luz tem efeito inibidor sobre o crescimento de organismos metanotróficos presentes na coluna de água. Como consequência, a oxidação/atenuação das concentrações de CH<sub>4</sub> próximas à superfície mantém uma concentração mais constante no epilímnio (MURASE *et al.*, 2005).

Os fluxos dos GEE na superfície da água variam com o tempo, profundidade e diversas condições ambientais, meteorológicas (ventos, e chuvas), que alteram as taxas de transferência de gases e, com as condições de descarga dos afluentes que alteram o tempo de residência das águas. Monitoramentos de longo prazo são necessários para contemplar essas variações naturais (ABRIL *et al.*, 2005).

Keller e Stallard (1994) verificaram as maiores emissões de CH<sub>4</sub> por ebulição no período da tarde, entre 12h00 e 18h00. Em um período de 60 h de amostragem, quase 70 % das emissões de CH<sub>4</sub> foram registradas em um período de 6 h apenas, o que demonstra a grande variabilidade temporal dos fluxos ebulitivos, que se manifestam esporadicamente em curto intervalo de tempo e geralmente em grande intensidade, e na maioria das vezes associados a ventos fortes e movimentos da massa líquida. Isso também é evidenciado pela forte correlação entre os ventos e as emissões, porém, tão menor quanto maior a profundidade, uma vez que a energia fornecida pelo vento é transmitida para uma coluna de água maior. Em águas rasas o evento de ebulição resultava da suspensão de sedimentos (KELLER e STALLARD, 1994). Em águas rasas a pressão hidrostática é também menor e insuficiente para dissolver o CH<sub>4</sub> na água (IHA, 2009). As variações na pressão hidrostática regulam flutuações das emissões de CH<sub>4</sub> e o aumento da pressão aprisiona as bolhas de metano no sedimento (DEVOL *et al.*, 1990).

Xing *et al.* (2005) obtiveram correlações positivas entre as emissões de CH<sub>4</sub> e a produtividade primária líquida (NPP) e Chl a (Clorofila-a), porém não verificaram correlação com DOC. Isto indica que os organismos fotossintéticos na massa líquida quando morrem sedimentam e a biomassa na região anaeróbia produz CH<sub>4</sub>. As emissões de CH<sub>4</sub> também aumentam com a temperatura, consistente com aumento da velocidade dos processos bioquímicos. A produção primária é fortemente influenciada pelo tamanho do lago, latitude, insolação e disponibilidade de nutrientes (TRANVIK *et al.*, 2009).

Com respeito ao CO<sub>2</sub>, o carbono orgânico alóctone responde pela correlação ente o fluxo de CO<sub>2</sub> e DOC. Respiração e decomposição do sedimento orgânico são as principais fontes de CO<sub>2</sub> (XING *et al.*, 2005).

As concentrações dos gases podem variar entre dia e noite devido à atividade fotossintética, devido a eventos de chuva e ventos que podem desestratificar a coluna de água e aumento da vazão, que diminui o tempo de residência (ABRIL *et al.*, 2006).

Keller e Stallard (1994) encontraram uma forte correlação negativa entre as emissões de CH<sub>4</sub> e a profundidade da água, isto é, nas águas mais profundas a emissão é menor que nas águas mais rasas. Abril *et al.* (2005) encontraram fluxo ebulitivo apenas em profundidades menores que 10 m. Os fluxos de CH<sub>4</sub> na superfície do reservatório são menores em águas profundas devido à grande probabilidade de ser oxidado antes de atingir a interface ar-água. Reservatórios grandes e profundos são comumente estratificados termicamente, o que previne a mistura da água e difusão entre as águas rasas e profundas. Esta situação favorece crescimentos rápidos dos perfis de concentração de CH<sub>4</sub> com a profundidade até atingir o nível de saturação (BAMBACE *et al.*, 2007).

As bolhas são soltas do sedimento pela ação natural do empuxo, da indução de correntes de diferentes densidades por efeitos de tempestades e ação dos ventos pela transmissão de energia turbulenta para o sedimento. Mas de qualquer forma a emissão em longo prazo deve ser igual à produção de metano, a fim de respeitar princípios de balanço de massa (KELLER e STALLARD, 1994).

Os braços secundários dos reservatórios têm vazões menores do que o canal principal e por isso maiores concentrações de CH<sub>4</sub>. Concentrações de CH<sub>4</sub> e fluxos desse gás são maiores nos afluentes do que no canal principal (BAMBACE *et al.*, 2007).

As águas rasas podem produzir mais CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> por causa das temperaturas mais elevadas, maior disponibilidade de nutrientes e substratos orgânicos devido geralmente à proximidade com as entradas dos rios, maior interferência da hidrodinâmica, ausência de estabilidade na coluna de água e misturas na coluna devido aos efeitos dos ventos que podem suspender os sedimentos (ROLAND *et al.*, 2010; KELLER e STALLARD, 1994).

Esta resuspensão do sedimento em zonas litorâneas é induzida por ondas superficiais, enquanto ondas internas (FISCHER *et al.*, 1979) induzem resuspensão nos sedimentos profundos. Ambos os fenômenos têm como forçante a energia do vento transferida para a massa líquida (SAKAI *et al.*, 2002; MURASE *et al.*, 2005).

As bolhas trocam gases com a água ao seu redor durante sua ascensão, ganhando oxigênio e nitrogênio e perdendo metano, ocorrendo uma dissolução deste gás na água (DELSONTRO *et al.*, 2010). As bolhas não sofrem oxidação aeróbica pelos microrganismos durante sua ascensão, mas somente a parcela dissolvida (KELLER e STALLARD, 1994).

Keller e Stallard (1994) observaram emissões maiores quando o nível de água do lago se encontrava mais baixo. A redução do nível da água resulta em alterações na estratificação da coluna de água antes do sedimento ser exposto. Uma vez que o nível cai ao ponto que a estratificação persistente não consegue ser mantida, a coluna de água irá se misturar e o CH<sub>4</sub> aprisionado no hipólímnio anóxico será liberado (BARTLETT *et al.*, 1988).

Chanton *et al.* (1989), em estudos em águas rasas, perceberam que o simples movimento do barco é capaz de liberar bolhas de gás do sedimento. Observaram também que as proporções de metano e nitrogênio nas bolhas de gás variam conforme as estações do ano. No verão a proporção de metano é maior do que no inverno, e para o nitrogênio a relação é inversa. Durante o inverno as concentrações de nitrogênio na água alcançam valores maiores, devido à baixa temperatura e maior solubilidade do gás, enquanto no verão diminuem pela remoção pelo processo de ebulição, mais intenso durante esse período, e a lenta reincorporação pelo processo difusivo na coluna de água. Mas o aumento de concentração não implica em aumento do fluxo. Outros resultados indicaram que com a diminuição do nível de água, mesmo que em poucos centímetros, acarreta no aumento do fluxo ebulitivo de metano, o que sugere que a diminuição da pressão permite a liberação do gás.

Em alguns lagos mesotróficos a concentração de CH<sub>4</sub> é maior na superfície do que nas camadas inferiores. O que é um contraste com um lago eutrófico, no qual o sedimento é a fonte mais importante de metano na água, e as maiores concentrações são encontradas próximas ao fundo.

Casper *et al.* (2000) observaram que a emissão de CH<sub>4</sub> varia também com a pressão atmosférica, apresentando tendências de aumento de fluxo com redução da pressão. O fluxo ebulitivo é a maior porção do fluxo total e muitas vezes corresponde a até 100 % do total (CRILL *et al.*, 1988). Um histograma dos dados demonstrou que para fluxo difusivo valores entre 1-10 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> são mais frequentes enquanto o ebulitivo é mais frequente em 10-100 mg CH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (CRILL *et al.*, 1988).

A maioria dos corpos de água são supersaturados em CO<sub>2</sub>, o que significa que os sistemas são produtores de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Os processos responsáveis pela dinâmica de CO<sub>2</sub> na coluna de água incluem: respiração, fotooxidação, entradas superficiais e subterrâneas de carbonatos e bicarbonatos e produção de CO<sub>2</sub> no sedimento. Todavia, o excesso de CO<sub>2</sub> é geralmente atribuído à respiração de matéria orgânica alóctone, que excede a produtividade primária (ROLAND *et al.*, 2010).

Roland *et al.* (2010) avaliaram a pressão parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) em cinco reservatórios no cerrado brasileiro, que variou entre 291-3079 µatm (de 0,5 a 8 vezes a pressão de equilíbrio com a atmosfera). Nas áreas próximas às entradas dos rios as concentrações de CO<sub>2</sub> são maiores, decrescendo na direção da barragem. Observaram também que as variações espaciais são muito maiores que as temporais. A concentração de CO<sub>2</sub> é maior próximo a regiões de descargas de esgotos e em regiões mais rasas, e é influenciada também pelo aporte de águas do hipolimnio de reservatórios a montante, ricos em dióxido de carbono (ROLAND *et al.*, 2010).

O transporte dos gases também pode ocorrer através de algumas macrófitas aquáticas como arroz e lírios de água que transportam quantidades significativas de metano

do sedimento para a atmosfera, o que não é o caso quando as macrófitas não são enraizadas no sedimento (DEVOL *et al.*, 1990).

Em alguns reservatórios a operação do sistema pode influenciar as emissões de gases. Dependendo de como é operado, o nível da água pode descer rapidamente, expondo as margens e braços rasos a colonizações periódicas de plantas terrestres. Estas regiões apresentam metanogênese intensa, devido à decomposição da vegetação (ROSA *et al.*, 2004). Murase *et al.* (2005) concluíram que as entradas horizontais de metano dissolvido do rio e as contribuições litorâneas são importantes no epilímnio e na região da termoclina.

A morfologia do lago, a produtividade e aportes de carbono orgânico alóctone influenciam a dinâmica do metano. A clorofila-a é geralmente correlacionada com a concentração total de fósforo, o que sustenta o fato de que a produção autóctone estimula as emissões. A ebulição total no lago aumenta com a área, indicando que a área total das regiões mais rasas é de grande e até maior importância do que as diferenças entre os lagos (BASTVIKEN *et al.*, 2004b).

Para Demarty *et al.* (2009) a melhor técnica atual para estimativa das emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> é com câmara flutuante. Sugerem que torres de covariância turbulenta apresentam estimativas não realistas devido à interferência da vegetação na vizinhança. Atualmente a melhor alternativa para estimar as emissões anuais é através de campanhas em diferentes estações. Em reservatórios da região boreal no Canadá, Demarty *et al.* (2009) encontraram taxas médias de emissão anual variando entre 219 e 572 mgCO<sub>2</sub>eq m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e o CO<sub>2</sub> corresponde a mais 94% da contribuição.

A avaliação mais precisa das emissões de GEE relacionadas a reservatórios deve ser feita considerando toda a bacia, desde o ponto mais remoto da bacia até o material carregado até os oceanos, contemplando, sob uma visão holística, todos os processos dinâmicos e interações dentro da bacia. Fatores de grande importância na bacia são o uso do solo e as alterações hidrológicas provocadas pelos barramentos. No entanto, apesar da necessidade de uma abordagem espacial e temporal muito grande, que contemple toda a bacia hidrográfica, as estimativas de emissões em reservatórios, até o presente, se concentram apenas na determinação das emissões de gases na superfície da água e nas proximidades do reservatório. Sob uma visão ainda mais detalhada, é necessário realizar uma análise do ciclo de vida desde a construção do reservatório. Isto porque a construção envolve grandes quantidades de material sólido, escavações e explosões, e requer a manufatura do cimento, processo que emite grandes quantidades de CO<sub>2</sub> para atmosfera. Equipamentos e materiais são transportados por caminhões que causam emissão adicional de GEE. As emissões dependem muito do tipo e tamanho do reservatório, mas podem chegar até 7 gCO<sub>2</sub> kWh<sup>-1</sup> para barragens de gravidade (SVENSSON, 2005).

As características hidrológicas da bacia, que afetam a produção primária terrestre também influenciam as cargas de entrada dos lagos e reservatórios. Alterações do tipo e

densidade da vegetação na bacia alteram a quantidade e qualidade do carbono orgânico produzido na bacia, carbono alóctone dos reservatórios.

A degradação da matéria orgânica inundada é apenas parcialmente responsável pelas emissões de GEE na superfície do reservatório. Tanto reservatórios quanto lagos naturais são geralmente fontes de GEE para atmosfera. Muitas pesquisas se concentram no metano visto que águas rasas e turbulentas, típicas dos rios, são bem oxigenadas não permitindo a formação de metano, produto dos processos anaeróbios. Em águas paradas, especialmente quando estratificadas, a região do hipolímnio apresenta déficit de oxigênio e a metanogênese começa. O metano difunde ao longo da coluna de água ou forma bolhas que se movem para a superfície. Metano é substrato dos organismos metanotróficos e é rapidamente consumido na presença de oxigênio. Consequentemente se a profundidade for suficientemente grande, uma pequena parcela de metano atinge a superfície. Quando a metanogênese é intensa, os níveis de oxigênio dissolvido são deplecionados e a zona anaeróbica expande. A ebulição torna o metano indisponível para as bactérias, atingindo diretamente a atmosfera (SVENSSON, 2005).

No início do estágio de decomposição prevalece a dissolução e a degradação dos compostos lábeis e, dependendo das condições, em curta escala de tempo pode promover a fertilização da coluna de água e consumo de oxigênio dissolvido. Após esta fase predomina a decomposição dos componentes refratários (BIANCHINI, CUNHA-SANTINO, 2005). A concentração de metano diminui ao longo dos anos, mas segue uma tendência periódica dentro de cada ano (RICHARD *et al.*, 2005). Richard *et al.* (2005) encontrou uma alta correlação ( $r^2 = 0,92$ ) entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  no hipolímnio com dados de 13 anos do reservatório Petit Saut.

Pacca (2007) ressalta a importância da análise dos sedimentos em reservatórios, entre outros aspectos técnicos relacionados ao destino do sedimento após o desmantelamento da barragem. Segundo Pacca (2007), para a usina de Glen Canyon Dam nos EUA, as emissões decorrentes da conversão de todo o sedimento em  $\text{CO}_2$ , após a destruição do reservatório, é quase 10 vezes superior às emissões devido ao decaimento da matéria orgânica.

Medições em rios amazônicos permitiram estimativas de fluxo de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera muito maiores do que os fluxos de TOC e DIC transportados pelos rios (RICHEY *et al.*, 2002). Wallin *et al.* (2011) avaliaram a variabilidade espacial e temporal da taxa de transferência de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera de rios e córregos na região boreal na Suécia e demonstraram a importância da declividade do rio na magnitude desta taxa. Teodoru *et al.* (2009) avaliaram a concentração de  $\text{CO}_2$  na água de rios na região boreal do Canadá, encontrando relações entre a concentração e características fisiográficas da bacia, vazão e parâmetros de qualidade da água. Todos os rios se apresentam supersaturados, emitindo  $\text{CO}_2$  para a atmosfera.

### 3.3 MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÕES E FLUXOS DE GASES

Os fluxos de GEE para a atmosfera através da superfície do reservatório podem ser mensurados/estimados por meio das seguintes técnicas: (i) medição de fluxo através da interface ar-água; (ii) medição da concentração dos gases na água e aplicação de equações empíricas; (iii) baseado em teoria das covariâncias turbulentas (LAMBERT e FRÉCHETTE, 2005).

As medições diretas são realizadas por meio de funis para coleta de bolhas, instaladas abaixo da superfície da água, e de câmaras de difusão, instaladas na superfície da água, na qual são armazenados os gases emitidos.

As câmaras flutuantes (Figura 3.5) são câmaras fechadas, unidas a um flutuante, na qual os gases se acumulam e apresentam geometria variável. A estimativa da concentração dos gases é realizada coletando-se amostras da atmosfera interna. A variação das concentrações ao longo do tempo fornece uma curva acumulada, da qual se pode deduzir o fluxo. Comumente, este processo metodológico é representado por uma variação linear, cuja declividade é a estimativa da taxa de emissão no intervalo de tempo avaliado (LAMBERT e FRÉCHETTE, 2005; IHA, 2010).

É importante que as câmaras possuam extensão das paredes abaixo da linha de água para evitar que a turbulência criada pelos movimentos da câmara sobre a água, apesar de ancorada ao fundo, afete a transferência dos gases. Além disso, uma abertura para regulação da pressão é necessária, pois o aumento da pressão aumenta a solubilidade do gás, reduzindo o fluxo. Os efeitos da radiação devem ser contornados fabricando a câmara com material reflexivo, de modo a manter a temperatura interna em equilíbrio com o ambiente. Os gases são coletados em seringas e analisados por cromatografia gasosa (CG) em laboratório. Pode ser também realizada medição em tempo real com equipamento analisador de gases acoplado à câmara (LAMBERT e FRÉCHETTE, 2005; IHA, 2010).

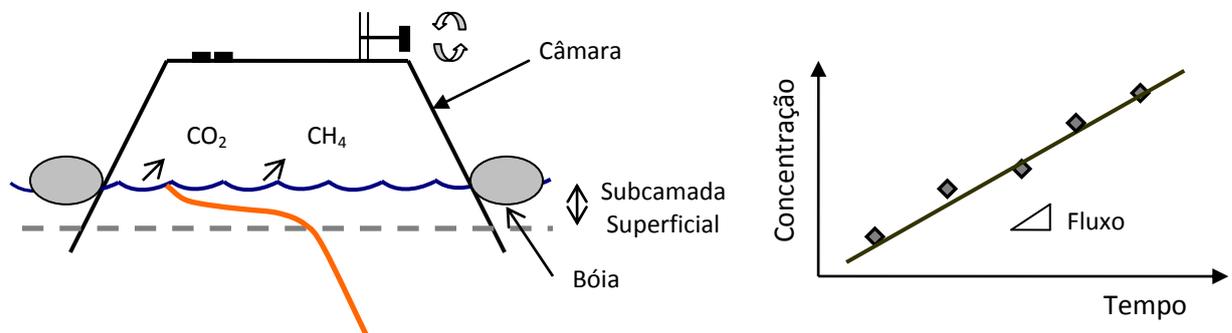
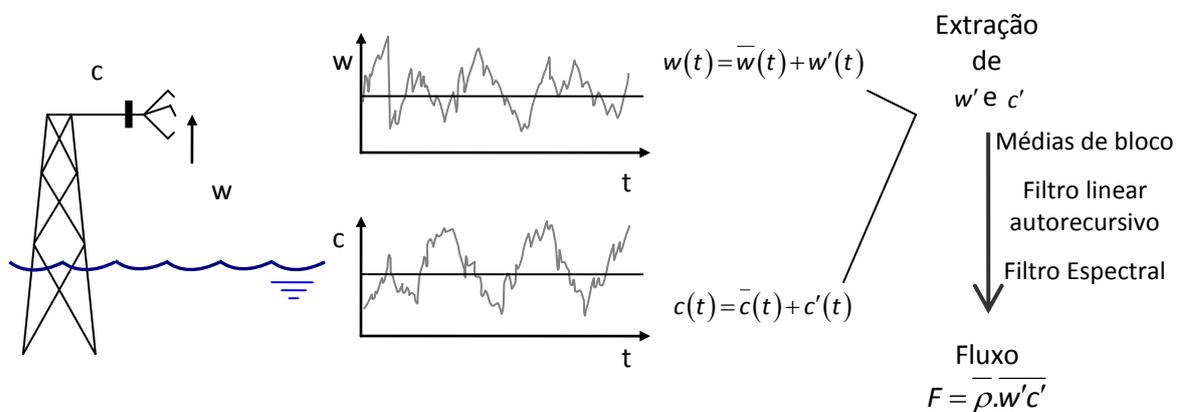


Figura 3.5 – Câmara flutuante e gráfico da concentração vs. tempo típico

Uma segunda forma de estimar os fluxos é por meio do método das correlações turbulentas, que utiliza conceitos de micrometeorologia para determinar o transporte turbulento dos gases. A coleta dos dados exige a instalação dos sensores em uma torre. A

técnica é extensivamente utilizada para medições em solo, mas, muito embora mais dispendiosa, também é utilizada para medição em superfícies aquáticas. Os parâmetros monitorados são: velocidade do vento (vetor) e as concentrações dos gases (escalar) em frequências elevadas para capturar os efeitos turbulentos.

A obtenção dos fluxos (Figura 3.6) exige tratamento matemático elaborado para extração das flutuações turbulentas como médias de bloco, filtros lineares autorecursivos e filtro espectral (que demanda uso de transformada de Fourier e transformada inversa), cuja escolha e frequência de corte não seguem um padrão definido e mais dependem da afinidade, preferência pessoal e experiência do pesquisador. Além deste grau de subjetividade na escolha do método de extração das flutuações turbulentas, é preciso tomar hipóteses de homogeneidade da turbulência e fluxos horizontais líquidos nulos. Apesar disso o método fornece bons resultados.



**Figura 3.6 – Esquema da técnica de covariâncias turbulentas**

Outra técnica para estimar os fluxos é baseada em equações semi-empíricas ou empíricas tradicionalmente expressas na forma:

$$F = k(C_W - C_0) \quad (3.1)$$

na qual,  $F$  é o fluxo,  $C_W$  é a concentração do gás na água,  $C_0$  é a concentração do gás no ar e  $k$  é um parâmetro que representa a taxa de transferência do processo. O fluxo é proporcional ao gradiente de concentração do gás na interface ar-água, que pode ser medido mais fácil e rapidamente. O processo é controlado pela transferência através das camadas limite difusivas na interface água-ar. Na fase líquida o processo é dominado pela viscosidade cinemática da água,  $\nu$ , e a difusividade molecular do gás na água,  $D$ . A transferência é dependente do número adimensional de Schmidt,  $Sc = \nu / D$ , juntamente com outros forçantes como vento e temperatura. O parâmetro  $k$  reflete a dependência do fluxo com respeito a estas variáveis.

Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens. A câmara flutuante exige a coleta de amostra de gases do interior, armazenamento em recipientes especiais e posterior

análise em laboratório. As análises podem ser feitas em campo se os equipamentos laboratoriais puderem ser transportados, o que geralmente é dispendioso e logisticamente complexo. As câmaras também podem ser acopladas com um sensor para medição contínua das concentrações (LAMBERT e FRÉCHETTE, 2005). A técnica das covariâncias turbulentas possui alto custo de instalação devido aos sensores caros e específicos. Apesar de fornecer informações em um único ponto garante a informação contínua com intervalos de tempo pequenos.

A estimativa dos fluxos baseados em equações empíricas é a mais simples e barata, porém, apresenta grande variabilidade, uma vez que nem todas as variáveis são utilizadas pelas equações (LAMBERT e FRÉCHETTE, 2005). Em especial, a variabilidade da velocidade do vento durante as medições pode produzir influência significativa sobre a velocidade de transferência calculada a partir das relações empíricas entre transferência de gás e velocidade do vento. A maioria das relações empíricas apresentadas na literatura foi desenvolvidas sem considerar este efeito, o que pode ser o responsável pelas diferenças observadas (WANNINKHOF, 1992).

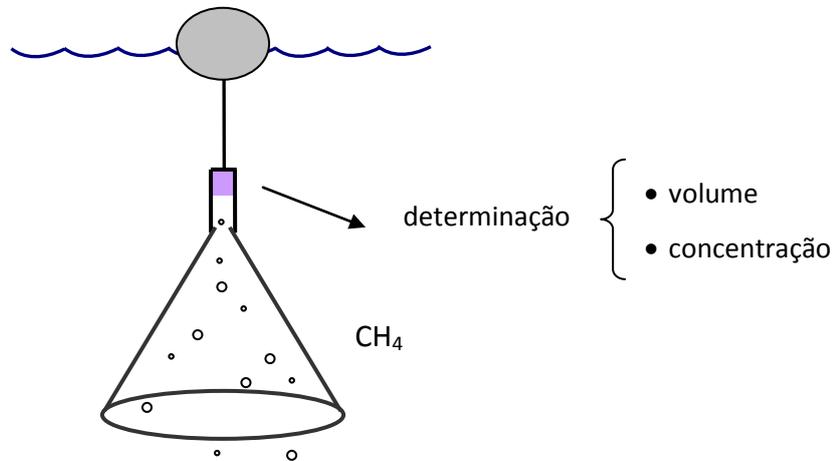
Uma questão crítica na escolha da técnica a ser utilizada é a escala de tempo de interesse, e os recursos disponíveis tanto financeiros como de estrutura física e pessoal para atender as demandas de análises. Em alguns casos, intervalos de medição semanal, mensal ou anual são suficientes, em outras situações as variações que ocorrem durante o dia são requeridas.

O fluxo ebulitivo dos gases depende da profundidade, disponibilidade de MO e ação dos ventos. O tempo de residência das bolhas pode ser de 3 a 19 dias, devido ao armazenamento no sedimento e na água, podendo ser liberadas naturalmente ou por forçantes como vento e ondas internas. Desta forma o fluxo é descontínuo, o que exige um tempo de monitoramento da ordem de dias ou semanas e repetição de amostragens para caracterizar as emissões em um dado local.

Por fim, a técnica mais comum para se mensurar o fluxo através de bolhas é o uso de funil invertido acoplado a um recipiente de coleta, ambos inicialmente cheios de água (Figura 3.7). O gás se acumula no recipiente e posteriormente a concentração, usualmente em ppmv, pode ser medida através da técnica de cromatografia gasosa. Conhecidos também o volume de gás, a pressão e a temperatura, por meio da lei dos gases ideais obtém-se a concentração, em  $\text{mg L}^{-1}$ . O fluxo é obtido em termos de massa por unidade de área e tempo, necessitando informações da área da secção transversal e tempo de monitoramento.

As câmaras difusivas também podem ser usadas para estimar o fluxo ebulitivo (RAMOS *et al.*, 2006). Mas Keller e Stallard (1994), comparando as medições das câmaras e dos funis, concluíram que os funis são mais precisos para estimar emissões de metano por ebulição. Outros gases também podem manifestar fluxo via ebulição. No entanto, o  $\text{CO}_2$  geralmente apresenta fluxo raro e desprezível via ebulição em função da alta solubilidade

(IHA, 2010). Técnicas acústicas também têm sido usadas para determinar a presença e quantificar os fluxos ebulitivos (OSTROVSKY, 2003, MCGINNIS, 2006, OSTROVSKY, 2008).



**Figura 3.7 – Funil invertido para medição do fluxo ebulitivo.**

Os fluxos de metano medidos com as câmaras são significativamente maiores que os fluxos medidos com a concentração de  $\text{CH}_4$  na superfície da água e os parâmetros de transferência ar-água. Isto porque o último considera apenas a difusão através da interface ar-água e a ebulição é o mecanismo de transporte mais importante neste caso (DEVOL *et al.*, 1990).

### 3.4 EMISSÕES DE GEE NA INTERFACE ÁGUA-AR

A latitude na qual o reservatório se localiza influencia a emissão de gases em razão das características da temperatura ambiente. O tipo de clima é importante porque determina as condições peculiares para o desenvolvimento do ecossistema com as espécies de vegetação e a densidade de biomassa. O tipo de vegetação determina a quantidade de carbono que atinge o reservatório associado ao escoamento superficial e o material submerso.

Alguns estudos sugerem que reservatórios tropicais e subtropicais emitem mais  $\text{CH}_4$ . A maioria dos estudos foi feito em lagos nas regiões boreais e lagos subtropicais são usualmente mais rasos, eutróficos, apresentam comportamento de mistura diferente e períodos de estratificação de forma que Chl-a e NPP variam drasticamente ao longo do ano e a emissão de  $\text{CH}_4$  varia temporal e espacialmente e cresce no verão (XING, 2005).

Barros *et al.* (2011), com base em um conjunto de 141 estimativas de emissões de  $\text{CO}_2$  e 89 de  $\text{CH}_4$ , demonstraram que há uma significativa correlação negativa entre as emissões e a idade do reservatório e a latitude, corroborando estas hipóteses. Observaram também correlação positiva das emissões com o aporte de carbono orgânico, substrato para os processos de respiração bacteriana e metanogênica. Com respeito as emissões de metano

constatarem correlação negativa com a profundidade, reflexo da produção de CH<sub>4</sub> no sedimento e oxidação ao longo da coluna de água.

A Tabela 3.2 apresenta algumas faixas de valores comparando emissões de metano e dióxido de carbono em reservatórios, rios e áreas inundadas, expressas na unidade de gCO<sub>2</sub>eq m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, em regiões tropicais e boreais. Os dados sugerem um papel importante da latitude, que se traduz em diferentes climas e temperaturas sobre as emissões.

**Tabela 3.2 – Faixas de emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em distintas regiões climáticas.**

		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
RESERVATÓRIOS	Boreal	38–1281	139–427
	Tropical	70–1978	62–3093
RIOS		<10	<100
ÁREAS INUNDADAS	Boreal	3–1801	neg. –693
	Tropical	255–1533	1801–4717

Fonte: Svensson (2005). Unidades em gCO<sub>2</sub>eq m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>

Tremblay *et al.* (2005) compararam emissões de CO<sub>2</sub> em lagos naturais e reservatórios com mais de 10 anos no Canadá e obtiveram variações das emissões médias de –300 a 4.400 mgCO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para lagos naturais e de 980 a 3.300 mgCO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para reservatórios. Estes resultados indicam que as taxas de emissões são equivalentes, variando entre os locais, o que sugere como fatores contribuintes para as variações os diversos fatores hidrológicos, da bacia hidrográfica e características individuais de cada lago/reservatório.

A Tabela 3.3 apresenta um conjunto de dados de fluxo difusivo e ebulitivo de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em vários reservatórios no mundo, distribuídos conforme a zona climática. Apesar da quantidade diferente de dados entre as distintas regiões, observam-se taxas de emissões maiores nas regiões tropicais. A Tabela 3.4 apresenta um conjunto de resultados obtidos principalmente em reservatórios no Brasil e no Canadá. As taxas de emissões são bastante diferentes, resultados das diferentes condições climáticas entre os dois países e mesmo nos reservatórios brasileiros, localizados em diferentes regiões climáticas também as variações são grandes.

Santos *et al.* (2005) apresentam relação de emissões médias para reservatórios em várias latitudes, cujos resultados apresentam um evidente e forte decaimento exponencial com o aumento da latitude. Observação similar pode ser realizada através dos dados da Tabela 3.2 e 3.3.

Há um pico de emissões logo após o enchimento do reservatório. Em geral, dez (10) anos são suficientes para que as emissões de reservatórios de regiões boreais sejam similares a lagos naturais na mesma região. O aumento de emissões após o enchimento está relacionado à liberação de nutrientes e decomposição do carbono lábil. A contribuição do

solo inundado é importante nos primeiros anos após o enchimento. Após este período o material alóctone pode exceder em várias vezes o total de material orgânico particulado produzido no reservatório por produtividade primária ou soil leaching (Tremblay *et al.*, 2005).

**Tabela 3.3 – Faixas de emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em reservatórios de distintas regiões climáticas.**

Zona Climática (número de amostras)		Idade média (anos)	Faixa de emissões (mgm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Média (mgm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
Fluxo difusivo				
CO <sub>2</sub>	Boreal (12)	24	653 – 2.500	1459
	Temperado (16)	44	-1195 – 2.000	525
	Tropical (21)	13	-142 – 13.737	5467
CH <sub>4</sub>	Boreal (7)	29	3,5 – 22,8	10,8
	Temperado (13)	49	1,3 – 15,0	6,7
	Tropical (22)	16	5,7 – 800	83
Fluxo ebulitivo				
CO <sub>2</sub>	Boreal (2)	10	1,0	1,0
	Temperado (1)	70	1,0	
	Tropical (16)	14	0,02 – 26	2,5
CH <sub>4</sub>	Boreal (5)	20	0,04 – 184,2	46,4
	Temperado (1)	70	15	
	Tropical (21)	15	0 – 800	85,6

Fonte: IRN (2006)

**Tabela 3.4 – Faixas de emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em distintos reservatórios.**

Ecossistema	Taxa de emissão		Autor
	CO <sub>2</sub> (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	
Planície de inundação amazônica		110	Devol <i>et al.</i> (1988)
Plantações de arroz na Índia		312	Husin <i>et al.</i> (1995)
Reservatório Curuá-Uma (Brasil)	0,51 (ebulição) 134,3 (difusão)	21,3 (ebulição) 1,27 (difusão)	Rosa <i>et al.</i> (1997)
Reservatório Samuel (Brasil)		84,17 (ebulição)	Rosa <i>et al.</i> (1997)
Reservatório Balbina (Brasil)		60,12 (ebulição)	Rosa <i>et al.</i> (1997)
Reservatório Tucuruí (Brasil)		14,57 (ebulição)	Rosa <i>et al.</i> (1997)
Reservatórios no Canadá	500 – 1000	5 – 10	Duchemin <i>et al.</i> (1995)
Reservatório Gouin (Canadá)	1165 (±685)	4,5 (±2,5)	Duchemin <i>et al.</i> (1999)
Lago Gouin (Canadá)	1165 (±950)	9,4 (±3,6)	Duchemin <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Manic 5 (Canadá)	1170 (±470)	15 (±10)	Duchemin <i>et al.</i> (1999)
Lago Manic 5 (Canadá)	10105 (±405)	2,2 (±2,3)	Duchemin <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Serra da Mesa (Brasil)	3891	22	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Itaipu (Brasil)	170	10,7	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Barra Bonita (Brasil)	2654	84,24	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Miranda (Brasil)	4388	154	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Xingo (Brasil)	6048	38	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Segredo (Brasil)	2695	9,1	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Três Marias (Brasil)	1138	196	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Samuel (Brasil)	6719	104	Rosa <i>et al.</i> (1999)
Reservatório Tucuruí (Brasil)	8475	112	Rosa <i>et al.</i> (1999)

Fonte: Rosa e Santos (2000)

### 3.5 EMISSÕES DE GEE EM RIOS

A quantificação e o entendimento dos processos de emissão em rios a montante e a jusante de um reservatório são de significativa importância. Entretanto, o estudo da emissão de GEE em rios ainda é um campo pouco explorado, sendo escassos os trabalhos publicados a esse respeito. Adicionalmente, existe uma preocupação maior com as condições de emissão em rios a jusante do reservatório. Dessa forma, ainda há uma grande necessidade de medições para um maior entendimento dos processos envolvidos (IHA, 2009).

A diferença entre emissões de gases em rios e reservatórios é o fluxo rápido associado às condições turbulentas do escoamento nos rios, o que aumenta a transferência dos gases na superfície ar-água (FARRER, 2007). Guérin *et al.* (2006) observaram elevados fluxos de GEE em rios a jusante de três grandes reservatórios em regiões tropicais (Balbina e Samuel no Brasil e Petit Saut na Guiana Francesa). Os rios apresentaram apenas transporte difusivo de CO<sub>2</sub>, mas transporte difusivo e ebulitivo de CH<sub>4</sub>.

A Tabela 3.5 apresenta valores médios comparativos entre as emissões nos rios e os respectivos reservatórios a montante, mostrando taxas de emissões por unidade de área mais intensa nos rios. Estas emissões podem corresponder até 33% das emissões de CH<sub>4</sub> e 25 % das emissões de CO<sub>2</sub> (GUÉRIN *et al.*, 2006). Guérin *et al.* (2007) e Abril *et al.* (2005) observaram um o decaimento na média das concentrações e emissões de CH<sub>4</sub> conforme se aumenta a distância para jusante em relação à barragem. Apesar da taxa de emissões de GEE por unidade de área nos rios ser elevada, usualmente as emissões nas superfícies dos reservatórios são maiores devido a sua maior área superficial como, por exemplo, é o caso do reservatório Tucuruí no Brasil (ROSA *et al.*, 2004).

**Tabela 3.5 – Emissões em 3 reservatórios tropicais e respectivos rios a jusante.**

	CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
Reservatório	254 ± 392	3 ± 2
Rio a jusante	859 ± 400	60 ± 38

Fonte: Adaptado de Guérin *et al.* (2006)

Do ponto de vista das medições, as técnicas convencionais de medição de emissões podem ser difíceis devido à velocidade do escoamento e acarretar em erros. Desta forma recomenda-se o cálculo do fluxo por diferença de concentração entre duas posições subjacentes. Além disso, o monitoramento deve ser realizado ao longo do curso do rio até uma posição na qual as concentrações observadas atijam níveis anteriores à intervenção (IHA, 2009).

Guérin *et al.* (2007) observaram um papel importante na mitigação das emissões de GEE para a atmosfera. A grande oxigenação no rio Sinnamary (jusante da barragem Petit Saut na Guiana Francesa) garantiu uma oxidação aeróbica do metano em torno de 40 %, enquanto 50 % escapam para a atmosfera.

Mais recentemente, Rasera (2010) avaliou fluxos de CO<sub>2</sub> em dois rios e um pequeno lago na bacia amazônica utilizando uma câmara flutuante (A=0,125 m<sup>2</sup>, V=10,6 L) com medições durante o dia e a noite e encontrou valores variando entre -86 e 640 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> nestes ambientes.

### 3.6 EMISSÕES DE GEE EM TURBINAS E VERTEDOUROS

Além das emissões do CH<sub>4</sub> via ebulição e difusão uma grande parcela do gás é emitida após a passagem da água pelas turbinas e vertedouro. Esta questão foi apresentada por Fearnside (2004) e demonstrada por Abril *et al.* (2005). A liberação de CH<sub>4</sub> por degasificação ao passar pelas turbinas é consequência da rápida despressurização da água (ABRIL *et al.*, 2005). Estes fluxos e os fluxos difusivos nos rios a jusante são contribuições significativas das emissões em reservatórios tropicais (ABRIL *et al.*, 2005; GUÉRIN *et al.*, 2006; KEMENES *et al.*, 2007).

O CH<sub>4</sub> dissolvido na água liberada através das turbinas devido à despressurização não possui oportunidade de ser oxidado e é liberado em grande parte neste momento e ao longo do rio a jusante. Esta situação contrasta com os processos no reservatório, no qual grande parte do metano produzido no hipolímnio é oxidado por bactérias metanotróficas antes de atingir a superfície e ser liberado para a atmosfera (KEMENES *et al.*, 2007)

A emissão de CH<sub>4</sub>, nestas condições, é proporcional à vazão turbinada ou também à produção de energia. Com o aumento da vazão turbinada diminui o volume vertido, liberando desta forma um volume maior da água de maiores profundidades e consequentemente maiores concentrações de metano do que as águas mais superficiais de menores concentrações do gás (ROSA e SANTOS, 2000).

Kemenes *et al.* (2007) observaram no reservatório tropical de Balbina (Brasil) que as emissões de CH<sub>4</sub> variam muito ao longo do ano e encontraram uma relação entre as emissões e as estações secas e úmidas. Nas estações secas o reservatório apresenta-se estratificado e nesta condição a concentração de metano na entrada da turbina é maior que no período úmido, quando a estratificação térmica é fraca e a concentração de metano hipolimnético é bem inferior. Segundo os autores, 53 % do metano que passou através da turbina foi liberado logo a jusante por ebulição. Do restante, 15 % foram liberados para a atmosfera por difusão ao longo do rio e 85 % sofreram oxidação biológica. Além disso, as emissões a jusante corresponderam a 55 % das emissões totais da hidrelétrica. Kemenes *et al.* (2007) também observaram um decaimento aproximadamente exponencial da concentração do CH<sub>4</sub> e do fluxo difusivo ao longo do rio.

Das emissões a jusante do reservatório Balbina (Amazônia-Brasil), 51 % foram por desgaseificação logo após a passagem das águas pela turbina, no entanto as emissões na superfície do reservatório correspondem a 97 % do total (KEMENES *et al.*, 2011).

Abril *et al.* (2005), em um dos estudos mais completos sobre emissões de GEE em reservatórios, quantificaram as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no reservatório hidrelétrico de Petit

Saut (Guiana Francesa) e no rio a jusante durante 10 anos. Os autores constataram que as emissões através da água liberada pelas turbinas são importantes, correspondendo a 70 % para o CH<sub>4</sub> e 7 % para o CO<sub>2</sub> do total emitido pelo sistema.

Kemenes *et al.* (2011) determinaram as emissões de CO<sub>2</sub> da hidrelétrica de Balbina (Amazônia-Brasil) a partir de emissões da superfície do reservatório, descarga de gás através das turbinas, desgaseificação na saída da turbina e emissões difusivas no canal do rio a jusante da barragem. A concentração média medida anteriormente e após as turbinas foi de 378 e 215 µM, respectivamente. A descarga diária de CO<sub>2</sub> nas turbinas foi calculada multiplicando a diferença entre as concentrações a montante e a jusante pela descarga diária de água através das turbinas. A taxa média de desgaseificação foi de 100 MgC d<sup>-1</sup>. Essa taxa variou ao longo do ano, com a ocorrência de valores mais baixos no período chuvoso (dezembro – maio). Níveis mais altos ocorreram ao final da estação mais seca (junho a dezembro). A descarga total anual de CO<sub>2</sub> na entrada da turbina foi estimada em 78 GgC ano<sup>-1</sup>, enquanto a desgaseificação na saída da turbina foi de 41 GgC ano<sup>-1</sup>, o que representa 53 % do fluxo total nas turbinas.

Aufdenkampe *et al.* (2011) salientam a importância dos rios no balanço de carbono. Os rios recebem, transportam e processam o carbono produzido no ecossistema terrestre da bacia hidrográfica.

### 3.7 VARIABILIDADE DAS EMISSÕES

Um dos desafios associados à quantificação de parâmetros de qualidade da água em reservatório está ligado às alterações físicas, químicas e biológicas que variam consideravelmente tanto no espaço como no tempo. As distintas regiões dos reservatórios apresentam características hidrodinâmicas e bioquímicas peculiares, que são responsáveis pela heterogeneidade dos processos e emissões de GEE. A cobertura do solo imediatamente antes da inundação também é responsável por este efeito, assim como a distinção entre zonas afastadas/próximas aos afluentes, zonas de baixa circulação e elevado tempo de retenção hidráulico.

A estimativa precisa das emissões de GEE de um reservatório e as variações sazonais de todo o sistema devem ser analisados. Isto inclui os afluentes, a superfície do lago e as emissões por degaseificação a jusante. As variações sazonais podem ser superiores às variações interanuais devido ao efeito da estratificação térmica, hidrodinâmica, profundidade, operação hidráulica, descarga de sedimentos, afluência de matéria orgânica, entre outros.

Desta forma, uma abordagem metodológica para uma análise precisa dos processos e emissões requer amostragens distribuídas sobre a superfície do reservatório, contemplando locais de amostragem que representem as distintas partes do reservatório e sua importância para avaliação dos processos físicos, químicos e biológicos. De maneira

objetiva, devem ser escolhidos diferentes pontos de amostragem que permitam analisar (IHA, 2010):

- variações em um eixo longitudinal desde as entradas, com a finalidade de avaliar a dinâmica da matéria orgânica trazida pelos afluentes;
- variações em eixo latitudinal, para compreender a influência da profundidade;
- variações verticais, especialmente em ambientes estratificados, com medições no epilímnio e hipolímnio;
- variações entre áreas litorâneas vegetadas e não vegetadas, regiões de zonas mortas e com alto tempo de retenção hidráulico;
- pontos próximos à barragem e estruturas hidráulicas importantes, para identificar influências como antes e após as turbinas.

No caso de pontos a jusante, o número de pontos e a distância de medição no rio devem considerar o comprimento do trecho afetado pela barragem, até que as concentrações dos gases na água atinjam um equilíbrio.

O número de pontos de monitoramento depende do compromisso entre recursos financeiros, recursos humanos, heterogeneidade espacial do sistema, qualidade da resolução desejada e dos objetivos.

A frequência de amostragem está intimamente ligada com as escalas de tempo dos fenômenos e com a intensidade que estes ocorrem. O estado da arte sugere principalmente duas fontes de variabilidade temporal:

- período inicial da criação do reservatório: geralmente nessa fase o alagamento de carbono disponível é consumido de forma relativamente rápida aumentando significativamente a produção e emissão de GEE;
- fatores climáticos: temperatura, regime de ventos, carga de nutrientes alteram a emissão de GEE.

A quantidade e localização dos pontos de amostragem traduzem as heterogeneidades dos fluxos, enquanto a frequência de medição traduz a variabilidade intra-anual e interanual. Poucos estudos abordam o tema frequência de medição.

A maioria das estimativas, de emissões médias anuais de reservatórios, encontradas na literatura foi baseada em dados a partir de poucas campanhas de monitoramento, cuja quantidade é limitada sob o aspecto logístico e de custos. No entanto, a precisão da informação não pode ser tão sacrificada em função destes condicionantes. A frequência de medições deve ser suficiente para capturar a sazonalidade dos forçantes como vazão afluente, carga orgânica, temperatura, vento, etc. O tempo de retenção hidráulico médio do reservatório e suas condições de operação são importantes neste aspecto, pois influenciam a resposta do sistema aos forçantes. Quanto menor o tempo de retenção hidráulico e mais irregular a operação hidráulica do reservatório, maior o número de campanhas necessárias.

Segundo o IHA (2010) quanto maior o número de campanhas maior a confiança na estimativa das emissões médias anuais.

As emissões de GEE em reservatórios apresentam variabilidade interanual, sazonal e nictemeral, muito embora não claramente explicitado na literatura aqui indicada. A variação interanual decorre da estabilização do reservatório desde as condições iniciais de material orgânico inundado. As variações sazonais decorrem de diferenças das condições meteorológicas e hidrológicas ao longo do ano, efeito de estratificação térmica, operação e fluxo de material orgânico para o reservatório. Dinâmicas de curto prazo podem também ser importantes na dinâmica das emissões de GEE como processos de estratificação diurna, de forma que pelo menos uma medição ao longo do dia e da noite deve ser realizada (UNFCCC, 2007).

Considerando estas questões deve-se ter parcimônia na escolha do número de campanhas. Dependendo da idade do reservatório, da complexidade do sistema e dos recursos financeiros e humanos disponíveis a frequência de análise pode ser ajustada a estas limitações. Todavia, recomenda-se que pelo menos 4 campanhas sejam feitas no ano, a fim de cobrir as diferentes características de vazão e temperatura ao longo do ano, em especial em regiões de marcante sazonalidade.

No que concerne às estimativas de fluxo de GEE e sua integração com os aspectos de qualidade da água, campanhas mensais são necessárias a fim de melhorar a qualidade das medições. Outra recomendação é estabelecer um conjunto menor de estações para serem avaliadas com maior frequência ou se possível de maneira contínua. A quantidade de pontos de amostragem pode ser estimada estatisticamente através de dados obtidos em uma amostragem preliminar. Normalmente, o resultado dessas análises é inviável tanto economicamente como tecnicamente. No entanto, existem alternativas que podem auxiliar na escolha do número de pontos e da quantidade de campanhas.

Nessa linha de pesquisa existem apenas dois estudos: (i) Prairie (2009) apud IHA (2010)<sup>1</sup> estudou a relação entre a cobertura espacial e o nível de precisão desejado, (ii) UNFCCC (2007) que estudou a relação cobertura temporal e o nível de precisão. Os resultados de Prairie (2009) apud IHA (2010)<sup>1</sup> e UNFCCC (2007) indicam que em média 20 pontos de amostragem proporcionam um erro de relativo de aproximadamente 10 %.

### **3.8 CONCLUSÕES RELEVANTES DA REVISÃO DA LITERATURA**

Estudos sobre a dinâmica de carbono em ecossistemas aquáticos modificados pela construção de reservatórios se tornaram mais frequentes nos últimos anos, em virtude, principalmente, dos crescentes questionamentos sobre a contribuição da geração de energia hidrelétrica na emissão de gases de efeito estufa. O conhecimento dos processos

---

<sup>1</sup> IHA (International Hydropower Association). GHG Measurement Guidelines for Freshwater Reservoirs. 2010.

relacionados às emissões de GEE em reservatórios e lagos precede o entendimento da influência das variáveis físicas, químicas e biológicas nos processos e das limitações das técnicas de amostragem. Uma vez consubstanciado o domínio sobre as relações de causa-efeito a estratégia de monitoramento e a abordagem da modelagem podem ser adequadas aos objetivos.

### **3.8.1 Importância da Qualidade da Água**

A qualidade da água exerce um papel determinante nas emissões de CO<sub>2</sub> uma vez que sua produção e consumo estão intrinsecamente relacionados com aspectos de quantidade e qualidade da matéria orgânica e fotossíntese. De forma contundente, deve-se compreender o ciclo do carbono no reservatório. Esta dependência é confirmada pela correlação obtida entre as emissões de CO<sub>2</sub> e a concentração de DOC. Desta forma, torna-se importante conhecer as vias e a dinâmica das reações das formas de carbono e nutrientes na massa líquida. E além de todas as reações no reservatório, deve-se ter o controle das mesmas formas químicas nas entradas e saídas do reservatório. O domínio destas variáveis, como fundamento conceitual para modelagem ou definição de elementos para o processo de tomada de decisão, deve-se pautar em uma frequência mínima de amostragem dos parâmetros e/ou variáveis mais importantes, função do tempo de residência no reservatório e a sazonalidade das vazões. Um reservatório com elevado tempo de residência apresenta de forma geral menor sensibilidade às variações das entradas e saídas e a sazonalidade é o forçante para estas variações.

### **3.8.2 Importância da Temperatura**

A temperatura, indiscutivelmente, é um dos elementos mais importantes na hidrodinâmica e na qualidade da água de reservatórios pois exerce um papel importante na estratificação térmica, altera a velocidade das reações químicas e biológicas e as propriedades físicas das substâncias. Considerando o aspecto bioquímico, quanto maior a temperatura maior a velocidade das reações e maior a emissão de GEE. Este efeito pode ser verificado em medições de longo prazo, comparando diferentes estações do ano e comparando reservatórios localizados em regiões climatologicamente distintas.

No tocante a questões de ordem física, a temperatura, ou melhor, a estratificação térmica não determina o total de emissões, mas determina a taxa instantânea de emissão. Uma vez que a estratificação térmica determina a propagação da turbulência induzida pelo vento, por conseguinte, é fator determinante no transporte vertical de solutos, inclusive os gases. Desta forma, aliado ao vento que controla a taxa de transferência dos gases na superfície, a estratificação térmica e o vento em conjunto definem o transporte vertical dos gases, justificando, portanto, a variabilidade temporal do fluxo, se o fluxo é maior durante o dia ou à noite. Usualmente, as medições de emissões são feitas no período diurno e não necessariamente estes dados são representativos das emissões médias diárias. Cabe aqui u

importante destaque para as consequências deste fato, cujo surge argumento também é uma resposta à proposta de um modelo unidimensional.

### 3.8.3 Importância do Sedimento

Os sedimentos possuem grande contribuição das emissões totais dos GEE, em especial o  $\text{CH}_4$  que é liberado do sedimento tanto na forma dissolvida que ascende por difusão quanto na forma de bolhas. Uma vez que os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  são produtos da degradação biológica, sua produção depende da temperatura e seu transporte na forma dissolvida depende do regime de turbulência na massa líquida.

Usualmente, costuma-se medir os fluxos de  $\text{CH}_4$  na superfície da lâmina de água devido à praticidade e não na região do fundo, onde está a maior produção. Consequentemente, mede-se o fluxo líquido resultante de todos os processos que ocorrem na água e no sedimento. Todavia, as emissões podem ser ebulitivas e difusivas. O  $\text{CO}_2$  é emitido predominantemente por difusão enquanto o  $\text{CH}_4$  é emitido majoritariamente via ebulição. Isto posto, as emissões de  $\text{CH}_4$  ficam condicionadas à posição na qual foi colocado o funil.

Deste ponto de vista é interessante alocar funis em várias regiões distintas do reservatório a fim de capturar o efeito da variabilidade espacial, uma vez que a composição do sedimento pode mudar de uma região para outra. As razões estão ligadas às distintas zonas de deposição, ressuspensão e da condição do material originalmente submerso no momento do enchimento do reservatório. Além disso, as emissões variam com a localização e a profundidade em zonas de entrada e as conhecidas por zonas mortas.

Cabe destacar um outro fator crítico na análise das emissões de  $\text{CH}_4$ . A emissão por ebulição não é contínua, mas ocorre de forma irregular e intermitente, e que depende da porosidade do sedimento, da taxa de produção do gás, da pressão hidrostática (ou da profundidade) e do cisalhamento no fundo. Este último item pode ser bastante variável, especialmente em regiões mais rasas.

É comum observar a indução da liberação de bolhas sob ventos de maior intensidade e em regiões de águas rasas na qual o deslocamento das partículas de fluido induzidas pela onda atingem o fundo. Assim, as medições estão condicionadas à frequência de ocorrência destes eventos requerendo um período de medição mais dilatado, usualmente um dia, a fim de contemplar de forma mais criteriosa as variabilidades em um fluxo médio.

O questionamento é se um dia é um período suficiente para tornar a medida representativa. Adicionalmente, o fato do gás estar aprisionado em um recipiente para sua posterior análise e cálculo do fluxo, produzem erros conceituais de amostragem similares aos abordados no Capítulo 4 para as câmaras de difusão. Outra questão importante é que o posicionamento dos funis é realizado por barcos e seu próprio movimento e as correntes provocadas pelos motores podem induzir a liberação de bolhas. Esta liberação acidental e

não intencional pode reduzir a liberação total de CH<sub>4</sub> após o início da coleta ou induzir a liberação acima do natural, agregando às medições um fator imprevisível e difícil de corrigir.

#### **3.8.4 A escolha do modelo**

A hidrodinâmica é um dos fatores mais importantes para as questões de qualidade da água em reservatórios, influenciando a sua variabilidade espacial e temporal. Adicionalmente, a combinação dos forçantes meteorológicos, da hidrologia e da morfologia do lago, evidenciam ainda mais o esforço para o entendimento de todos os processos. Consequentemente, as emissões de GEE estão também diretamente relacionados ao papel da hidrodinâmica e à dinâmica das alterações físicos, químicos e biológicos na massa líquida.

Resta saber qual tipo de modelo é mais adequado ao caso em estudo e os objetivos de análise. O modelo mais simples que pressupõe o reservatório se comportando como um reator em mistura completa, denominado informalmente de “0-D”, seria adequado apenas para análises em escala anual, pois não contempla o efeito da estratificação, que é sazonal. Os modelos unidimensionais na vertical (1-D) contemplam a sazonalidade da estratificação térmica. Os modelos bidimensionais (2-D) podem ser de dois tipos: integrado na vertical ou na horizontal. Para reservatórios o mais interessante é a integração na horizontal. Portanto, tais modelos capturam o efeito da variabilidade na vertical e o efeito da morfologia na componente horizontal da velocidade. E por fim os modelos tridimensionais (3-D) são os mais completos e complexos e permitem modelar todo o processo hidrodinâmico, capturando as variações verticais e as zonas de circulação.

A escolha do modelo deve considerar tanto as necessidades ou interesses de estudo quanto às vantagens e desvantagens de cada um. Quanto mais complexo o modelo maior o número de variáveis, dificuldade de calibração e tempo de processamento.

#### **3.8.5 Câmaras de Difusão**

Os métodos e abordagens de investigação de emissões de GEE em reservatórios são abordados por IHA (2010). Infelizmente as emissões ocorrem tanto nas superfícies dos reservatórios quanto nas águas liberadas pelas turbinas, vertedouros e descarregadores de fundo. Estas informações necessitam de dados distribuídos espacialmente e temporalmente a fim de capturar toda sua variabilidade, o que dificulta e encarece o monitoramento. Somado a este fato há diferentes técnicas de medição, as quais possuem vantagens e desvantagens específicas e podem fornecer resultados distintos. Este fato implica na necessidade de maior investigação científica sobre estas técnicas e níveis de erros relacionados e as frequências e distribuição espacial mínimas necessárias para uma estimativa representativa das emissões.

### 3.9 RESUMO DO CAPÍTULO

Emissões de gases de efeito estufa foram mensuradas em diversos reservatórios, especialmente na América do Norte e no Brasil. Apesar de haver divergências técnicas e analíticas há várias questões científicas em comum:

- Os reservatórios podem produzir  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Os gases são liberados por meio de difusão através da superfície da água e em bolhas que ascendem do fundo do reservatório. Também pode haver emissões significativas a partir da desgaseificação de água liberada pelas turbinas e vertedouros. Quando a água abaixo da superfície do reservatório é descarregada, ocorre uma grande diminuição da pressão e diminui a capacidade de manter o gás dissolvido;
- Reservatórios tropicais emitem mais  $\text{CH}_4$ , enquanto naqueles que se encontram em regiões boreais o fluxo difusivo de  $\text{CO}_2$  é o GEE de principal interesse;
- Os gases são formados pela decomposição de carbono orgânico particulado e dissolvido. As principais fontes desse carbono são o solo e a vegetação inundados e a matéria orgânica carregada pela bacia hidrográfica (de origem natural, de solos cultivados ou esgoto das cidades), o plâncton e plantas aquáticas que crescem e morrem no reservatório, e a vegetação que cresce temporariamente nas áreas expostas quando o nível da água está baixo. Os reservatórios também podem absorver  $\text{CO}_2$  da atmosfera através da fotossíntese;
- As emissões de  $\text{CH}_4$  ocorrem por processos anaeróbios na camada inferior dos reservatórios, em especial na região tropical, na qual os reservatórios apresentam baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Parte do metano pode ser oxidado nas regiões aeróbias da coluna de água. Mas as regiões rasas favorecem a formação de bolhas e ascensão rápida tornando o metano pouco disponível para a oxidação biológica;
- As emissões por unidade de área inundada são em geral maiores nos reservatórios tropicais do que naqueles em zonas boreais;
- Há um pulso inicial elevado de emissões nos primeiros anos após o enchimento do reservatório devido à grande quantidade de carbono na biomassa e solo inundado. As emissões geralmente parecem diminuir com o passar dos anos a uma taxa que varia entre reservatórios individuais e condições climáticas;
- Os níveis de emissão variam amplamente entre reservatórios dependendo de fatores como a área, forma e profundidade, clima, tipo de ecossistemas alagados, qualidade da água, operação e aspectos das estruturas hidráulicas e características de ocupação da bacia;
- Emissões na superfície variam muito entre diferentes partes do mesmo reservatório (principalmente devido a mudanças de profundidade, exposição ao sol e vento e

crescimento de plantas aquáticas), e de ano para ano, estação a estação, e entre a noite e o dia. Estas variações tornam difícil realizar medições representativas de todo o reservatório a partir de um conjunto geralmente limitado de amostras medidas em pontos específicos no reservatório durante os períodos de tempo específicos. A comparação das medições é também prejudicada pelos resultados obtidos através de diferentes equipamentos e técnicas de medição, criando divergências;

- O cálculo do impacto dos reservatórios deve ser baseado em emissões líquidas de GEE, o que requer avaliar todas as emissões brutas com a construção do reservatório e aquelas sem a sua presença. Tal análise deve ser feita na escala da bacia hidrográfica, aliada a análise de ciclo de vida;
- É necessário aumentar a quantidade de pesquisas em emissões de GEE de reservatórios tomando em consideração o nível de incerteza;
- Apesar de alguns estudos indicarem taxas de emissões maiores de hidrelétricas em relação a termoelétricas é necessário avaliar caso a caso;
- Há necessidade de determinação de um método padrão e maiores conhecimentos teóricos e aspectos dos processos de emissões.
- As medições de campo e estimativas são necessárias apesar de fornecerem apenas uma visão parcial do problema e requererem campanhas extensivas;
- Estudos futuros deveriam incluir um estudo completo do ciclo de vida e avaliação das emissões pré-construção para estimar as emissões naturais e antropogênicas na bacia identificada;
- Os funis e câmaras de difusão devem ser usados em paralelo com outras técnicas de amostragem;
- As emissões da passagem das águas através da turbina e outros dispositivos de descarga de água devem ser consideradas.

Demarty e Bastien (2011) demonstram a preocupação com questões críticas nos métodos e estratégias de medição de emissões de GEE. A Tabela 3.6 resume estes questionamentos.

Uma questão que gera reflexão é que as emissões de CO<sub>2</sub> representam, necessariamente, contribuições líquidas de GEE se for considerado que a origem do carbono orgânico é a fotossíntese, i.e., o CO<sub>2</sub> atmosférico é convertido em carbono orgânico e subsequentemente degradado para as formas de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Como o CH<sub>4</sub> apresenta maior potencial de aquecimento global do que o CO<sub>2</sub> (aproximadamente 25 vezes o do CO<sub>2</sub>) se 4 % da carga de carbono afluyente ao reservatório for emitida na forma de CH<sub>4</sub> ao invés de CO<sub>2</sub>, então o impacto de aquecimento global do reservatório dobra (SHERMAN *et al.*, 2012).

**Tabela 3.6 – Questões críticas nos métodos de medição de emissões de GEE.**

Fator	Questão
Variabilidade sazonal	Qual a frequência de medições necessária?
Heterogeneidade espacial	Quantos pontos devem ser amostrados?
Emissões difusivas	<i>Medições diretas:</i> Qual o tipo da câmara utilizado? Qual foi o tempo de medição? <i>Medições indiretas:</i> Como as concentrações de GEE foram medidas e qual o tipo de equação paramétrica foi utilizada?
Concentração de GEE na coluna de água	As amostras foram analisadas <i>in situ</i> ou <i>ex situ</i> ? Qual o tipo de instrumentação? Onde foram coletadas as amostras, no epilímnio, hipolímnio ou em toda a coluna de água?
Emissões ebulitivas	Qual o tipo de funil utilizado? Qual foi o intervalo entre as coletas? Quanto tempo o funil foi mantido no local de amostragem?
Degasificação	Concentrações a montante e a jusante foram medidas? Quando e onde foram obtidas? Qual a profundidade e a distância da tomada de água?
Emissões a jusante	Emissões por degasificação, difusão e ebulição foram consideradas?

Fonte: Demarty e Bastien (2011).

# CAPÍTULO 4

## DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE CRÍTICA DE CÂMARAS FLUTUANTES

*“As câmaras não são simples baldes virados para baixo.”  
(Informação verbal)<sup>1</sup>*

*“There are several reasons why FCs may overestimating true fluxes.”  
Vachon et al. (2010)*

*“... the transport of several important tracers — including CO<sub>2</sub>, methane, and oxygen — is much slower, since it is controlled by the transport of the gas from the air-water interface across the aqueous mass boundary layer.”  
Jähne e Haußecker (1998)*

*“There is not a standard chamber design.”  
Teodoru (2010)*

*“Não devemos permitir que os métodos de análise sejam fossilizados. Precisamos continuar a desenvolver novos métodos.”  
(Informação verbal)<sup>2</sup>*

As câmaras para medição de emissões de gases em interfaces líquido-gás são referidas como câmaras flutuantes. Na literatura são também apresentadas como câmaras de difusão ou *floating chamber, diffusion chamber, static chamber, static floating chamber, floating dome*. Neste capítulo a ênfase é dada para o desenvolvimento da câmara flutuante utilizada nesta pesquisa e a análise de erros associados a sua utilização.

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DAS CÂMARAS FLUTUANTES

As emissões de gases na interface água-ar são usualmente estimadas por meio de 3 métodos (LAMBERT e FRECHETTE, 2005): (i) câmaras flutuantes, monitorando a mudança de concentração em seu interior ao longo do tempo; (ii) técnica das covariâncias turbulentas, com base na medida de flutuações turbulentas de velocidade na vertical e das concentrações em elevada resolução temporal; (iii) equações paramétricas do modelo de difusão baseadas na concentração do gás na água e no ar. Embora cada técnica possua vantagens e desvantagens específicas, podem ser consideradas, de fato, complementares em função de suas diferentes características de desempenho em termos de resolução temporal, espacial e custo. Uma análise detalhada das limitações, das vantagens e

---

<sup>1</sup> Frase de Tobias Bernward Bleninger, proferida em reunião informal na Universidade Federal do Paraná - UFPR em Curitiba - PR em maio de 2012.

<sup>2</sup> Frase de Bodan Matvienko, proferida em reunião do projeto BALCAR no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - Cepel no Rio de Janeiro – RJ em dezembro de 2012.

desvantagens e a comparação entre as técnicas, é apresentada por Lambert e Frechette (2005), sem, no entanto, produzir uma análise de erros da utilização de forma mais objetiva.

O método mais popular, simples e relativamente barato para medir o fluxo difusivo de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na interface água-ar é o da câmara flutuante. Esta técnica apresenta custo de desenvolvimento muito acessível, baixo consumo de energia, simplicidade de operação e flexibilidade para medições pontuais em um curto período de tempo. Estas vantagens garantem maior mobilidade de medições favorecendo a maior cobertura espacial (DUCHEMIN *et al.*, 1999; RASERA, 2010). Desta forma, são amplamente utilizadas em áreas de acesso remoto e logisticamente complicadas (KUTZBACH *et al.*, 2007). A mobilidade garante vantagem em ambientes heterogêneos como lagos naturais e reservatórios, com variabilidade de profundidade, presença de árvores e ecossistemas característicos, consequentes da biomassa inundada. No entanto, o tempo de amostragem e a preparação da câmara limitam o número de pontos de monitoramento e reduzem a capacidade de determinar os gradientes espaciais dos fluxos e quantificar as respostas aos forçantes meteorológicos (SHERMAN *et al.*, 2012).

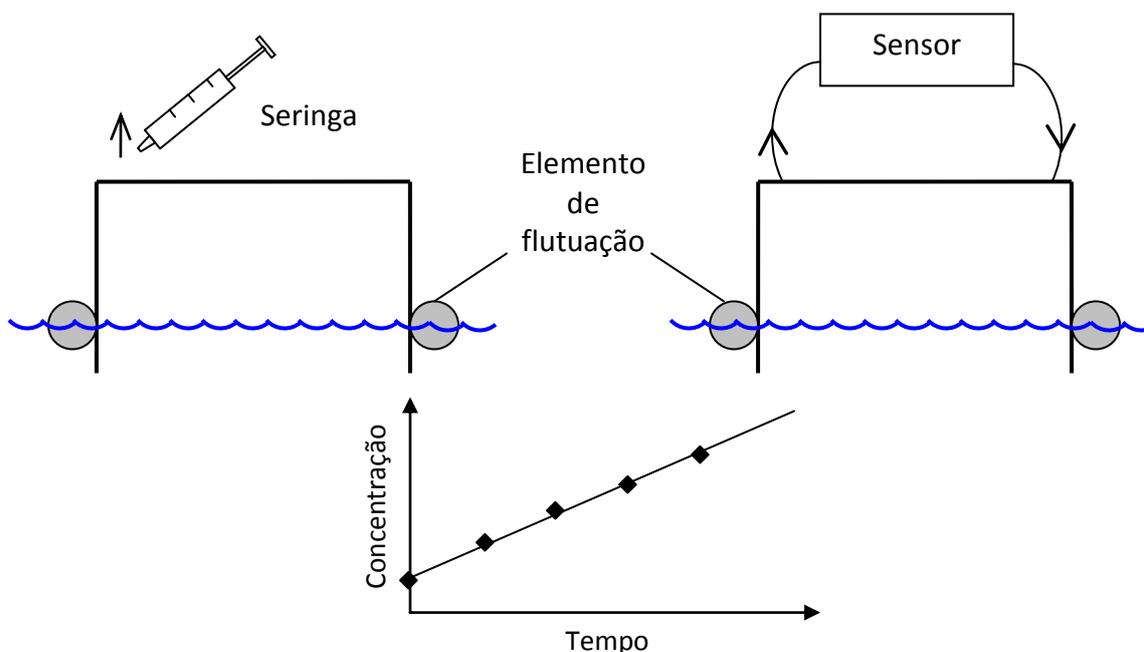
De forma geral, a câmara, conforme apresentada na Figura 4.1, consiste em um recipiente com uma face aberta virada para baixo, de forma a criar um volume de gás fechado hermeticamente e limitado na parte inferior pela lâmina de água. A concentração de gases pode aumentar ou diminuir no ambiente interno da câmara, dependendo da direção do fluxo. O método estima os fluxos dos gases pela análise das taxas de acumulação ou decaimento da concentração ao longo do tempo. O fluxo é calculado com base na área da seção transversal da câmara em contato com a água, do volume do espaço interno da câmara e da mudança de concentração do gás na câmara (ABRIL *et al.* 2005; IHA, 2010).

As amostras de gás são usualmente coletadas da câmara por meio de seringas, e a concentração é analisada por cromatografia gasosa. Outra técnica é o monitoramento contínuo por meio de bombeamento em um sistema de circulação fechado do gás passando por um sensor e registrando a informação.

A Figura 4.1 ilustra um esquema de uma câmara e os resultados típicos obtidos das amostras de gás. É considerado boa a medição na qual a concentração inicial na câmara é próxima da atmosférica e os dados apresentam um crescimento/decaimento linear com coeficiente de correlação superior a 0,90 (DUCHEMIN *et al.*, 1999).

O uso da câmara flutuante ainda gera debates entre os defensores da técnica devido a sua praticidade, baixo custo e razoável precisão e os opositores, especialistas na área da física de transferência de gases, que estão mais preocupados com as perturbações que a câmara causa no processo a ser mensurado. A principal crítica se refere ao fato de que a câmara cria distúrbios na camada limite atmosférica superficial (KREMER *et al.*, 2003), reduzindo os efeitos de ventos na rugosidade da superfície e na velocidade de transferência (DUMESTRE *et al.*, 1999), invalidando as medições. No entanto, as medidas são consideradas realistas, se a camada limite aquática, quando não sofre influência da câmara, é a

responsável pelo controle do fluxo (KREMER *et al.*, 2003). Tokoro *et al.* (2007) demonstraram que as medições são consistentes com outras técnicas em termos do balanço de massa em experimentos laboratoriais, as quais apresentam erros inferiores a 10 % segundo Kremer *et al.* (2003). Alguns resultados similares são encontrados por outros autores comparando as medições das câmaras flutuantes com outras técnicas (GUÉRIN *et al.*, 2007; REPO *et al.*, 2007; SOUMIS *et al.*, 2008).



**Figura 4.1** Esquema da câmara flutuante, métodos de análise e variação típica da concentração.

Entretanto, Duchemin *et al.* (1999), Matthews *et al.* (2003) e Eugster *et al.* (2003) observaram que as medições com câmaras flutuantes, em especial sob condições de ventos baixos, são superestimadas quando comparadas com resultados de equações paramétricas, do método das covariâncias turbulentas e do método da adição do traçado  $\text{SF}_6$  (hexafluoreto de enxofre) (MATTHEWS *et al.*, 2003). Mais recentemente Soumis *et al.* (2008), demonstraram que os resultados das câmaras superestimam os fluxos durante o dia e subestimam durante a noite. Demarty *et al.* (2009) observaram que o método das equações paramétricas da camada limite subestima o fluxo de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e superestima o efeito do vento em áreas de maior profundidade e subestima em áreas mais rasas.

Raymond e Cole (2001) também criticam a câmara sob aspectos teóricos, com ênfase na perturbação do regime de turbulência superficial na camada limite. Segundo Belanger (1991) essa perturbação ocorre devido ao bloqueio da ação do vento na superfície e conseqüentemente diminuindo a turbulência e a taxa de transferência de gases. No entanto, Frankignoulle (1996) afirma que a perturbação causada é limitada se a câmara estiver livre (à deriva) como uma abordagem lagrangiana.

A situação mais frequente de medições relatada na literatura é com a câmara ancorada ou fixa em uma posição. Segundo Frankignoulle (1996), o sistema ancorado

umenta a turbulência devido aos vórtices formados pelo escoamento nas paredes da câmara, em função do constante movimento, mesmo sob condições de baixos ventos e ondas pequenas (VACHON *et al.*, 2010). De acordo com Frankignoulle (1996) o erro estimado é aproximadamente 25 %.

Neste mesmo contexto, porém com observações contrárias a Frankignoulle (1996), Hartmann (2003) determinou que para velocidades da água inferiores a  $0,35 \text{ m s}^{-1}$  as paredes exercem pouca influência, independentemente da velocidade do vento. No entanto, para velocidades maiores observou um aumento da velocidade de transferência dos gases nas câmaras de até 4 vezes. Este resultado, em síntese, corrobora o fato de que as paredes da câmara podem induzir turbulência e mascaram os processos naturais responsáveis por controlar o fenômeno de transferência de gases, tornando as questões de medição com câmara ainda uma interessante questão científica.

Na sequência, Matthews *et al.* (2003) determinaram a importância da extensão de paredes na câmara abaixo do nível da água (submersão-S, Figura 4.3), cuja ausência promoveu emissões maiores do que aquelas comparadas com a presença das paredes. De acordo com Teodoru (2012, comunicação pessoal) a submersão S tem papel importante nos fluxos medidos, em especial em medições em rios.

Um estudo mais detalhado foi realizado por Vachon *et al.* (2010), que instalaram um ADV (Acoustic Doppler Velocimeter) na água, dentro e fora da câmara. As análises da dissipação de energia cinética turbulenta ( $\epsilon$ ) demonstraram que a turbulência abaixo da câmara é maior do que a correspondente fora da câmara (livre). Os autores demonstraram que a câmara induz turbulência, provavelmente devido às paredes da câmara abaixo da superfície. Concluíram, também, que sob baixos níveis de turbulência as câmaras superestimam o fluxo entre duas a dez vezes e em condições de alta turbulência, a superestimativa é de aproximadamente 50 %. Desta forma, pode-se observar que em regime de baixa turbulência os movimentos da câmara na superfície são mais importantes em virtude da turbulência artificial criada pela câmara apresentar papel importante. Apesar das questões de turbulência, para a maioria dos experimentos realizados a superestimativa é inferior a 2 vezes o valor real. Repo *et al.* (2007) também afirmam que sob condições de ventos baixos a turbulência pode ser maior devido à influência da câmara e sob condições de ventos mais intensos a turbulência pode ser atenuada.

Em função de questões desta natureza, Rasesa (2010) recomenda três importantes condições que devem ser consideradas nas medições com câmaras: (i) a câmara deve possuir elevada relação área/volume (KREMER *et al.*, 2003); (ii) deve possuir uma válvula para garantir o equilíbrio de pressão com o ambiente externo e (iii) a câmara deve ser protegida da alta variação de temperatura (KREMER *et al.*, 2003).

Adicionalmente, alguns aspectos físicos que devem ser considerados nas medições com câmaras incluem: (i) criação de um micro ambiente estagnado que previne a ação do vento, chuva e outros fatores que afetam a camada limite na água e no ar, (ii) mudanças no

gradiente de concentração entre água e ar devido à alteração de concentração de gás na câmara, (iii) captura de ar atmosférico em condições de ventos mais intensos quando a câmara pode sofrer ruptura/desconexão da água com as paredes e (iv) mudanças de pressão e temperatura no ambiente interno da câmara (MATTHEWS *et al.*, 2003).

De forma similar, para câmaras fechadas utilizadas para medir fluxos de CO<sub>2</sub> em solos Kutzbach *et al.* (2007) mencionam algumas fontes de erros do método das câmaras: (i) determinação imprecisa do volume da câmara, (ii) vazamento de gás, (iii) acumulação de vapor de água, (iv) alteração da advecção e turbulência, (v) alteração do gradiente de concentração devido aumento ou redução de concentração na câmara. Adicionalmente, Kremer *et al.* (2003) sugerem amostragens sob condições de vento abaixo de 8 m s<sup>-1</sup> e baixas alturas de ondas para evitar o rompimento da vedação entre as paredes da câmara e a água.

Na literatura, existem muitos modelos de câmaras flutuantes apresentados na Figura 4.2, e cujas dimensões são apresentadas na Tabela 4.1. Cabe destacar a diversidade empregada em termos de área, volume e da relação área/volume também. A amplitude de variação destas dimensões indica que não há projeto e/ou dimensões padronizadas.

Teodoru (2010) observou diferenças significativas dos resultados com relação às dimensões da câmara, o que é posteriormente confirmado com os resultados desta pesquisa. De acordo com Teodoru *et al.* (2012), é imperativo o uso de um projeto padronizado para permitir comparação de dados. Em função destas condições, é que se defende neste estudo que a câmara flutuante não pode ser vista como um simples “balde invertido”. A câmara exige calibração, procedimentos de operação específicos e requer análise cuidadosa.

Complementando este argumento, um aspecto relevante está relacionado à solubilidade dos gases na água, que depende da temperatura e da pressão. Para garantir o equilíbrio entre a pressão no interior da câmara e a ambiente deve ser instalado um dispositivo na parede superior e, que após atingir o equilíbrio, possa ser fechado para garantir a estanqueidade. Adicionalmente, de acordo com Duchemin *et al.* (1999), a temperatura é um parâmetro importante e mudanças podem causar problemas nas medições, porque altera a pressão, solubilidade do gás e difusividade. Para evitar mudanças de temperatura no interior da câmara devido à radiação solar as paredes devem ser revestidas com material isolante e refletivo (LAMBERT e FRECHETTE, 2005).

As medições de concentração do gás podem ser feitas tomando pequenos volumes de gás da câmara com uma seringa, para posterior análise ou através de um sistema de medição contínua. Mas, independentemente do método, é importante promover a homogeneidade do gás no interior da câmara. Para tal, um pequeno ventilador deve ser instalado para garantir mistura suficiente sem adicionar muita turbulência na câmara. Kremer *et al.* (2003) determinaram, que sob condições de vento moderado, não há diferença significativa entre medições com câmaras com ou sem ventilador. Em contrapartida, Rasera

(2010) obteve fluxos maiores em câmaras com ventilador em condições de laboratório, mas diferenças muito menores em experimentos de campo.

**Tabela 4.1 – Dimensões e características de câmaras flutuantes.**

Autor	A (m <sup>2</sup> )	V (L)	A/V (m <sup>-1</sup> )	S (cm)	Analise	Tempo (min)	Vent*
<b>Estudo Presente</b>	<b>0,194</b>	<b>25,95</b>	<b>7,48</b>	<b>5</b>	<b>Auto</b>	<b>-</b>	<b>p</b>
Chanudet <i>et al.</i> (2011)	0,20	26,3	7,6	-	Lab.	45	a
Chanudet <i>et al.</i> (2011)	0,20	47,0	5,0	-	Lab.	45	a
Duchemin <i>et al.</i> (1999)	0,09	45	2,0	-	Lab.	60	-
Duchemin <i>et al.</i> (1995)	0,06	20	3,0	-	-	60	-
Rasera (2010)	0,125	10,6	11,79	2	-	-	p/a
Rasera (2010)	0,1	18,3	5,46	2	-	-	p/a
Abril <i>et al.</i> (2005)	0,20	16,5 - 30	-	-	-	-	a
Ingvarsson (2008)	0,2044	23,51	8,7	-	Auto	-	a
Ingvarsson (2008)	0,0936	8,424	11,11	-	Auto	-	a
IHA (2010) e Guerin <i>et al.</i> (2006)	0,20	20,0	10,0	2 - 15	-	-	a
Tokoro <i>et al.</i> (2007)	0,25	55	4,55	-	Auto	20-30	-
Guerin <i>et al.</i> (2007)	0,2	20	10,0	2-5	Auto	-	-
Soumis <i>et al.</i> (2008)	-	35	-	25	Lab.	60	-
Repo <i>et al.</i> (2007)	0,36	70	5,14	5	Lab.	28	-
Vachon <i>et al.</i> (2010)	0,1	23	4,35	6	Auto	10	-
Bastviken <i>et al.</i> (2002)	0,028	6,5	4,31	-	Lab.	6-9,5 h	-
Bastviken <i>et al.</i> (2004b)	0,03	5	6,0	-	Lab.	1 d	-
Billet and Moore (2008)	0,1450	19,1	7,59	-	Auto	-	-
Delsontro <i>et al.</i> (2010)	0,0855	22	3,89	-	Lab.	-	-
Hartmann (2003)	0,07	37	1,89	2-3	Auto	10-15	a
Huttuten <i>et al.</i> (2003)	-	-	-	-	Lab.	30	-
Marani e Alvala (2007)	0,066	26	2,54	-	Lab.	-	p
Santos <i>et al.</i> (2005)	0,0022	0,050	44,0	-	Lab.	-	a
Silvennoinen (2008)	0,36	90	4,00	3-4	Lab.	30	-
Smith <i>et al.</i> (2000)	0,09	16	5,63	-	Lab.	-	-
Striegl e Michmerhuizen (1998)	0,04909	14,726	3,33	-	Lab.	30-45	-
Teiter e Mander (2005)	0,196	65	3,02	-	Lab.	60	-
Teodoru <i>et al.</i> (2011)	0,09	16,04	5,61	-	Auto	-	a
Tremblay <i>et al.</i> (2004)	0,2	18	11,11	2	Auto	-	-
Xing <i>et al.</i> (2005)	0,07	<35,3	-	-	Lab.	-	p
Yang <i>et al.</i> (2008)	0,0707	<35,3	-	-	Lab.	-	p
Zheng <i>et al.</i> (2011)	0,16	20	8,00	-	Lab.	30	-
Zhu <i>et al.</i> (2010)	0,12	-	-	5-10	Lab.	-	-

\* p – presente; a – ausente



**Figura 4.2 – Câmaras flutuantes no mundo.**

Cortesia: IHA (B,M), Esmanhoto E (C), Teodoru C (E,R), Huttunen J T (F,I), St Louis V L (G), Santos M A (H,J), Lima I B T (K), Abril G (Q), Harby A (S).

#### **4.2 A CÂMARA CONSTRUÍDA – MODELO UFPR**

Para os objetivos aqui consolidados, o desenvolvimento da câmara utilizado nesta pesquisa se baseou nas recomendações de Teodoru (2010) combinadas com as recomendações de Kremer *et al.* (2003), exceto no que concerne à elevada relação área/volume, que é contra-argumentado mais adiante.

A área da câmara na interface água-ar de  $0,194 \text{ m}^2$ , foi determinada geometricamente. O volume de 25,95 L da câmara foi calibrado na sua condição de operação, utilizando aparato laboratorial. Em um reservatório com água, a distância entre o nível da água e um ponto de referência na câmara foi tomado com o auxílio de uma régua linimétrica com precisão de 0,1 mm. Posteriormente a câmara foi invertida e preenchida com água a  $15^\circ\text{C}$  até a posição do nível de água na sua condição de operação. A massa total da água foi medida com uma balança com precisão de 0,1 g e o volume foi determinado a partir da massa específica da água. No Apêndice 7 é apresentado com mais detalhes o procedimento de calibração da câmara.

No que concerne aos detalhes adicionais relativamente à geometria da câmara, a extensão das paredes abaixo do nível de água ( $S$ ) é de 5 cm e baseia-se em valores da Tabela 4.1 e sugeridos por Teodoru (2010). Considerando a possível ocorrência de rompimento da linha de água e movimentação da câmara devido ao vento e às ondas, foi adicionado um mecanismo para garantir maior estabilidade da estrutura. A estrutura consiste de uma haste estabilizadora (Figura 4.3) a fim de reduzir estas interferências, o que é inovador em relação às demais câmaras. Além disso, o projeto da haste permite medições com a estrutura a deriva, reduzindo assim os efeitos de turbulência adicionais provocados pelo atrito entre as paredes da câmara e a água. As Figuras 4.3 a 4.5 ilustram um esquema da câmara flutuante e a câmara construída, respectivamente.

Para o equilíbrio de pressões, foi instalada, no topo da câmara, uma válvula com abertura suficiente para um equilíbrio rápido. Complementarmente, para evitar mudanças de temperatura no interior devido à radiação solar, as paredes foram revestidas com uma espuma isolante fina e uma lâmina de alumínio (Figura 4.3). Na parede superior da câmara foi instalado um ventilador de baixa velocidade, com alimentação de 5 V, para garantir uma mistura completa, cuja importância é destacada por Aneja *et al.* (2006).

A medição da concentração de  $\text{CO}_2$  é realizada por meio de um sensor CARBOCAP® GMP343 da Vaisala acoplado a um sistema de bombeamento com capacidade de vazão de  $0,9 \text{ L min}^{-1}$ . O armazenamento dos dados é realizado em um sistema eletrônico de aquisição de dados. O sistema todo é alimentado por uma bateria de 12 V com elevada autonomia.

Para avaliar a robustez do sistema de aquisição na câmara, determinou-se, em laboratório, o tempo de resposta do sistema a um pulso de injeção de gás adicionado na câmara em 8 s até estabilização da concentração, refletindo não só o tempo de mistura dentro da câmara, mas também o de renovação do gás no interior da pequena câmara de leitura do sensor e nas mangueiras, o qual é limitado pela taxa de bombeamento.

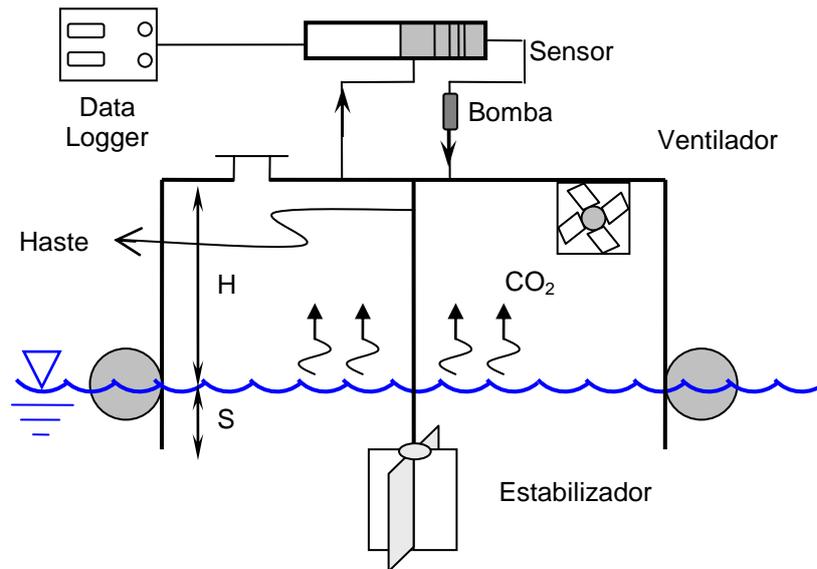


Figura 4.3 – Esquema da câmara flutuante construída.

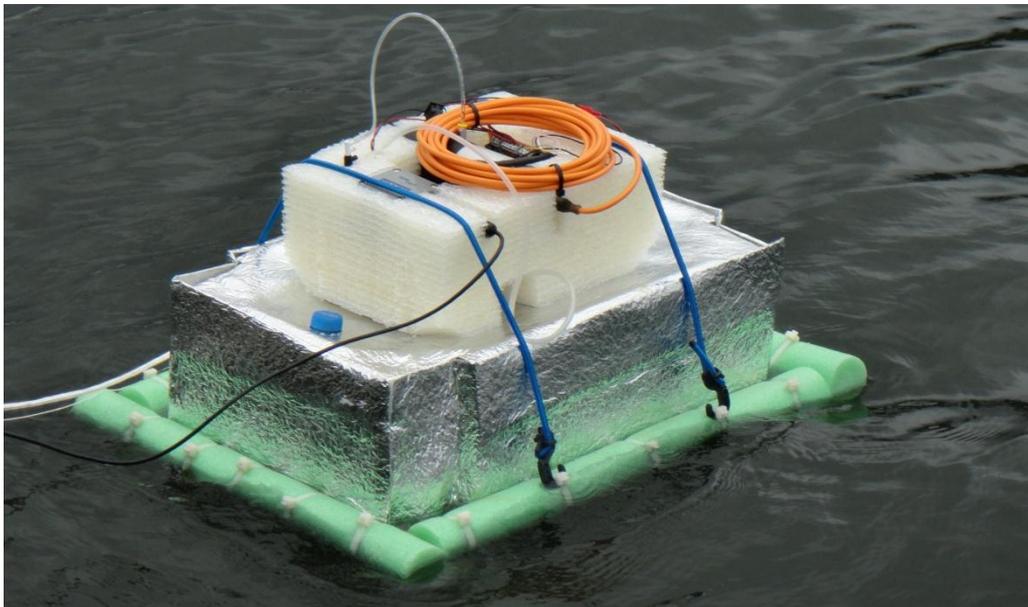


Figura 4.4 – Ilustração da câmara flutuante construída.

#### 4.2.1 Operação da Câmara

A rotina de teste da câmara utilizada neste estudo baseou-se em testes de campo que permitiram elaborar uma rotina para sua utilização. As etapas a seguir compilam a forma de lidar com o equipamento proposto. As Figura 4.5 e 4.6, ilustram, respectivamente, a câmara em operação e sua preparação. A operação do equipamento em campo segue a seguinte rotina:

- Manter a câmara no ar com a abertura direcionada contra o vento e o sistema de bombeamento ligado para promover o equilíbrio da concentração com o ar. Deve-se tomar cuidado com a respiração próximo à câmara e plumas de gases do motor do barco, por exemplo;
- Após o equilíbrio de concentração, abrir a válvula para equilíbrio das pressões e colocar a câmara delicadamente sobre a água. Esperar poucos segundos para o equilíbrio da pressão e fechar a válvula;
- Fixar a câmara com corda ou âncora em algum local, ou deixá-la livre (a deriva). Deve-se tomar o cuidado para que não seja criada nenhuma tensão na câmara, o que pode induzir turbulência e superestimar o fluxo.



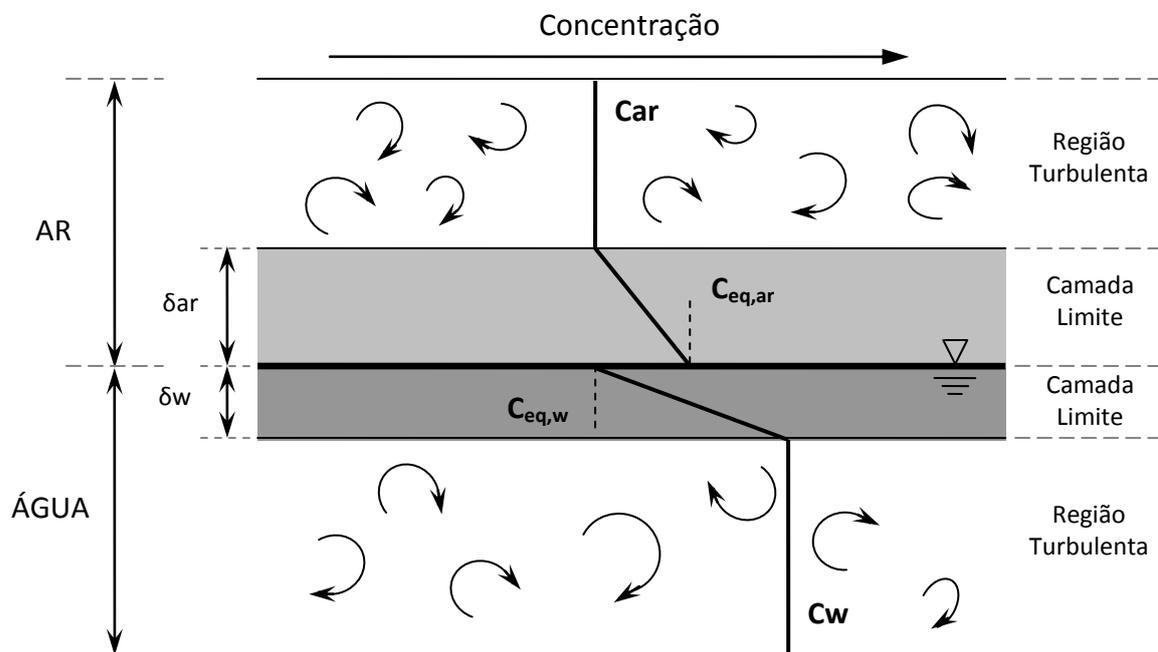
**Figura 4.5 - A câmara flutuante em operação em campo.**



**Figura 4.6 – Preparação da câmara flutuante.**

### 4.3 FÍSICA DE TRANSFERÊNCIA DE GASES

As trocas gasosas entre o ar e a água são governadas pela interação entre o transporte molecular por difusão e os mecanismos físicos de transporte turbulento, exceto no processo ebulitivo (JÄHNE *et al.*, 1987). Nas regiões distantes da interface água-ar a turbulência domina o transporte dos gases. No entanto, próximo à fronteira, as propriedades viscosas da água atenuam os movimentos turbulentos dando origem ao desenvolvimento de camadas-limite (ou sub-camadas) viscosas nos dois lados da interface água-ar. Estas camadas, nas quais dominam os processos de difusão molecular, promovem resistência à transferência de gases de forma que se desenvolvem gradientes de concentração (Figura 4.7).



**Figura 4.7 – Interface idealizada estacionária água-ar.**

Fonte: Adaptado de UPSTILL-GODDARD (2006)

Para gases muito solúveis, ou que reagem com a água, a camada-limite atmosférica promove a maior resistência à transferência, enquanto que para gases pouco solúveis o transporte através da sub-camada aquática é o processo limitante. Muitos gases de interesse biogeoquímico como,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ , se classificam nesta categoria de forma que do ponto de vista prático a camada limite atmosférica pode ser ignorada (JÄHNE *et al.*, 1987; CRUSIUS; WANNINKHOF, 2003; UPSTILL-GODDARD, 2006).

Uma das teorias do processo de transferência é a teoria de renovação da superfície (Surface Renewal Theory) (UPSTILL-GODDARD, 2006), que enfatiza que o fluido na superfície é renovado periodicamente devido aos vórtices turbulentos na superfície da água. Mas a periodicidade também é irregular e desta forma a espessura da camada limite aquática é variável com o tempo e influenciada pela convecção livre nas condições de ventos calmos,

mistura induzida pelo vento, alterações na transferência de quantidade de movimento entre ar e água, estratificação térmica devido à radiação solar, ondas (wave damping), surfactantes entre outros.

A Figura 4.7 ilustra, de forma esquemática, as distintas regiões próximas à interface dos fluidos, considerando um processo ideal em estado estacionário. As regiões turbulentas da água e do ar apresentam concentrações constantes e as difusivas são caracterizadas por perfis de concentração. A descontinuidade ilustrada na interface ocorre para gases mais insolúveis, mas não para gases mais solúveis como o CO<sub>2</sub> (JÄHNE; HAUßECKER, 1998) (UPSTILL-GODDARD, 2006). A espessura da camada difusiva atmosférica ( $\delta_{ar}$ ) é menor do que 0,1 mm, enquanto a da camada limite aquática ( $\delta_w$ ) é da ordem de 10-50  $\mu$ m (PHILIPS, 1994).

A camada limite para a transferência de gases ocorre dos dois lados da interface e o controle do processo se dá por difusão. Uma vez que o coeficiente de difusão do gás é 4 ordens de grandeza menor na água do que no ar, a transferência é controlada pela camada limite aquática. Isto é verdadeiro para gases moderadamente ou pouco solúveis como o caso do CO<sub>2</sub> (JÄHNE *et al.*, 1987). A magnitude do coeficiente de transferência é determinada pela difusão através da camada limite que varia espacial e temporalmente e cuja espessura é função da turbulência próxima à superfície e da difusão molecular. O aumento da turbulência diminui a espessura da camada limite e aumenta o coeficiente de transferência (ZAPPA *et al.*, 2003).

No que concerne à influência do vento, este é um parâmetro relativamente fácil de medir e controla grande parte da turbulência próxima à superfície de muitos corpos de água superficiais (CRUSIUS; WANNINKHOF, 2003). Desta forma, modelos empíricos para o coeficiente assumem que a turbulência controla o processo e utilizam o vento como parâmetro controlador da turbulência na interface água-ar (ZAPPA *et al.*, 2003) (CRUSIUS; WANNINKHOF, 2003).

O fluxo de gás carbônico,  $q$ , entre a água e o ar no interior da câmara é descrito de conforme a expressão (JACOBS *et al.*, 1999):

$$q = K_L (C_W - C_E) \quad (4.1)$$

na qual  $q$  é o fluxo (ML<sup>-2</sup>T<sup>-1</sup>),  $K_L$  é o coeficiente de transferência (LT<sup>-1</sup>),  $C_E$  (ML<sup>-3</sup>) é a concentração de equilíbrio do gás na água com o ar (no interior da câmara flutuante) e  $C_W$  (ML<sup>-3</sup>) é a concentração do gás na água. A concentração de equilíbrio é dada por (STUMM; MORGAN, 1995):

$$C_E = HC \quad (4.2)$$

na qual  $C$  ( $\text{ML}^{-3}$ ) é a concentração do gás no ar e  $H$  é o coeficiente de Henry adimensional. Muitas vezes na literatura o coeficiente também é tratado como constante de Henry, no entanto o termo coeficiente é mais adequado em virtude de sua dependência da temperatura. É muito comum encontrar na literatura o coeficiente de Henry dimensional ( $K_H$ ) relacionando a concentração de equilíbrio com a pressão parcial do gás na água. A relação entre  $H$  e  $K_H$  é (STUMM; MORGAN, 1995):

$$H = K_H RT \quad (4.3)$$

na qual  $R$  é a constante universal dos gases ( $R=8,31447215 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (MOHR *et al.*, 2008) e  $T$  é a temperatura em Kelvin. O valor de  $K_H$  a 298,15 K é  $0,034 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . De acordo com a equação 4.3 o coeficiente adimensional de Henry,  $H$ , vale 0,832. A dependência de  $K_H$  como função da temperatura é dado pela expressão (SANDER, 2012):

$$K_H = K_{H,298} \cdot \exp \left[ A \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] \quad (4.4)$$

na qual o valor de  $A$  para o  $\text{CO}_2$  é 2400 K (SANDER, 2012). Estes valores de  $A$  e  $K_{H,298}$  variam sensivelmente entre outros autores (SANDER, 2012) e em alguns casos expressões empíricas substituem a equação 4.4, a qual possui fundamentação teórica, como a apresentada por Carroll *et al.* (1991) ou Weiss (1974) que incorporam o efeito da salinidade na solubilidade do  $\text{CO}_2$ . A expressão proposta por Weiss (1974), desprezando o efeito da salinidade é dado por:

$$K_H = \exp \left[ -58,0931 + 90,5069 \frac{100}{T} + 22,2940 \ln \left( \frac{T}{100} \right) \right] \quad (4.5)$$

na qual  $T$  é dado em Kelvin.

Vários artigos fornecem equações empíricas para o coeficiente de transferência de gás na interface água-ar. Muitas foram obtidos experimentalmente em condições de laboratório ou campo e parametrizadas em relação à velocidade do vento. Um dos trabalhos mais citados é o de Wanninkhof (1992) que sugere uma relação quadrática para ajustar os resultados experimentais com relação ao vento a 10 metros de altura e o número de Schmidt ( $Sc$ ):

$$K_L = 0,39 \cdot u_{10}^2 \left( \frac{Sc}{660} \right)^{-0,5} \quad (4.6)$$

na qual  $K_L$  é dado em  $\text{cm h}^{-1}$ , e  $u_{10}$  é a velocidade do vento em  $\text{m s}^{-1}$ . O número de Schmidt ( $Sc$ ) é definido como a viscosidade cinemática da água dividida pelo coeficiente de

difusividade do gás. O valor de 660 no denominador é o valor do número de Schmidt para o CO<sub>2</sub> a 20°C em água salgada. O coeficiente 0,39 na equação 4.6 pode ser substituído para 0,31 para ventos constantes.

Wanninkhof e McGillis (1999) sugerem uma relação cúbica para parametrizar o coeficiente k como função do vento:

$$K_L = 0,0283 \cdot u_{10}^3 \left( \frac{Sc}{660} \right)^{-0,5} \quad (4.7)$$

A transferência de gases em baixas velocidades é importante em lagos e corpos de água interiores nos quais ventos de baixa intensidade são comuns (CRUSIUS; WANNINKHOF, 2003). Crusius e Wanninkhof (2003) sugerem 4 diferentes expressões para ajustar coeficientes de transferência para baixas velocidades do vento sobre lagos. O modelo de potência se mostrou bastante adequado:

$$K_L = \left[ 0,228 \cdot u_{10}^{2,2} + 0,168 \right] \left( \frac{Sc}{600} \right)^{-0,5} \quad (4.8)$$

O número de Schmidt (*Sc*) denota a razão entre propriedades do transporte molecular, a viscosidade cinemática para quantidade de movimento e o coeficiente de difusão para o gás (JÄHNE *et al.*, 1987). O número de Schmidt que é a razão entre a viscosidade cinemática da água e o coeficiente de difusão do gás na água. Ambas as variáveis são funções da temperatura. Wanninkhof (1992) apresenta um polinômio para avaliar o número de Schmidt para o CO<sub>2</sub> para temperaturas variando entre 0 e 35°C:

$$Sc = 1911,1 - 118,11.T + 3,4527.T^2 - 0,041320.T^3 \quad (4.9)$$

na qual T é a temperatura em °C.

A comparação das equações 4.6 a 4.8 é ilustrada na Figura 4.8. Considerando a complexidade do processo representado, neste caso, apenas pela velocidade do vento, as equações apresentam resultados similares. Todavia, não se descarta a diferença verificada para ventos inferiores a 10 m s<sup>-1</sup>. Mas, considerando que estas questões não são objeto deste estudo, as equações 4.6 a 4.8 são utilizadas apenas para criar uma escala entre a velocidade do vento e a velocidade de transferência de gases.

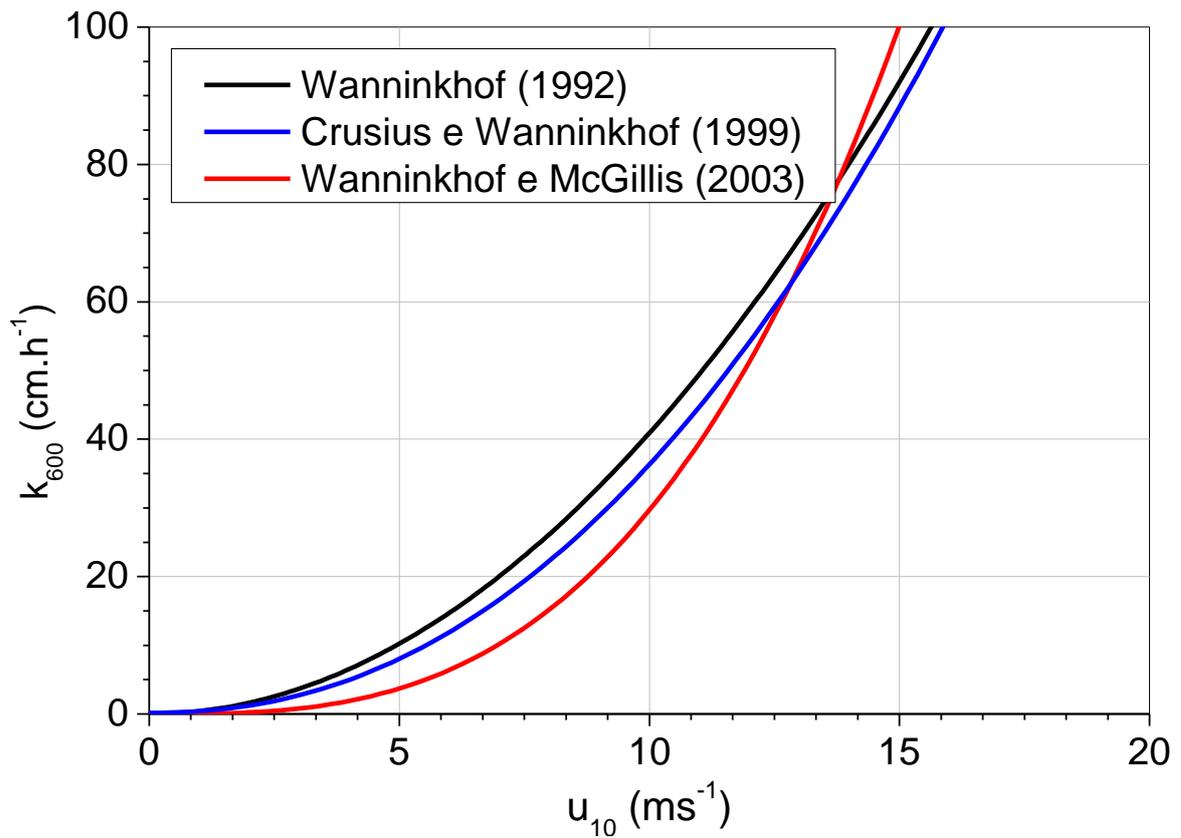


Figura 4.8 – Comparação entre coeficientes de transferência de gases em função da velocidade do vento a 10 m de altura para  $Sc = 660$  ( $CO_2$  a  $20^\circ C$  em água doce).

#### 4.4 BALANÇO DE MASSA NA CÂMARA FLUTUANTE

A Figura 4.9 ilustra um esquema de uma câmara flutuante e a concentração de gás em cada compartimento.

A variação da massa de gás,  $M$  (M), no interior da câmara é dada pelo produto da taxa de fluxo ( $q$ ) na interface água-ar e a área da seção transversal da câmara,  $A$  (L<sup>2</sup>), na interface:

$$\frac{dM}{dt} = qA \quad (4.9)$$

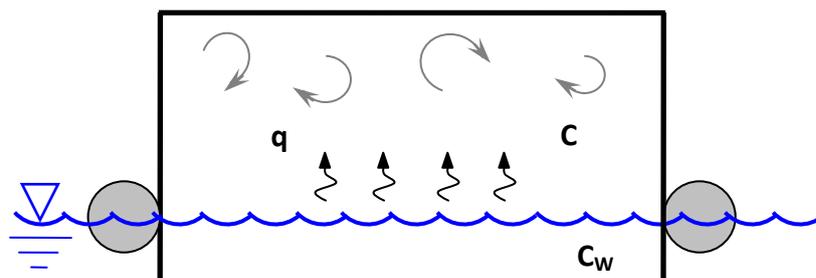


Figura 4.9 – Esquema da câmara flutuante.

Substituindo a equação 4.1 na equação 4.9 e tomando a massa no interior da câmara como o produto entre a concentração do gás  $C$  e o volume da câmara,  $V$ , constante, tem-se:

$$V \frac{dC}{dt} = K_L A H \left( \frac{C_w}{H} - C \right) \quad (4.10)$$

A condição inicial é  $C(t=0) = C_0$ , onde  $C_0$  é a concentração do gás no ar ambiente, porque no início das medições a concentração no ambiente interno é igual à concentração do ambiente externo. Resolvendo a equação 4.10 inicial obtém-se:

$$C = \frac{C_w}{H} + \left( C_0 - \frac{C_w}{H} \right) \exp\left( -\frac{K_L H A}{V} t \right) \quad (4.11)$$

A equação 4.11 pode ser apresentada de forma adimensional:

$$\frac{C}{C_0} = \alpha + (1 - \alpha) \exp(-t^*) \quad (4.12)$$

na qual:

$$t^* = \frac{K_L H A}{V} t \quad (4.13)$$

$$\alpha = \frac{C_w}{H C_0} \quad (4.14)$$

A equação 4.12 apresenta a concentração adimensional na câmara como função do tempo adimensional ( $t^*$ ) e  $\alpha$ , que representa a razão entre a concentração na água e a concentração de equilíbrio com o ambiente gasoso, isto é, o grau de saturação do ambiente aquático. Se  $\alpha > 1$ , a água encontra-se supersaturada e se  $\alpha < 1$ , a concentração é inferior à de saturação.

No interior da câmara o volume gasoso é considerado homogêneo, devido à presença do ventilador. Se a concentração na água ( $C_w$ ) for superior à concentração de equilíbrio com a fase gasosa a água encontra-se supersaturada de  $\text{CO}_2$ , e a concentração do gás ( $C$ ) no interior da câmara cresce com o decorrer do tempo devido à transferência de gás na superfície líquida e seu aprisionamento na câmara.

Da mesma forma a consequência contrária ocorre quando a concentração do gás na água é inferior à concentração de equilíbrio com a fase gasosa e a concentração do gás na câmara diminui com o tempo. Em outras palavras, o próprio método de medição interfere

no processo a ser medido, porque cada mudança de concentração na câmara diferente do ambiente cria uma mudança no gradiente de concentração entre a água e o ar interior à câmara. Portanto, a presença da câmara pode interferir no fenômeno de transferência de gás e, eventualmente, comprometer o resultado da medição.

Apesar de este efeito ser mencionado na literatura, não há uma análise detalhada deste processo. Adicionalmente, não há referências sobre algum método para melhorar os resultados ou corrigir as medições devido a estes efeitos. Nesta pesquisa, optou-se por construir uma análise de erros que pudesse orientar a utilização das câmaras e a abordagem metodológica para a sua utilização. Entende-se que esta é uma contribuição importante desta pesquisa.

#### 4.5 ANÁLISE TEÓRICA DE ERROS NA MEDIÇÃO COM CÂMARAS

A análise teórica para avaliação de erros inicia-se considerando um regime de fluxo permanente na interface, ou seja, gradientes de concentração e velocidade de transferência constantes em um ambiente sem perturbações. Nestas condições, o fluxo teórico  $q_{TEORICO}$  pode ser descrito com a equação 4.1 e  $C_E = HC_0$  como

$$q_{TEORICO} = K_L (C_W - HC_0) \quad (4.15)$$

Em contrapartida o fluxo na câmara é variável com o tempo e pode ser avaliado, teoricamente, a partir das equações 4.1 e 4.11. Considerando agora o sistema com interferência da câmara, o fluxo por unidade de área medido na câmara  $q_{MEDIDO}$  é expresso por uma diferença de concentração no interior da câmara,  $\Delta C$ , medido durante um intervalo de tempo,  $t$ . Desta forma tem-se:

$$q_{MEDIDO} = \frac{\Delta C V}{t A} \quad (4.16)$$

O fluxo médio medido pode ser descrito pela variação da concentração em um instante  $t$  qualquer (dado pela equação 4.11) e a concentração no instante inicial,  $C_0$ , permitem reescrever a equação 4.16 como:

$$q_{MEDIDO} = C_0 \left[ \left( \alpha + (1 - \alpha) \exp(-t^*) \right) - 1 \right] \frac{V}{t A} \quad (4.17)$$

O fluxo medido na condição de supersaturação, pelo menos em teoria, é inferior ao fluxo teórico em regime permanente uma vez que o aumento contínuo de concentração no interior da câmara diminui o gradiente e conseqüentemente o fluxo. De forma similar na

condição de subsaturação o fluxo é inferior por conta da redução de concentração na câmara.

A razão entre o fluxo medido (dado pela equação 4.17) e o fluxo teórico (fluxo no ambiente em regime permanente, dado pela equação 4.15) é definida como “razão de estimativa”  $\eta$ :

$$\eta = \frac{q_{MEDIDO}}{q_{TEÓRICO}} = \frac{1 - \exp(-t^*)}{t^*} \quad (4.18)$$

A equação 4.18 representa uma forma de estimar o erro do fluxo em termos relativos. Se  $\eta > 1$ , o fluxo real é superestimado pela câmara e se  $\eta < 1$  o fluxo real é subestimado, definindo assim a razão de estimativa. Adicionalmente, a equação 4.18 representa a razão de estimativa em função do tempo adimensional ( $t^*$ ), o qual contempla uma relação de aspecto geométrico dimensional da câmara ( $A/V$ ), definido, nesta pesquisa, como razão de aspecto, um termo cinético que representa a velocidade do processo ( $K_L$ ) e um termo relativo ao gás avaliado, que quantifica sua solubilidade em água ( $H$ ) a uma determinada temperatura. Um aspecto interessante, é que o erro do fluxo independe da concentração na água e no ar. O erro absoluto ou relativo podem ser calculados a partir de  $\eta - 1$ .

#### 4.5.1 Influência da Turbulência na Medição de Fluxo com Câmaras Flutuantes

Para avaliar os erros adicionais provocados pela câmara, assumiu-se que a velocidade de transferência no interior da câmara ( $K_{L,C}$ ) é igual àquela no ambiente externo ( $K_L$ ) vezes um fator  $\beta$  ( $K_{L,C} = \beta K_L$ ), que representa a razão entre os velocidades de transferência dentro e fora da câmara, considerados constantes no regime permanente. Caso  $\beta > 1$  o coeficiente interno é maior que o externo e vice-versa. Desta forma o fluxo na câmara pode ser escrito como:

$$q = \beta K_L (C_W - HC) \quad (4.19)$$

Procedendo de forma similar à anterior, determina-se o aumento da concentração na câmara com respeito ao tempo, obtendo-se:

$$\frac{C}{C_0} = \alpha + (1 - \alpha) \exp(-\beta t^*) \quad (4.20)$$

A razão de estimativa,  $\eta$ , relativa ao fluxo teórico (equação 4.15) é:

$$\eta = \frac{1 - \exp(-\beta t^*)}{t^*} \quad (4.21)$$

#### 4.5.2 Análise de Erros para uma Câmara Flutuante Idealizada ( $\beta = 1$ )

A Figura 4.10 ilustra a variação da concentração com o tempo (equação 4.12) para algumas concentrações do gás dissolvido na água (supersaturado e subsaturado), representado pelo parâmetro  $\alpha$ . A equação descreve um comportamento de crescimento da concentração atenuado com o tempo, com derivada decrescente com o tempo. Um comportamento inverso é observado no caso de um ambiente subsaturado ( $\alpha < 1$ ). Claramente, o fluxo de gás na câmara não é constante mesmo sob condições permanentes no exterior.

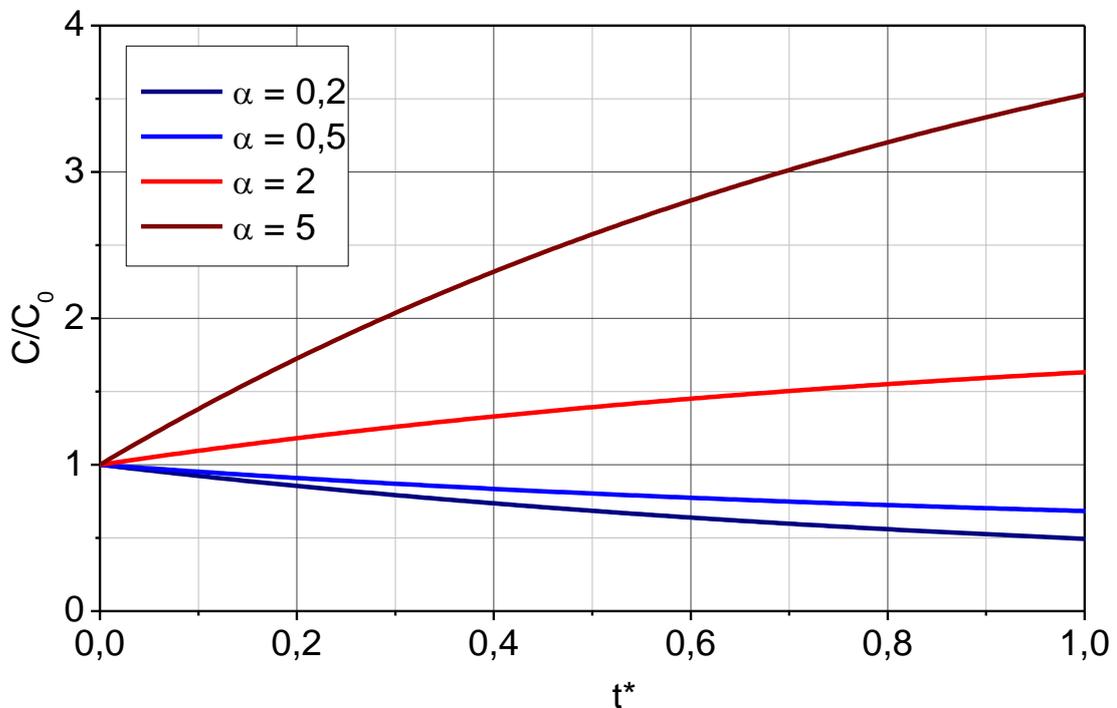


Figura 4.10 – Evolução temporal da concentração na câmara flutuante.

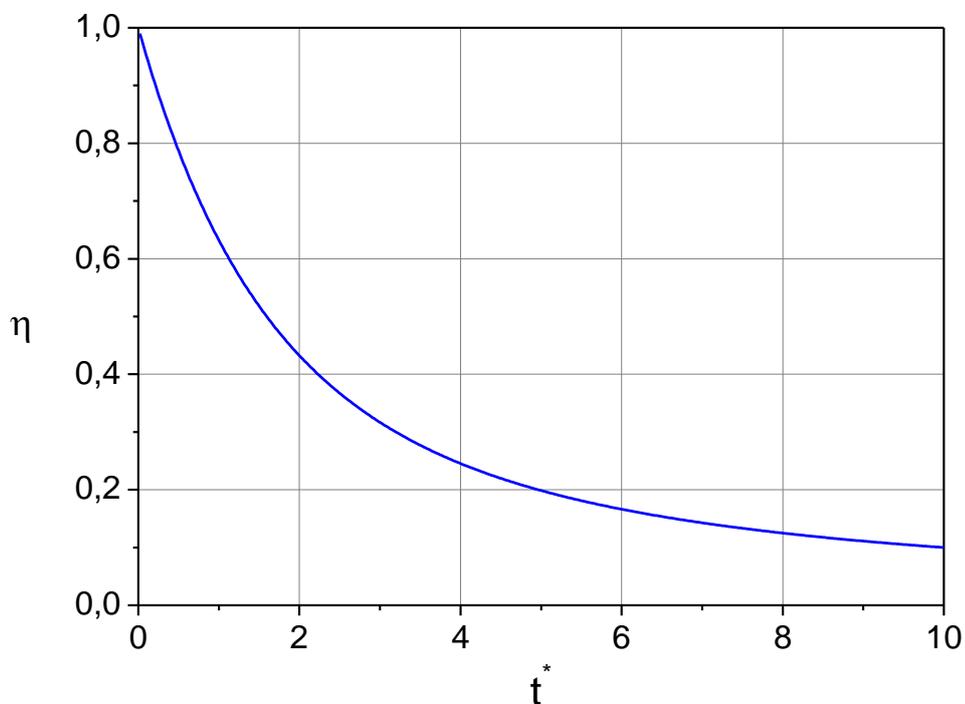
A razão de estimativa em função do tempo adimensional (equação 4.18) é ilustrada na Figura 4.11. Observa-se que a razão decresce com  $t^*$  e tende assintoticamente a zero quando  $t^*$  tende a infinito. Para as condições assumidas, o valor de  $\eta$  é sempre inferior à unidade, isto é, o valor medido é sempre menor do que o valor teórico, o fluxo é sempre subestimado e o erro aumenta quanto mais  $\eta$  for distante de 1.

Portanto, conforme a dependência de  $t^*$  (equação 4.13), o erro cresce quando aumenta: (i) o tempo de medição, (ii) a velocidade de transferência, (iii) a razão de aspecto ( $A/V$ ), e (iv) a solubilidade do gás (aumenta  $H$ ).

Pode-se concluir desta análise teórica que uma boa estratégia de monitoramento ( $\eta$  próximo de 1) requer: (i) baixos tempos de amostragem; (ii) reconhecimento de que os erros

são menores nas condições de menor turbulência; (iii) câmaras com baixa razão de aspecto, isto é, um volume elevado relativamente à área e (iv) a técnica é mais precisa quanto menor for a solubilidade do gás. É interessante destacar que o terceiro item é contrário à recomendação de Kremer *et al.* (2003).

Todavia, as boas estratégias de monitoramento apresentam alguns contrapontos: (i) a razão de aspecto é fixa (a câmara possui dimensões fixas e espera-se até que padronizadas), (ii) as propriedades do gás e a velocidade de transferência não podem ser controladas. Cabe destacar que o único parâmetro com grau de liberdade em processos de medição é o tempo de monitoramento, que pode ser ajustado conforme o grau de turbulência. Como se costuma adotar um tempo padrão, é importante avaliar o nível de erro que se comete nas medições em função das condições de turbulência.



**Figura 4.11 – Razão de estimativa do fluxo em função do tempo adimensional.**

Os resultados apresentados foram baseados em uma câmara e propriedades de um gás específico para permitir visualização simples para a câmara construída nesta pesquisa, cuja razão de aspecto é igual a  $7,5 \text{ m}^{-1}$  ( $A/V \approx 0,20/0,026$ ), considerando o gás  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  ( $H = 0,832$ ). Com o intuito de estabelecer uma escala de referência da velocidade do vento, utilizou-se a velocidade de transferência dada pela equação 4.6 com  $SC = 600$  (válido para o  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  em água doce). Desta forma, para outros gases, temperaturas e salinidades diferentes, a difusividade do gás e a viscosidade da água se alteram.

A Figura 4.12 apresenta a relação entre o tempo de monitoramento e a velocidade de transferência. A razão de estimativa decresce com aumento do tempo de monitoramento, uma vez que a concentração na câmara aumenta ou diminui e o gradiente diminui. Quanto maior a velocidade de transferência, um fenômeno mais rápido e

turbulento, maior é o erro (menor é  $\eta$ ) para um dado tempo de monitoramento. Um processo mais veloz acarreta em um aumento (ou diminuição) mais rápido da concentração na câmara e a redução do gradiente e por consequência do fluxo.

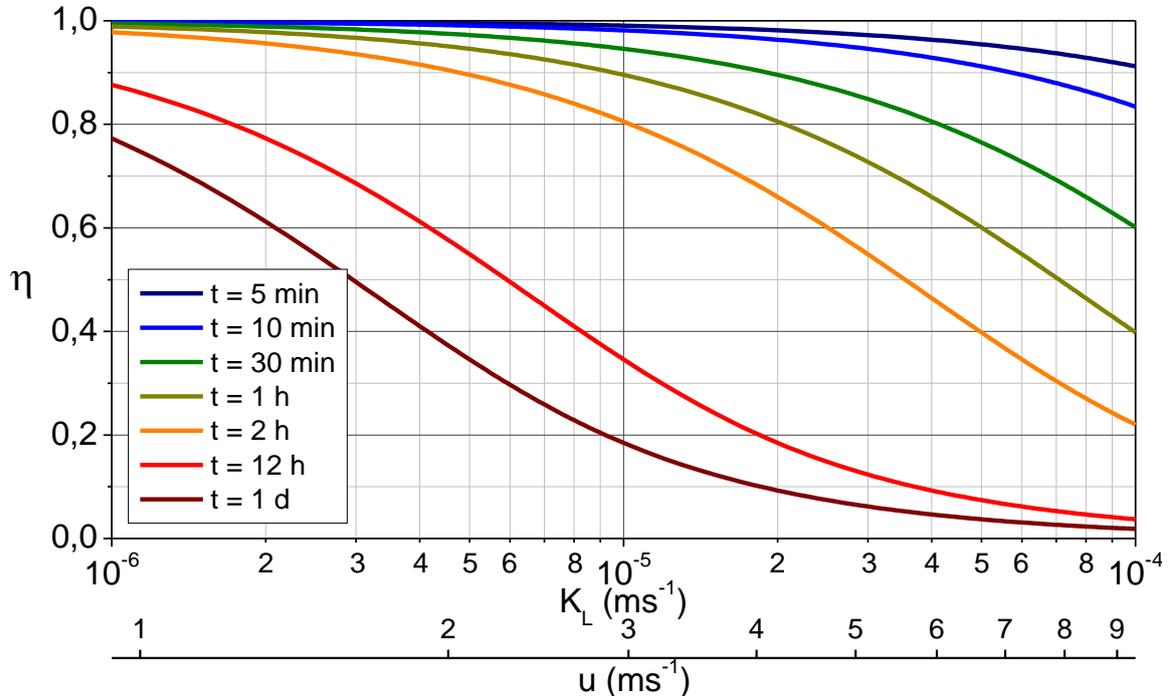


Figura 4.12 – Razão de estimativa em função tempo de monitoramento e  $K_L$  para  $A/V=7,5 \text{ m}^{-1}$ .

Convém, também, analisar o erro de estimativa para um determinado tempo de medição em função da razão de aspecto e da velocidade de transferência. A Figura 4.13 ilustra esta análise para a faixa de razões de aspecto de câmaras encontradas na literatura, e apresentadas na Tabela 4.1, para um tempo usual de medição de 10 minutos. Quanto maior a razão de aspecto, menor é razão de estimativa (aumento do erro) e quanto maior o nível de turbulência, maior é o erro (ou menor o valor de  $\eta$ ). Em condições de baixo nível de turbulência, pode-se observar que todas as câmaras apresentam resultados similares para  $\eta$ .

Em síntese, os erros no fluxo se originam devido à mudança de concentração no interior da câmara como reflexo da acumulação de gases em caso de fluxo saindo da interface água-ar ou redução da concentração quando o fluxo tem o sentido oposto. Em ambos os casos, o gradiente de concentração entre água e ar não é permanente e é reduzido com o tempo e o fluxo, portanto, não é constante. Uma alternativa para reduzir os erros na quantificação dos fluxos é reduzir o tempo de amostragem, no entanto isso implica em um aumento menor de concentração na câmara. Conseqüentemente, requer um sensor muito sensível para detectar pequenas mudanças de concentração. Geralmente medições de pequenas diferenças de concentração estão associadas a elevados erros relativos. Nestas condições outras considerações podem apresentar efeitos importantes, como por exemplo, homogeneidade.

Uma outra opção para reduzir os erros é adotar uma câmara com baixa razão de aspecto ( $A/V$ ), ou seja, um volume elevado em relação a área. Como consequência, na condição de supersaturação da água o maior volume da câmara proporciona grande diluição do gás transferido para a câmara e em condição de subsaturação confere baixa redução da concentração do gás. Adicionalmente a área menor implica em um fluxo menor e, por consequência, em uma menor alteração da concentração do gás na câmara. Novamente, esta condição conflita com a necessidade de aumento mínimo da concentração na câmara para que seja possível detectá-lo com precisão. Contrasta, também, com a recomendação de Kremer *et al.* (2003) de que a câmara ótima deve possuir alta relação área/volume. Provavelmente a recomendação foi baseada na ótica dos sensores e análises de gás pela necessidade de aumento da concentração no interior da câmara, mas não considera os erros causados pela mudança da concentração. A solubilidade do gás e a turbulência também são importantes, mas são parâmetros que não podem ser controlados.

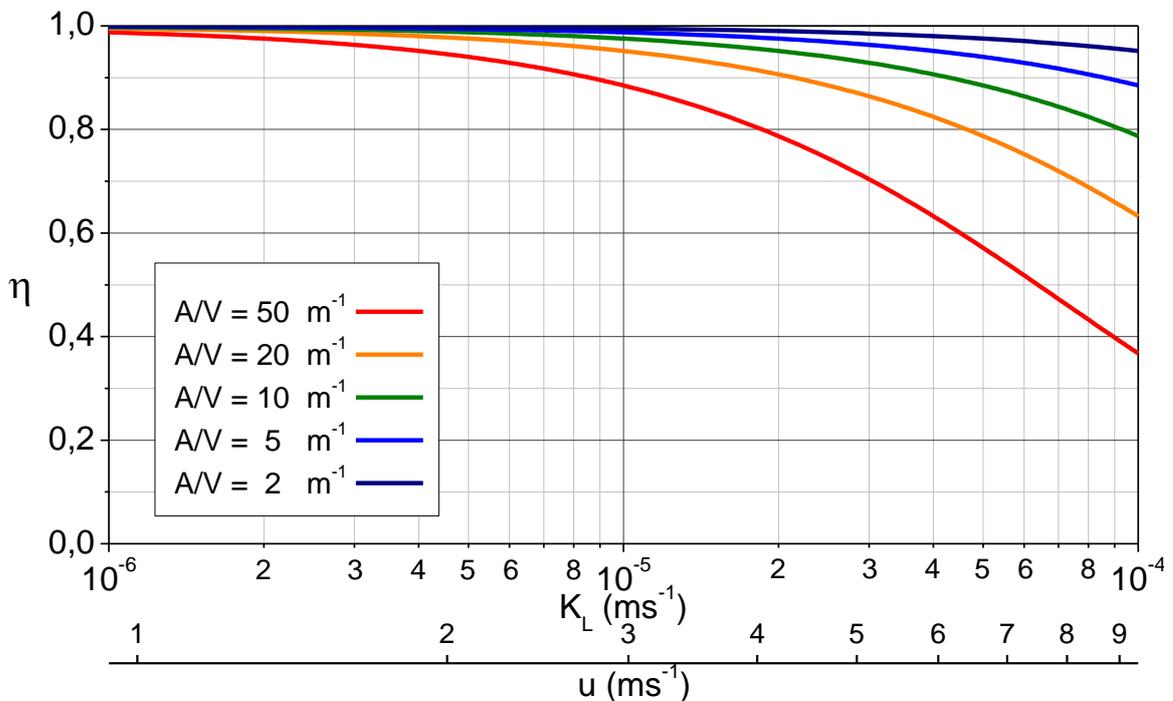


Figura 4.13 – Razão de estimativa para 10 min de medição em função de  $K_L$  e  $A/V$ .

A análise realizada se limita a um ponto de vista teórico, no qual considerou-se o processo no ambiente externo em regime permanente e assumiu-se o mesmo coeficiente de transferência no interior da câmara e no ambiente (isto é,  $\beta = 1$ ). Em outras palavras, a análise realizada não considerou qualquer alteração das condições de turbulência na camada limite aquática provocada pela câmara.

Na realidade, alguns fatores podem alterar a turbulência na camada limite aquática. As paredes da câmara exercem bloqueio da ação do vento e ondas. As mesmas paredes, estendidas abaixo da linha de água, podem causar tanto redução da turbulência na camada limite aquática, como também podem atuar como um elemento de rugosidade e

acrescentar turbulência se há movimento relativo entre a água e a câmara. Tudo depende da profundidade desta extensão, sua forma e distância entre as paredes, o tamanho dos vórtices e a velocidade da água relativa.

Por conseguinte, um questionamento quanto ao método de medição é relevante. Tradicionalmente as câmaras são mantidas fixas em uma posição no reservatório. Neste caso os movimentos superficiais da água podem formar grandes vórtices junto à parede da câmara, estendida abaixo da linha de água, e diminuir a camada limite aquática no interior da câmara. Uma alternativa a fim de reduzir este efeito é deixar a câmara à deriva no reservatório. Todavia, o efeito pode não ser totalmente evitado e perde-se a referência da medição pontual. Em contrapartida, caso o deslocamento da câmara não seja significativo é uma possibilidade a se estudar, uma vez que em muitos reservatórios e lagos as heterogeneidades superficiais de escalares são pequenas. Uma questão a ser respondida é quanto a alteração na velocidade de transferência interfere no fluxo.

#### 4.5.3 Análise de Erros Considerando Indução de Turbulência pelas Câmaras ( $\beta \neq 1$ )

A Figura 4.14 ilustra a variação exponencial da concentração de gás no volume interno da câmara flutuante, iniciando na mesma concentração da atmosfera, dado pela equação 4.20. O tempo adimensional,  $t^*$ , compreende os efeitos do tempo de medição, razão de aspecto da câmara, solubilidade do gás e velocidade de transferência dos gases. A taxa de variação da concentração também é influenciada pelo grau de saturação do gás na água, representado pelo parâmetro  $\alpha$  e pelo fator  $\beta$ .

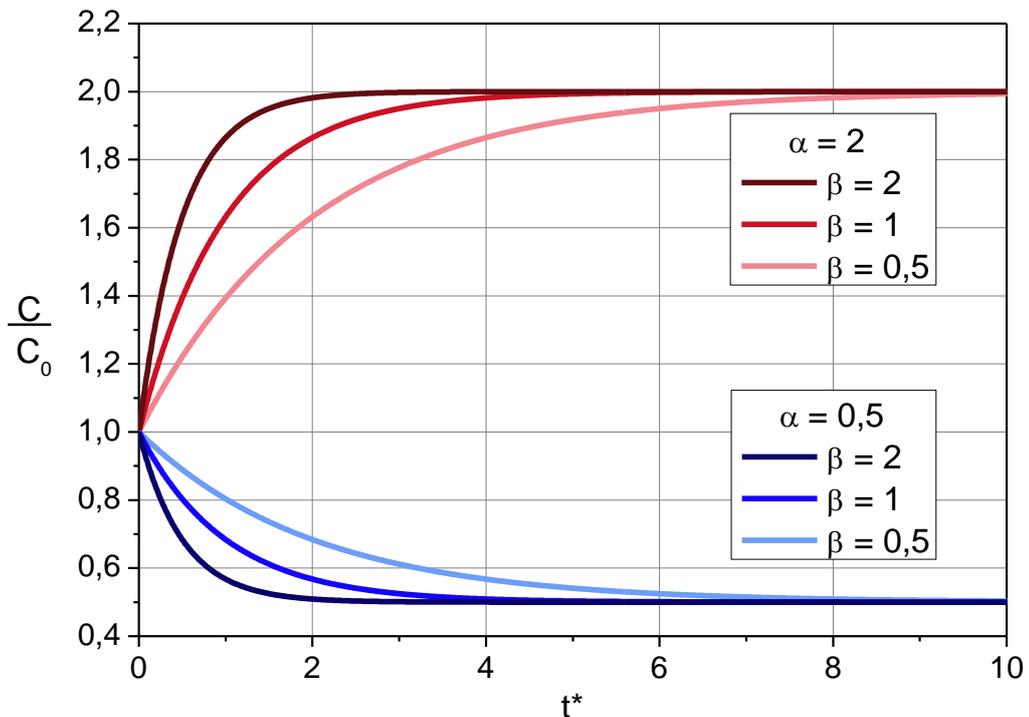


Figura 4.14 – Evolução temporal da concentração na câmara flutuante em função de  $\alpha$  e  $\beta$ .

Este resultado contradiz a forma usual de tratamento dos dados de concentração em câmaras flutuantes. A expectativa é que a variação da concentração de gás na câmara com o tempo seja linear. Uma medição é considerada válida quando a concentração inicial é próxima da atmosférica e os dados apresentarem crescimento ou decaimento linear com coeficiente de correlação superior a 0,90 (DUCHEMIN *et al.*, 1999).

A Figura 4.15 ilustra a razão de estimativa do fluxo em função de  $\beta$ . Para  $\beta < 1$  (a câmara reduz turbulência) o fluxo é subestimado para qualquer valor de  $t^*$  e para  $\beta > 1$  (a câmara induz turbulência) a razão de estimativa pode ser maior que 1 para baixos valores de  $t^*$ . Nestas condições, o fluxo pode ser subestimado para valores maiores de  $t^*$ . Observa-se, portanto, que a alteração do regime de turbulência provocado pela câmara pode gerar erros ainda maiores do que considerando apenas o efeito provocado pela redução (ou aumento) do gradiente de concentração (Figura 4.6,  $\beta=1$ ).

Adicionalmente, quando  $t^*$  tende a zero, o valor de  $\eta$  tende ao valor de  $\beta$ . Esse resultado pode ser interpretado na condição em que o tempo de monitoramento for muito baixo (próximo a zero) e a razão de estimativa tende ao valor de  $\beta$ , que é o parâmetro que representa a relação entre as velocidades de transferência. Ou seja, sob as condições ideais de menor alteração do sistema a ser medido ( $t^* \rightarrow 0$ ), o erro é proporcional ao grau de alteração da turbulência provocado pela câmara. Quando  $t^*$  tende a infinito as curvas se separam e  $\eta$  tende a zero. Isso pode ser interpretado com a condição de um tempo de monitoramento suficientemente elevado. Neste caso o fluxo real medido tende a zero, uma vez que a diferença de concentração é um número finito e  $t$  no denominador da equação 4.16 é significativamente alto.

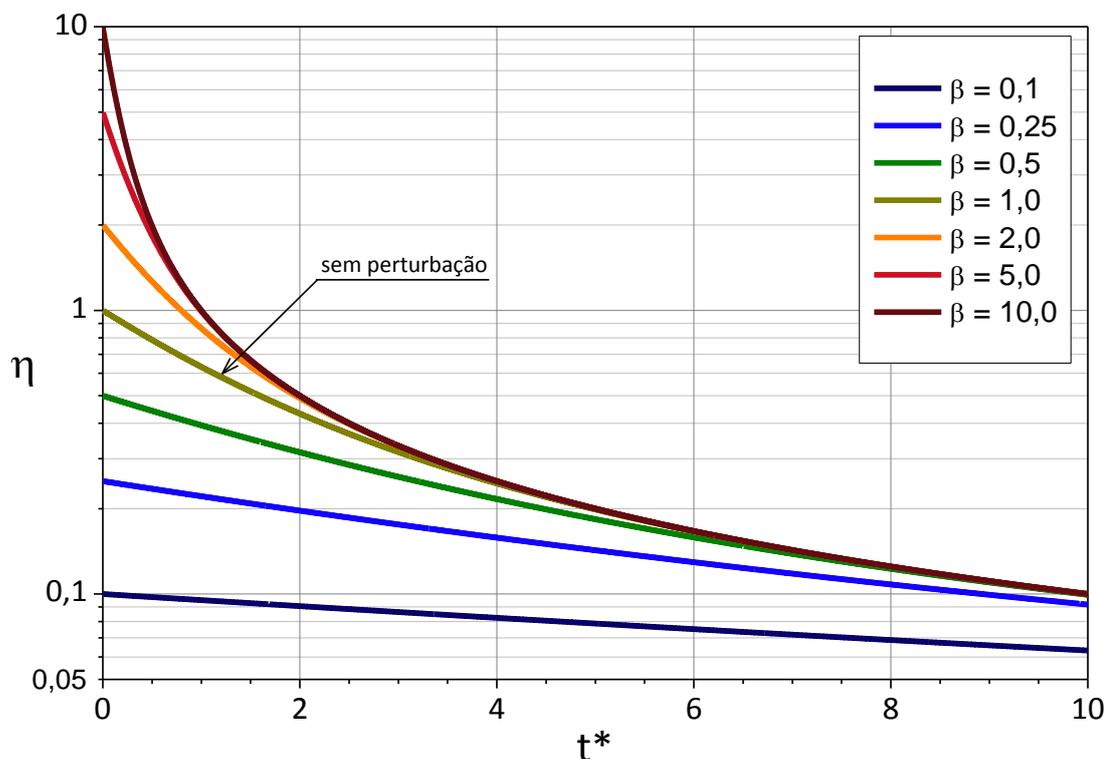


Figura 4.15 – Razão de estimativa em função de  $\beta$  e  $t^*$ .

A Figura 4.16 apresenta a razão de estimativa para a câmara proposta nesta pesquisa (com razão de aspecto  $A/V=7,5\text{ m}^{-1}$ ) em função de  $\beta$  e da velocidade de transferência, para um tempo de monitoramento de 10 minutos. Em uma análise geral, os fluxos são subestimados ( $\eta < 1$ ) para  $\beta < 1$  e superestimados ( $\eta > 1$ ) para  $\beta > 1$ . Em outras palavras, para níveis maiores de turbulência dentro da câmara do que fora (ambiente) o valor medido é maior do que o teórico, e para turbulência menor o fluxo é subestimado. De acordo com a Figura 4.16 a razão de estimativa é próxima do fator  $\beta$  para valores baixos da velocidade de transferência e menor do que  $\beta$  para valores elevados de  $K_L$ . Este efeito se intensifica para maiores valores do tempo de monitoramento (Figura 4.17).

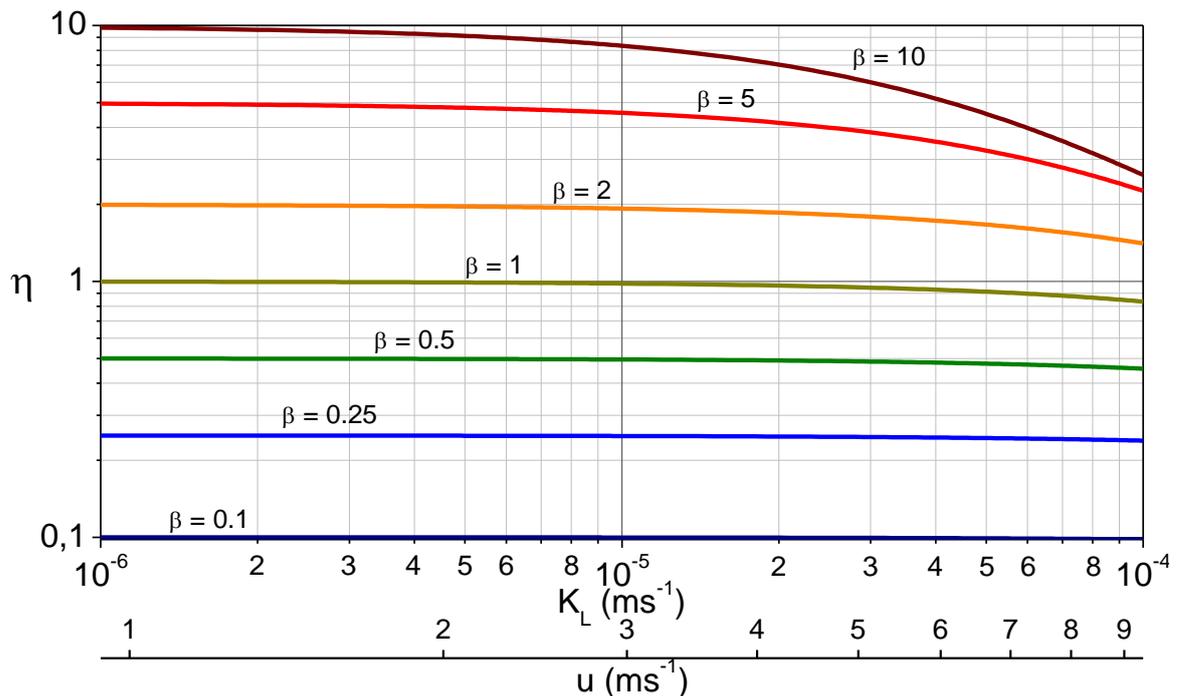


Figura 4.16 – Razão de estimativa para  $A/V=7,5\text{ m}^{-1}$  e tempo de medição de 10 minutos considerando  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  em água doce em função da influência da câmara na turbulência.

A Figura 4.17 apresenta a influência do tempo de monitoramento na razão de estimativa (de forma similar à Figura 4.16). Para um dado valor de  $\beta$ , quanto maior o tempo de monitoramento maior é a variação na razão de estimativa como função da velocidade de transferência. Um comportamento similar é observado analisando a influência da razão de aspecto.

As Figuras 4.15 a 4.17, originadas da equação 4.21, demonstram a complexidade do fenômeno e os parâmetros que interferem no fluxo, que são: tempo de medição, geometria da câmara e a turbulência dentro e fora da câmara. Novamente, a turbulência é altamente variável e não pode ser controlada, enquanto o tempo de monitoramento e a geometria podem ser padronizados.

Comparando os resultados com os de Vachon *et al.* (2010), aqueles autores demonstraram que em um ambiente sob regime de baixa turbulência a superestimativa pode alcançar valores até 10 vezes maiores do que o fluxo real e sob altos níveis de

turbulência a superestimativa é aproximadamente 50 %. Portanto, de forma geral a câmara superestima o fluxo em mais de 50 %. Esta informação permite que se analisem os gráficos anteriores para valores de  $\beta$  maior do que 1.

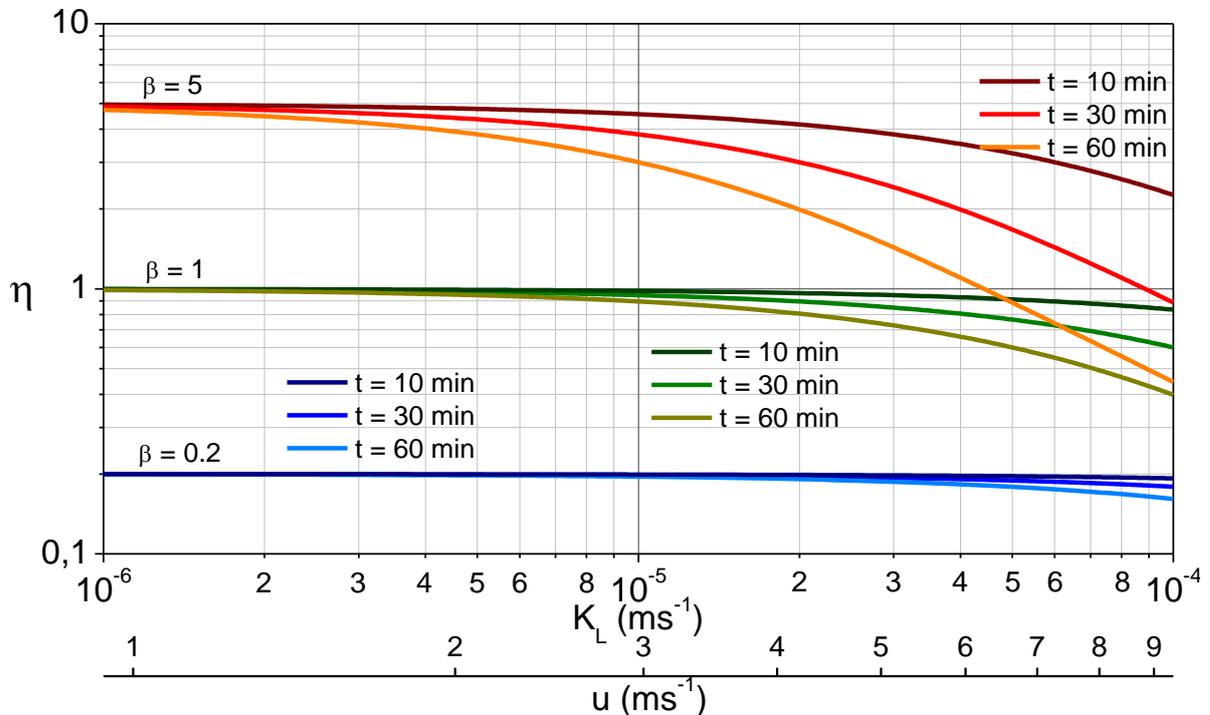


Figura 4.17 – Razão de estimativa para  $A/V=7,5\text{m}^{-1}$  em função do tempo de medição e da influência da câmara na turbulência para  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  em água doce.

Conforme apresentado nas Figuras 4.16 e 4.17, para níveis de alta turbulência a superestimativa de fluxos é atenuada em relação aos regimes de baixa turbulência, de forma similar aos resultados apresentados por Vachon *et al.* (2010). No entanto, a turbulência dentro da câmara é superior à exterior, e, portanto, a câmara acumula o gás mais rapidamente e desta forma reduz o gradiente e a transferência de massa é reduzida.

#### 4.5.4 Erros da Câmara e Correção dos Fluxos

Um dos desafios interessantes neste tipo de abordagem, é a possibilidade de ter-se um instrumento para correção de dados medidos, quaisquer que sejam as características da câmara. As formulações teóricas encontradas nesta pesquisa podem ser úteis para corrigir medições, se as velocidades de transferência dentro e fora da câmara são conhecidas. Considerando, por exemplo, a geometria da câmara de Vachon *et al.* (2010), com  $A = 0,1\text{ m}^2$ ,  $V = 23\text{ L}$ , tempo de monitoramento  $t = 10\text{ min}$ , parede abaixo da linha de água de  $6\text{ cm}$  e razão de aspecto correspondente é  $A/V = 4,35\text{ m}^{-1}$ . Nas condições experimentais relatadas, a velocidade média do vento foi  $u = 3,3\text{ m s}^{-1}$  e a temperatura da água era  $18,7^\circ\text{C}$ . Com base nas medições da taxa de dissipação de energia cinética turbulenta dentro e fora da câmara e na relação desta variável com a velocidade de transferência, o valor médio do fator  $\beta$  é  $2,15$  e a velocidade de transferência do ambiente é  $K_L = 11,9\text{ cm h}^{-1}$ . O valor do tempo

adimensional pode ser calculado pela equação 4.13, sendo  $t^* = 0,08364$ . A razão de estimativa é obtida pela equação 4.21,  $\eta = 1,97$ .

Entretanto, usualmente o fator  $\beta$  não é facilmente obtido. Esta restrição limita a correção de dados. Por exemplo, para o mesmo caso apresentado anteriormente o fator da câmara,  $\beta$ , variou de 1 a 10, correspondendo a razões de estimativa entre  $\eta = 0,96$  e  $\eta = 6,78$ . Isto ressalta uma contradição importante com a simplicidade da câmara. No entanto, a velocidade de transferência externa pode ser estimada a partir de equações empíricas parametrizadas em função da velocidade do vento (por exemplo, equações 4.6 a 4.8). Mas a influência da câmara na velocidade de transferência não é bem conhecida atualmente e depende do projeto da câmara, do comprimento da parede abaixo da linha de água, e do efeito destas sobre a turbulência. Desta forma, requer um procedimento detalhado de calibração. Esta questão requer um detalhamento mais aprofundado para interpretar corretamente as medições e o processo.

#### 4.6 ANÁLISE DE ERROS DAS CÂMARAS ASSOCIADOS AOS SENSORES

Uma questão importante, que requer atenção, é o da estimativa das incertezas de medição de uma dada variável. O fluxo de massa na interface água-ar, medido através das câmaras flutuantes, é função: (i) da diferença de concentração ( $\Delta C$ ), (ii) do tempo de medição ( $t$ ), (iii) do volume da câmara ( $V$ ) e (iv) da área da seção transversal ( $A$ ). Estas variáveis são independentes e apresentam, cada uma, uma incerteza.

Considerando uma função,  $F$ , determinada a partir de  $n$  variáveis  $X_i$  independentes, medidas experimentalmente, tem-se:

$$F = F(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (4.22)$$

A incerteza no resultado de  $F$  é dada por Coleman e Steele (1998) e Vuolo (1996):

$$U_F^2 = \left( \frac{\partial F}{\partial X_1} \right)^2 U_{X_1}^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial X_2} \right)^2 U_{X_2}^2 + \dots + \left( \frac{\partial F}{\partial X_N} \right)^2 U_{X_N}^2 \quad (4.23)$$

na qual  $U_{X_i}$  é a incerteza na medida da variável  $X_i$  e  $U_F$  é a incerteza da função  $F$ .

Considerando apenas a influência da técnica de medição da concentração dos gases na câmara a incerteza na estimativa do fluxo medido,  $q$ , dado pela equação 4.16 pode ser escrita como:

$$U_q^2 = \left( \frac{\partial q}{\partial \Delta C} \right)^2 U_{\Delta C}^2 = \left( \frac{\Delta C V}{t A} \right)^2 \left( \frac{U_{\Delta C}}{\Delta C} \right)^2 = q^2 \left( \frac{U_{\Delta C}}{\Delta C} \right)^2 \quad (4.24)$$

O sensor de CO<sub>2</sub> GMP343 da Vaisala utilizado nesta pesquisa apresenta, na faixa de leitura de 0 a 2000 ppmv de concentração uma incerteza de  $\pm (5 \text{ ppmv} + 2\% \text{ da leitura})$  (VAISALA, 2007). Existem sensores de CO<sub>2</sub> com diversas faixas de operação e diferentes precisões. A título de comparação, o sensor LI-840A da LI-COR apresenta incerteza inferior a 1 % da leitura (LI-COR Biosciences, 2013). Isto posto, para o sensor GMP343 a incerteza da medida diferencial de concentração entre dois instantes, final e inicial é ( $\Delta C = C_f - C_i$ ):

$$U_{\Delta C}^2 = \left( \frac{\partial \Delta C}{\partial C_f} \right)^2 U_{C_f}^2 + \left( \frac{\partial \Delta C}{\partial C_i} \right)^2 U_{C_i}^2 = (1)^2 (5 + 0,02C_f)^2 + (-1)^2 (5 + 0,02C_i)^2 \quad (4.25)$$

Combinando as equações 4.24 e 4.25 com a incerteza do sensor, dividindo o resultado da incerteza absoluta do cálculo do fluxo teórico, conforme apresentado pela equação 4.15, e associando o resultado ao valor de  $\eta$ , e tomando a concentração final dada pela equação 4.20, obtém-se:

$$U_{\eta}^2 = \eta \left\{ \left[ 5 + 0,02C_0 \left( \alpha + (1 - \alpha) \exp(-\beta t^*) \right) \right]^2 + (5 + 0,02C_0)^2 \right\} \quad (4.26)$$

A equação 4.26 define a incerteza do fluxo medido, em termos relativos ao fluxo teórico em função de variáveis previamente definidas. Observa-se que, diferentemente do erro relativo ao método de medição definido pelo parâmetro  $\eta$ , o erro decorrente da precisão do sensor também depende da concentração do gás na atmosfera,  $C_0$ , e do grau de saturação do gás na água,  $\alpha$ .

A Figura 4.18 apresenta a variação do parâmetro  $\eta$  (Equação 4.26) com a incerteza de medição. Observa-se que a incerteza devido ao sensor diminui quanto maior a concentração do gás na água, a velocidade de transferência e o tempo de medição. Este resultado é explicado porque, nestes casos, o fluxo é maior e a mudança de concentração na câmara é maior, logo o erro relativo ao sensor é menor. Todavia, as condições para as quais o erro relativo das medições do sensor diminui apresentam um efeito oposto no erro conceitual do método, discutido nas seções anteriores.

Possivelmente esta é uma das razões que dificulta definir uma câmara ótima, entendida como uma relação área/volume e um tempo de medição ótimos, que reduzem os erros do método. O erro do equipamento ou técnica de análise da concentração do gás é função das mesmas variáveis que interferem no erro conceitual do método e também da concentração do gás no ar e na água.

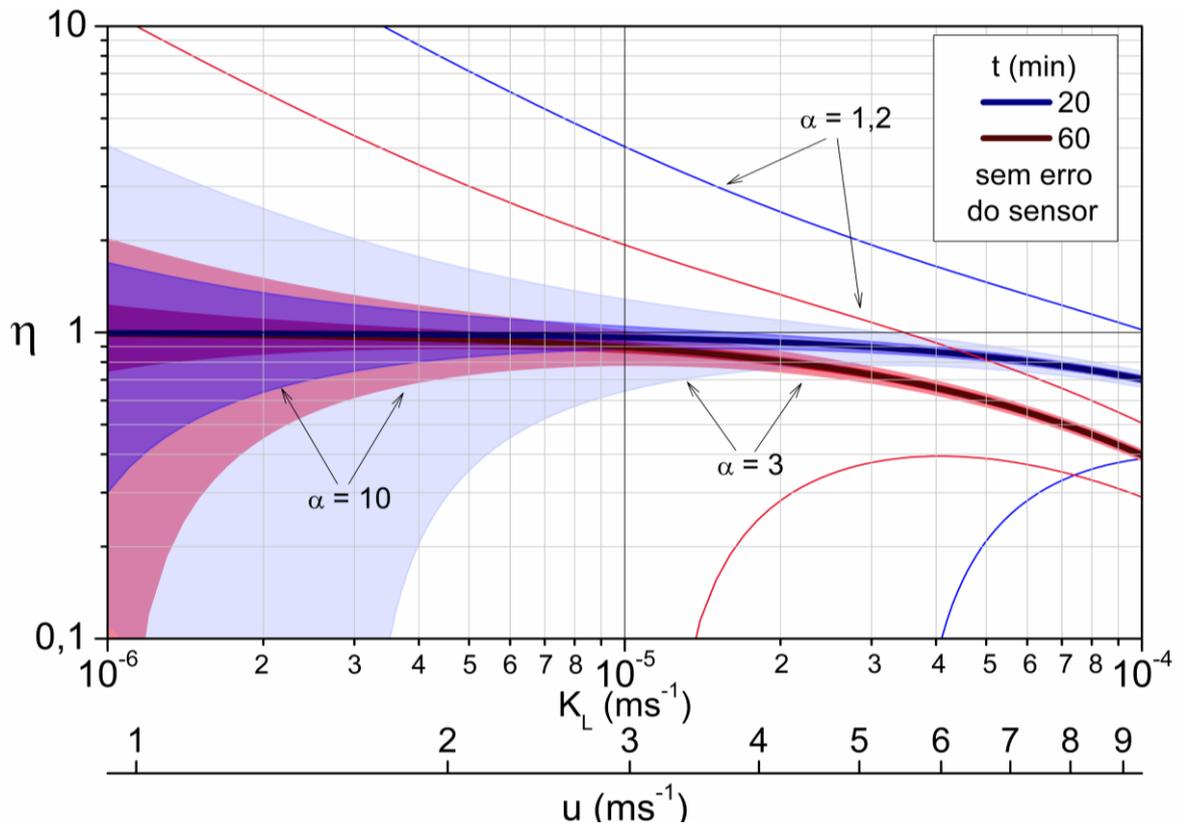


Figura 4.18 – Razão de estimativa e incerteza em função do tempo de medição e  $\alpha$  sem influência da câmara na turbulência para  $A/V=7,5\text{m}^{-1}$   $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  em água doce.

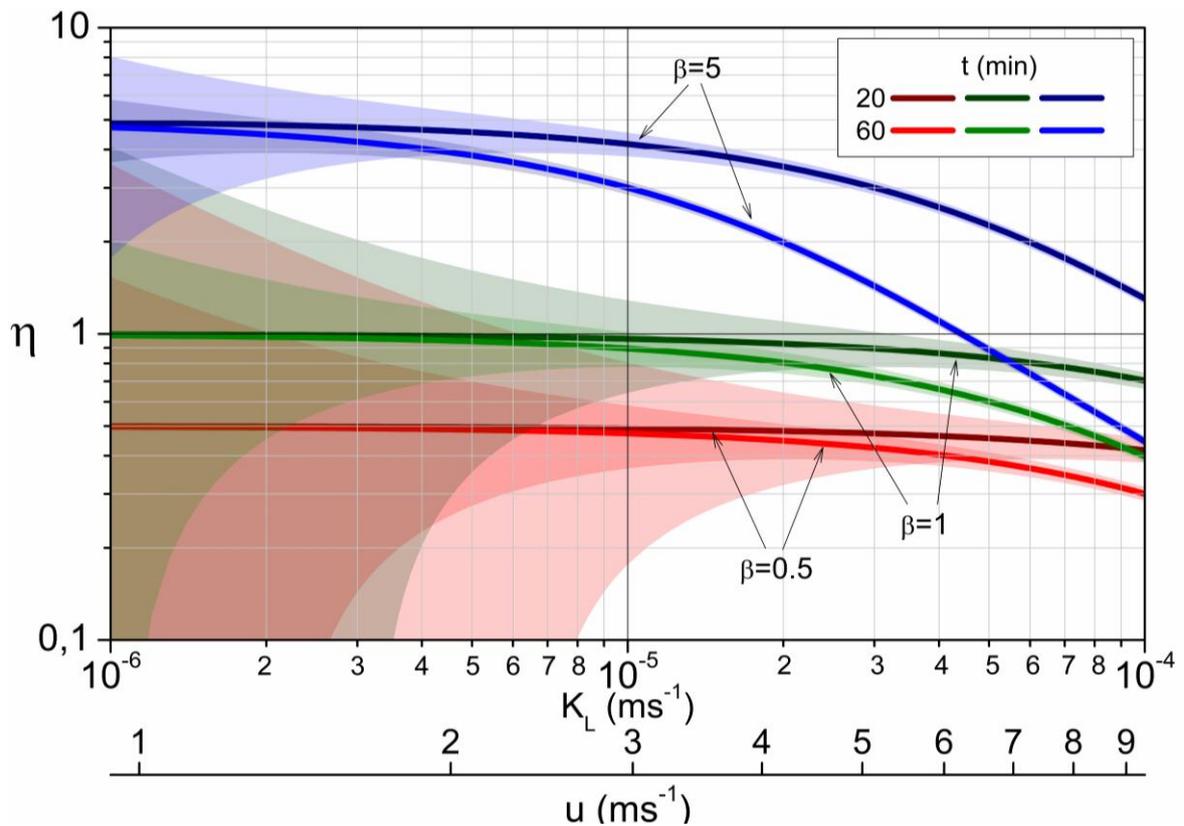


Figura 4.19 – Razão de estimativa e incerteza para  $A/V=7,5\text{m}^{-1}$  em função do tempo de medição e da influência da câmara na turbulência para  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  em água doce e  $\alpha = 3$ .

A análise anterior da Figura 4.18 foi realizada desconsiderando a influência da câmara na turbulência ( $\beta=1$ ). A Figura 4.19 apresenta análise similar, considerando a influência adicional do parâmetro  $\beta$ . O efeito observado em relação à Figura 4.18 é que o erro relativo das medições com o sensor diminui com o aumento de  $\beta$ , como já mencionado anteriormente. Quando  $\beta$  é maior, maior o grau de turbulência na câmara e maior o fluxo, logo maior a mudança de concentração na câmara e menor o erro relativo à análise de concentração de gás.

#### 4.7 RESUMO E CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A câmara construída apresenta uma relação área-volume similar a outras câmaras apresentadas na literatura (Tabela 4.1). No entanto, no que concerne aos materiais empregados, assegura-se valores acessíveis e de baixo custo, apesar dos custos relativos ao sensor, bateria, bomba e data logger.

A vantagem da câmara com medição contínua é a maior facilidade de obtenção dos dados, reduzindo os trabalhos convencionais de coleta de amostra de gases do interior, armazenamento em recipientes especiais e posterior análise em laboratório. Mesmo que as análises possam ser feitas em campo com o transporte dos equipamentos laboratoriais, ainda assim é uma tarefa dispendiosa e logisticamente complexa (LAMBERT e FRECHETTE, 2005).

Em contraste com a maioria das publicações anteriores, muitos parâmetros adicionais como a geometria da câmara, condições ambientais (especialmente na água) dentro e fora da câmara interferem no fluxo medido significativamente. Estas imprecisões não foram consideradas em campanhas de medições reportadas na literatura. E a análise desenvolvida permite corrigir estas imprecisões.

O primeiro resultado demonstrou que a relação entre a área da seção transversal da câmara na linha de água e o volume da câmara acima do nível de água, denominado neste texto razão de aspecto, é um importante fator de escala característico. Quanto maior a área, maior é o fluxo de massa na interface e quanto maior o volume menor é o aumento ou diminuição da concentração de gás no volume interno da câmara. A razão de aspecto controla a taxa de mudança da concentração. Quanto maior a razão área/volume, maior será o aumento ou diminuição da concentração de gás.

O segundo parâmetro interferente a ser considerado é o tempo de amostragem. Quanto maior o tempo de amostragem, maior será a mudança de concentração na câmara, e conseqüentemente maior a interferência da câmara em comparação com um sistema não perturbado. Em terceiro lugar a velocidade do processo é regida pela velocidade de transferência na interface água-ar, o qual reflete a intensidade da turbulência na camada limite aquática. Quanto maior a velocidade de transferência, maior a taxa de aumento (ou redução) da concentração na câmara.

Estes parâmetros interagem provocando uma maior ou menor, mais rápida ou mais lenta mudança da concentração no interior da câmara. Sob o aspecto teórico do processo físico, é mais interessante que a mudança da concentração não seja muito elevada pelo fato da alteração da concentração na câmara diminuir o fluxo, dado que o gradiente entre a água e o ar interno se reduz com o tempo. Desta forma, a maior reprodutibilidade do processo real ocorre sob pequenas da concentração do gás na câmara. No entanto, esta situação entra em contradição com a necessidade de alteração mínima da concentração para que seja possível detectar, com melhor precisão, a mudança de concentração, seja qual for a técnica. Quanto maior o aumento (ou diminuição) da concentração, menor será o erro no cálculo do fluxo, observando isoladamente a questão de medição. Estas duas necessidades que exigem condições opostas, naturalmente apontam para um ponto ótimo, ou seja, uma condição na qual o erro geral é minimizado. Isto é, o erro devido à interferência no processo físico devido à mudança de concentração na câmara e o erro devido ao processo de medição.

Na primeira análise, a velocidade de transferência foi considerada igual no interior da câmara e no ambiente externo, e sob esta condição a câmara sempre subestima o fluxo real. Todavia, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho, verificação experimental ou análise teórica que corrobore tal resultado. Pelo contrário, a literatura reporta que as câmaras superestimam o fluxo.

A segunda análise considera diferenças entre a turbulência dentro da câmara e no ambiente, isto é, diferentes velocidades de transferência, baseados em observações da literatura. A análise demonstrou a significativa influência dos diferentes regimes de turbulência. Para baixas condições de turbulência no ambiente a indução de turbulência adicional pela câmara controla significativamente os fluxos, os quais são superestimados. Para níveis significativos de turbulência as perturbações adicionais provocadas pela câmara são de menor importância, e, adicionalmente, compensadas pela rápida mudança de concentração de gás.

Estas questões expõem a dificuldade de análise de uma câmara flutuante nas condições encontradas em campo, e quase tão difícil seria também em laboratório sob condições mais controladas. Desta forma, esta análise não pretende invalidar ou desmerecer o uso das câmaras, mas sim discutir suas limitações técnicas e erros envolvidos. O uso displicente das câmaras e a aceitação do resultado sem reflexões quanto ao seu nível de precisão pode comprometer toda a análise feita até então sobre emissões de CO<sub>2</sub> em reservatórios e tomadas de decisões.

A análise teórica baseou-se em análise baseada na consideração de um processo estacionário, exceto no volume gasoso dentro da câmara. Considera-se, portanto, que a concentração do gás no ar, a concentração do gás na água, os coeficientes de transferência interno e externo são constantes. Os aspectos termodinâmicos no interior da câmara são desprezíveis como variações de temperatura, pressão e volume. Estes últimos são desprezíveis desde que o tempo de medição seja pequeno. Adicionalmente, as variações de

pressão e volume decorrentes do aumento da massa de gás na câmara são desprezíveis. A temperatura, que pode provocar as maiores alterações, é praticamente constante em um horizonte curto de tempo, o tempo de medição. E para auxiliar a garantir um processo isotérmico, a câmara é revestida com material isolante e reflexivo para evitar aquecimento devido à incidência de radiação solar.

Elevados tempos de medição não são recomendados uma vez que, neste caso, as variações de temperatura podem ser importantes e a concentração no volume da câmara tende ao equilíbrio com a fase líquida. Desta forma a câmara age como um mecanismo para medir a concentração de equilíbrio com a água e não o fluxo real.

Para avaliar o fluxo real, a taxa inicial de variação da concentração (em  $t = 0$ ) no momento no qual a câmara é posicionada sobre a água deve ser utilizada, ao contrário da taxa de variação média sobre um determinado período de tempo. Desta forma a análise de dados medidos pode ser feita por uma regressão dos dados de concentração e obter a derivada em  $t = 0$ . Esta derivada representa o fluxo inicial, o qual sofre influência apenas da velocidade de transferência.

Conforme demonstrado pelo balanço de massa na câmara flutuante, a concentração no volume gasoso varia exponencialmente com o tempo e a literatura sugere uma regressão linear dos dados, inclusive descartando as medições que não apresentam uma boa correlação linear. Kutzbach *et al.* (2007) realizaram uma análise similar para câmaras usadas em medições em solo e também obtiveram uma evolução exponencial da concentração com o tempo na câmara. Eles realizaram comparação entre a regressão linear e exponencial dos dados para estimar os fluxos. Os autores demonstraram que a regressão linear pode subestimar a derivada em  $t = 0$  em até 40 % em relação à regressão não-linear, baseado apenas no efeito de mudança do gradiente de concentração. Kutzbach *et al.* (2007) recomendam que as câmaras apresentem pequeno volume e longos tempos de medição para dar ênfase a não linearidade da resposta da concentração.

Os resultados indicaram que as medições com câmaras flutuantes podem sub ou superestimar os fluxos. O método para prever e corrigir estes erros requer medições de turbulência na água, próximo à superfície, dentro e fora da câmara, o que é usualmente difícil e oneroso. Simples estimativas destas condições, baseados na velocidade do vento, podem auxiliar as correções. Estas questões, de certa forma, limitam as vantagens das câmaras como uma tecnologia barata e que garante grande mobilidade, o que é essencial para uma alta cobertura espacial. As aplicações futuras das câmaras flutuantes devem: (i) possuir calibração e preferivelmente um projeto padronizado, (ii) requer experimentos para relacionar a turbulência induzida pela câmara para corrigir as medições para diferentes condições ambientais, (iii) considerar medições de condições ambientais e tempo de medição, assim como as características da câmara.

A princípio, não se pode afirmar se  $\beta$  é maior ou menor do que a unidade, isto é, se o coeficiente na câmara é maior ou menor do que no ambiente. Tal fato é uma incerteza em

virtude das várias interações físicas que ocorrem. Um fator indutor de aumento de turbulência e do coeficiente é o vento, o qual é impossibilitado de atuar na interface água-ar diretamente sobre a câmara, portanto, sob esta ótica o coeficiente no interior é menor.

Em contrapartida, a movimentação da massa líquida, por menor que seja, através das paredes da câmara submersas podem induzir a formação de vórtices e reduzir a camada limite aquática e provocar aumento do coeficiente. Ou ainda, as paredes podem estar bastante submersas sendo suficientes para inibir qualquer movimentação da água capaz de interferir na camada limite próxima à superfície. Tais hipóteses devem ser verificadas experimentalmente e teoricamente.

Outro fato importante constado em campo é que com a presença de vento a câmara oscila devido às ondas formadas e ao próprio vento. Esta movimentação pode induzir turbulência no interior da câmara. Cabe destacar que, algumas câmaras como a desenvolvida neste trabalho apresentam um ventilador de pequena potência no seu interior a fim de promover a circulação da massa de ar e garantir homogeneidade indispensável para as medições e considerações teóricas. A circulação de ar, apesar de pequena, pode induzir o aumento do coeficiente, todavia não se sabe com que grau de magnitude.

As incertezas nas estimativas das taxas de emissões de GEE limitam as análises quantitativas de risco-benefício ou impacto-benefício comparativas com outras fontes energéticas. As estimativas corretas são necessárias para nortear questões políticas, tomadas de decisão e aplicação de medidas mitigatórias. Neste contexto, os erros de projeto, os erros conceituais e as vantagens aparentes das câmaras, como simplicidade e custo, magnetizam os usuários menos experientes a ignorar outras técnicas ou limitações das câmaras.

# CAPÍTULO 5

## ÁREA DE ESTUDO E MÉTODOS

*“The amount of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emitted varies (a) among reservoirs (as function of drainage basin characteristics, reservoir morphology, climate, etc.); (b) within reservoirs (along longitudinal gradients from tributaries to the dam, before and after the dam, etc.); and (c) over time (with reservoir aging, seasonally, daily, with changes in anthropogenic activities in the drainage basin, and with dam operation depending on energy needs and precipitation regime). Attempts to estimate the amounts of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emitted to the atmosphere should consider such variability which makes it a complex task.”*

*Mendonça et al. (2012)*

*“O que nós podemos fazer com os recursos que nós temos?”  
(Informação verbal)<sup>1</sup>*

*“Everything should be made as simple as possible, but not simpler.”*

*Albert Einstein (1879-1955)*

Neste capítulo são apresentados o Reservatório Vossoroca, objeto de estudo desta pesquisa e os principais métodos utilizados, especialmente aqueles referentes às campanhas e as estratégias de monitoramento dos fluxos de CO<sub>2</sub> na interface água-ar e dos perfis de parâmetros limnológicos. Os principais parâmetros de relevância para a estratégia de monitoramento nictemeral na coluna de água foram: temperatura, pH, DIC, OD, condutividade e turbidez. Adicionalmente são apresentadas as características da plataforma flutuante desenvolvida, nesta pesquisa, para o monitoramento contínuo dos perfis de temperatura com custo acessível.

### 5.1 O RESERVATÓRIO VOSSOROCA COMO ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é a represa Vossoroca, pertencente à bacia do rio São João (Figura 5.1, 5.2 e 5.3), e apresenta como principais corpos de água formadores os rios São João, Vossoroca e Fojo. O reservatório foi concluído em 1949, abrange uma área de 330 ha e um volume de 35,7x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>; possui profundidade média de 8 m e máxima de 17 m e, tem como função principal regularizar a vazão para o reservatório de Salto do Meio e consequente geração na usina hidrelétrica de Chaminé, situada 7,1 km a jusante, com capacidade de 18 MW, localizada na margem esquerda do Rio São João. Nos arredores da represa predominam áreas rurais destinadas ao lazer e a montante deste lago artificial o solo é destinado à agricultura (FAVORETO *et al.*, 2003; RODRIGUES *et al.*, 2005; BLENINGER *et al.*,

---

<sup>1</sup> Frase de Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes, proferida em reunião informal na Universidade Federal do Paraná – UFPR em Curitiba – PR em dezembro de 2010.

2010). O reservatório apresenta 64 anos de idade, tempo suficiente para ser considerado estável em relação aos processos de produção de GEE.

O rio São João atravessa os municípios de Tijucas do Sul e São José dos Pinhais e tem sua foz na Baía de Guaratuba, no litoral do Paraná. Este rio atravessa regiões urbanas e áreas com cobertura vegetal abundante, com predomínio de floresta tropical. O reservatório em estudo está localizado na região norte do município de Tijucas do Sul, na porção superior do rio São João. Grande parte da área de cobertura do reservatório está inserida na área de Preservação Ambiental de Guaratuba, com exceção de duas pequenas porções ao sul da rodovia BR 376, a qual atravessa 2 braços do reservatório (BLUM *et al.*, 2005).

A região de estudo se localiza no primeiro planalto paranaense. Apresenta clima classificado como subtropical úmido com verões quentes, médias de temperatura do mês mais quente não superiores a 22°C e com mais de cinco geadas noturnas anualmente e invernos com geadas. A precipitação anual é de 1800 mm a 2000 mm e a altitude local é de 850 m. O tipo de solo predominante é o Cambissolo na porção sul do reservatório, Podzólico vermelho-amarelado em regiões ao norte e Latossolo vermelho-amarelo ao leste da represa (SILVEIRA, 2005). Segundo este autor, a vegetação na região da represa do Vossoroça compreende em grande parte Floresta Ombrófila Mista Montana (Floresta com Araucária). Na porção mais oriental observam-se elementos característicos da Floresta Ombrófila Densa (Floresta Atlântica) ocorrendo de maneira esparsa.

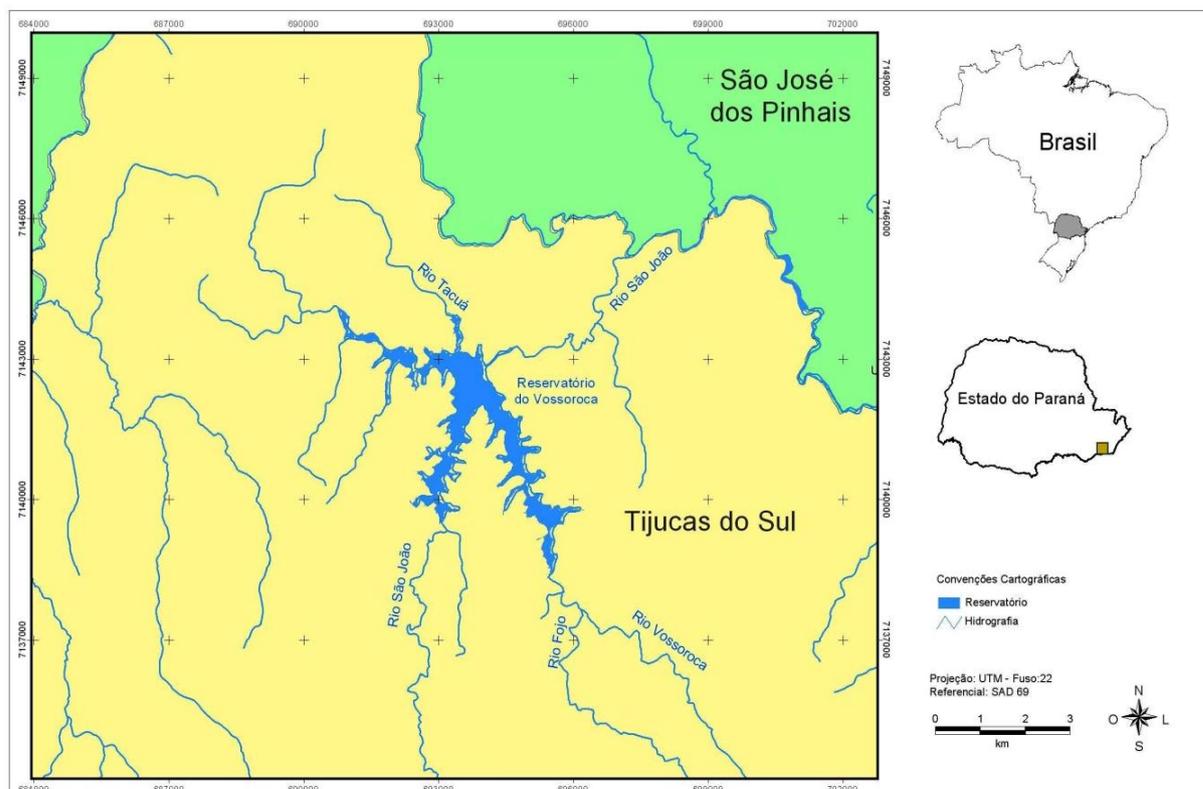


Figura 5.1 – Localização geográfica do reservatório Vossoroça e hidrografia local.

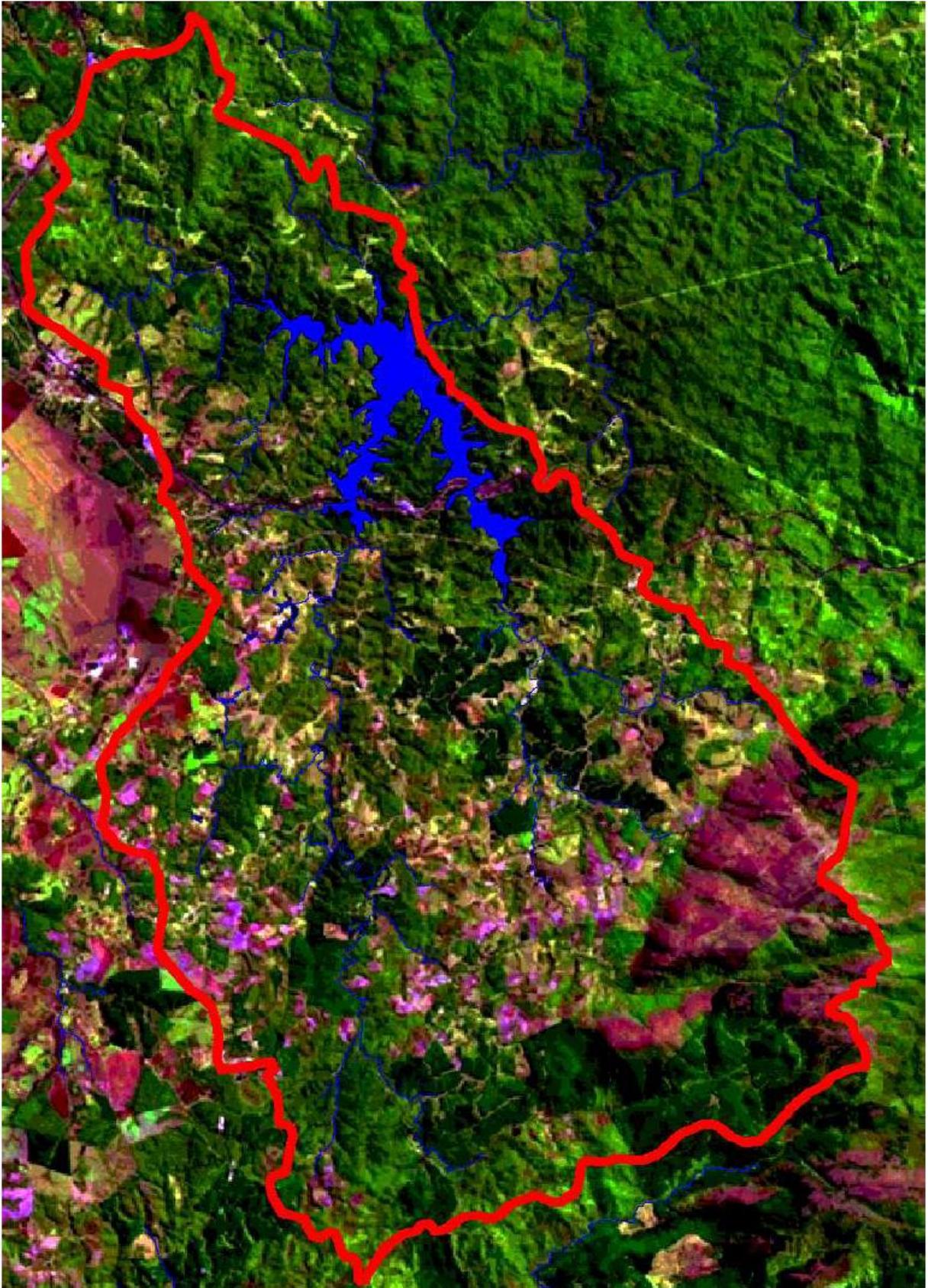
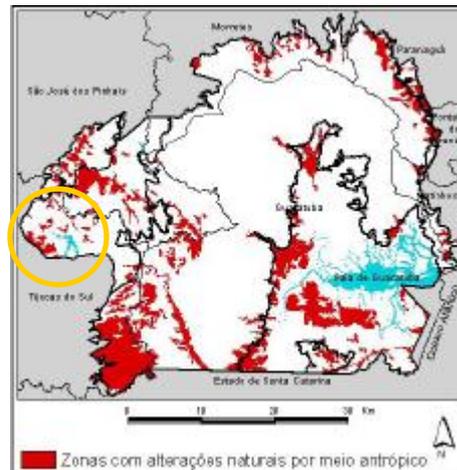


Figura 5.2 – Imagem de Satélite Landsat 7 com destaque para a bacia e rios permanentes.

Fonte: FAVORETO *et al.* (2003)

A montante da represa, o rio São João passa por áreas rurais do município de Tijucas do Sul e São José dos Pinhais com pouca alteração natural por atividade antrópica (ver Figura 5.3). Na bacia hidrográfica, encontram-se áreas essencialmente agrícolas com destaque para produção de milho, feijão e hortaliças. O manejo das culturas é realizado de forma tradicional, com uso intensivo de agrotóxicos (HASS E MINE, 1999). O uso e ocupação do solo na região do reservatório Vossoroça correspondem, de acordo com Silveira (2005), à silvicultura com predominância de *Pinus ssp.*, agricultura com áreas de cultivo de banana, culturas diversas, pecuária, entre outros, e ainda floresta em estágio avançado e intermediário de sucessão vegetal, sendo a primeira pouco alterada e a segunda, alterada e bem recomposta.



**Figura 5.3 – Zonas com alterações por meio antrópico na APA Guaratuba com destaque para a região do reservatório do Vossoroça.**

Fonte: SILVEIRA (2005)

## 5.2 MONITORAMENTO TÉRMICO E METEOROLÓGICO

Nesta pesquisa, as emissões de GEE são consideradas a partir de uma reflexão sobre a dinâmica integrada de processos físicos, químicos e biológicos. A consideração de que a estrutura térmica do reservatório, suas forçantes e alterações verticais, corroboram a hipótese de que o foco metodológico seja contruído com esta filosofia. Dentro deste contexto, perfis de temperatura na água são a base para a calibração do modelo de evolução térmica e para o estabelecimento das interfaces entre a estrutura térmica do reservatório e as substâncias dissolvidas, seu transporte e suas emissões. A combinação de informações de perfis na coluna de água e condições atmosféricas, são a base de monitoramento desta pesquisa.

Estas informações podem ser obtidas por meio de monitoramento por sensores (com uma sonda multiparamétrica U-53 da Horiba) ou então, manualmente, trazendo a amostra até a superfície por meio da Garrafa de Van Dorn e determinando os parâmetros com auxílio de sensores independentes. No entanto, esta abordagem fornece a informação com baixa resolução temporal e dependente da frequência das atividades de campo. O

objetivo é a obtenção de informações com maior frequência com um sistema de monitoramento contínuo da temperatura em diversas profundidades, utilizando uma plataforma fixa na superfície com uma cadeia de termistores para medição do perfil de temperatura e um registrador de dados. Medições de variáveis limnológicas com alta frequência por meio de sistemas similares são destacados por alguns pesquisadores (READ *et al.*, 2011; YEATES *et al.*, 2008; JENNINGS *et al.*, 2012).

Read *et al.* (2011) demonstraram o potencial de uso de informações de uma cadeia de termistores com alta frequência de monitoramento para estabelecer com precisão índices de estratificação e mistura no lago. Yeates *et al.* (2008) destacam a importância de informações da cadeia de termistores para melhorar a calibração e habilidade de descrição da hidrodinâmica em lagos e reservatórios estratificados. Jennings *et al.* (2012) analisaram os efeitos de episódios de forçantes meteorológicos e hidrológicos em lagos através de dados de alta frequência obtidos de estações meteorológicas e cadeias de termistores em sete lagos.

O ciclo diário de aquecimento e resfriamento pode influenciar o fluxo difusivo de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. A estratificação temporária durante o dia no epilimnio depende da insolação, da estratificação residual do dia anterior e da velocidade do vento. Durante o dia o fluxo é menor, e, quando cai a noite, ocorre perda de energia na superfície e ocorrem correntes convectivas aumentando o fluxo difusivo de metano e dióxido de carbono (CRILL *et al.*, 1988). O uso de sensores automáticos de CO<sub>2</sub> e cadeias de termistores podem produzir séries de dados valiosas para compreender melhor as emissões de CO<sub>2</sub> (RUDORFF *et al.*, 2011).

### **5.2.1 Construção da Plataforma Flutuante e Sensores de Temperatura**

Um esquema da concepção da plataforma é ilustrado nas Figuras 5.4. e 5.5. A plataforma, construída em aço, possui dimensões horizontais de 2 m x 2 m. A flutuabilidade é promovida por 4 tambores plásticos com volume de 200 L cada, que garantem, em conjunto, um empuxo capaz de suportar uma carga de aproximadamente 800 kg. Em três posições distribuídas simetricamente na plataforma foram fixados cabos de aço presos a lastros (blocos de concreto) no fundo do reservatório. Ligado a estes cabos, um pequeno elemento flutuante mantém o cabo de aço esticado e distante do cabo central para evitar que possam se enrolar quando ocorre maior flutuação de nível do reservatório.

Sobre a estrutura há uma tela metálica rígida para permitir o acesso, manutenção e permanência na plataforma. Acima da estrutura foram instalados o data-logger e o painel solar, os quais ficam protegidos do furto dentro de uma gaiola metálica.

O monitoramento foi realizado por sensores de temperatura LM 35. Estes sensores são de baixo custo, apresentam a resposta linearizada em termos de voltagem e são comuns no mercado. Os sensores foram montados dentro de pequenos recipientes de alumínio e preenchidos com resina epóxi a fim de isolar o contato direto da água com as conexões

elétricas do sensor, em especial sob altas pressões. O sensor foi posicionado aderido à parede metálica a fim de garantir maior resposta às variações térmicas na água. O sinal e alimentação de cada sensor são realizados por um cabo individual de 3 vias blindado. Para evitar movimentação do cabo, devido à sua flexibilidade, próximo à base do sensor, um prensa-cabos foi fundido à estrutura de alumínio no qual se encontra o sensor.

Os sensores foram calibrados em laboratório a partir de um termômetro de mercúrio de precisão de  $0,01^{\circ}\text{C}$ . A calibração foi realizada com dois pontos, um a aproximadamente  $0^{\circ}\text{C}$  e outro a aproximadamente  $30^{\circ}\text{C}$ . O sistema foi calibrado após pronto, os cabos nas dimensões finais e com a resposta do data-logger. Um capacitor de  $0,3\text{ mF}$  foi adicionado em paralelo para cada sensor para eliminar oscilações de interferentes. Durante a calibração o sistema foi mantido em equilíbrio térmico por aproximadamente 20 minutos antes da leitura. Após a calibração foi realizada uma verificação em 5 diferentes temperaturas. A precisão final considerando a faixa de operação e a calibração é de  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

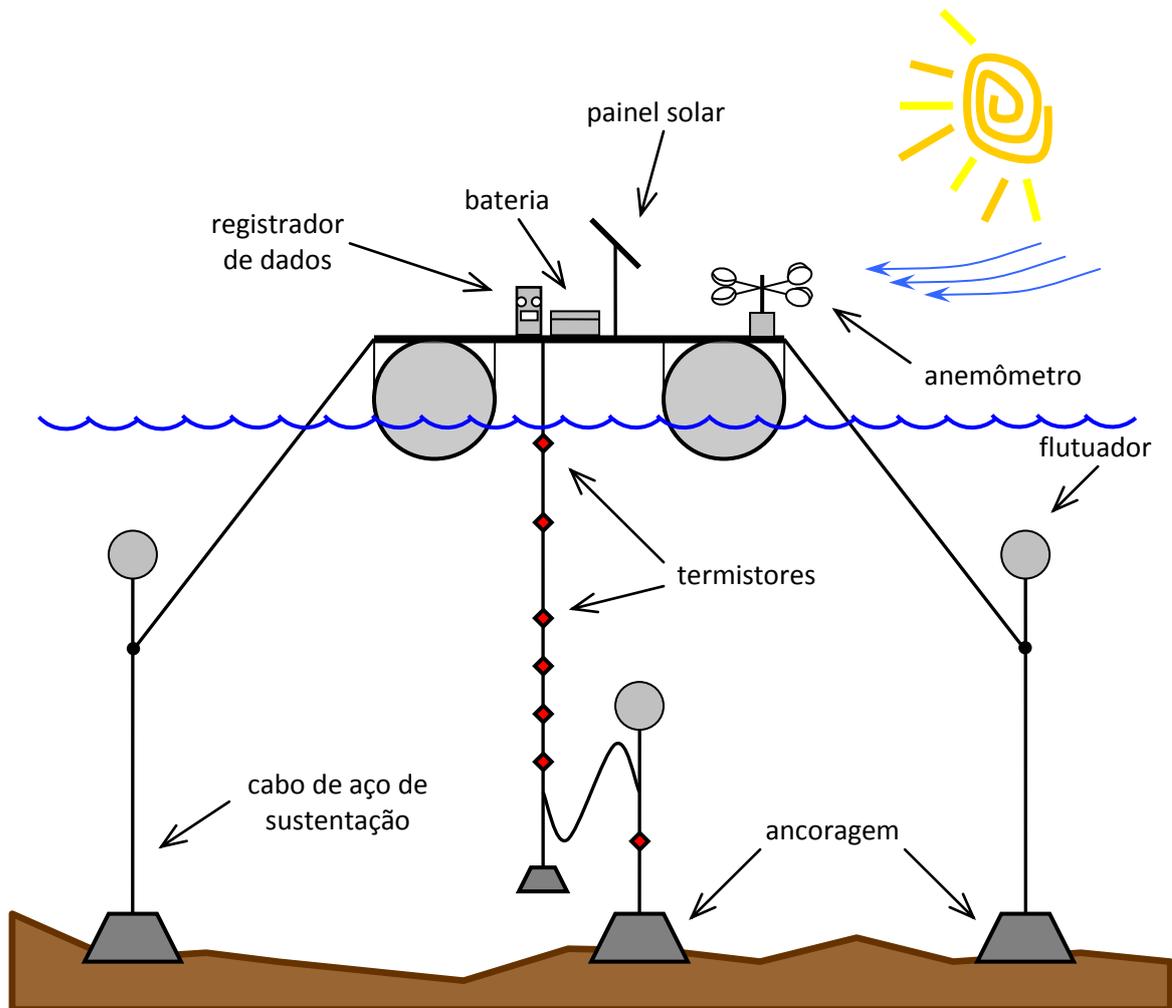
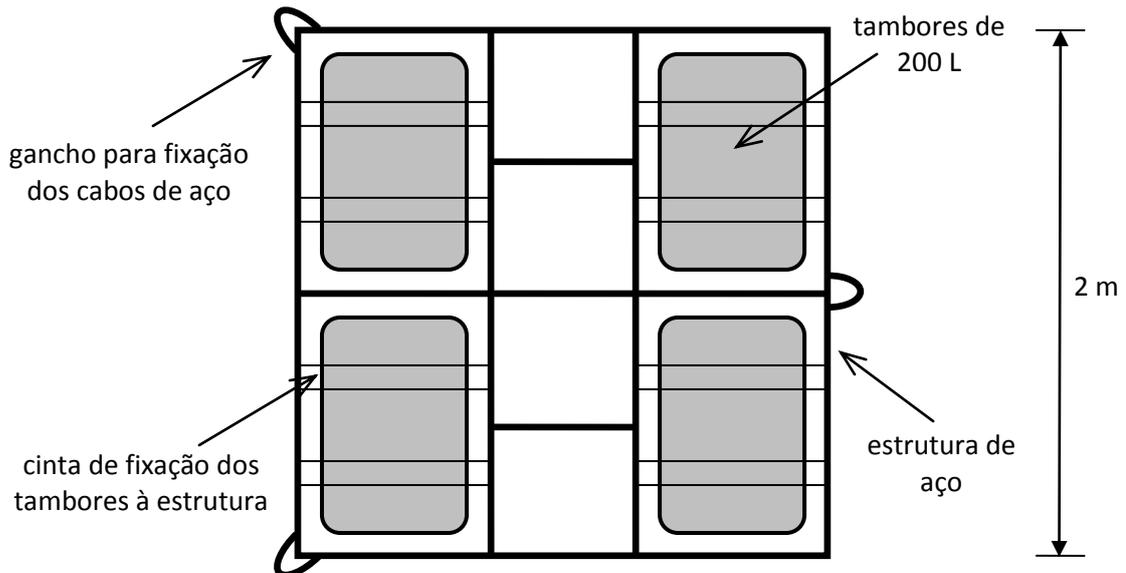


Figura 5.4 – Esquema do flutuante e sistema de fixação.



**Figura 5.5 – Vista de planta da estrutura física do flutuante.**

Todos os sensores e respectivos cabos foram conectados a um data-logger da marca Global Water GL 400 com 7 canais analógicos e resolução de 12 bits (resolução de 1/4096). Dos 7 sensores, 6 foram instalados nas profundidades de 1 m, 3 m, 5 m, 7 m, 9 m e 11 m a partir da superfície e o sétimo localizado a 1 m a partir do fundo (Figura 5.4). Desta forma 6 sensores apresentam referencial com o nível da superfície enquanto o último sensor apresenta posição fixa. A resolução temporal de coleta de informações foi definida em 15 minutos. A quantidade de sensores e a resolução temporal foram definidas com base nos dispositivos de monitoramento apresentados em sete diferentes lagos por Jennings *et al.* (2012).

A localização dos sensores foi baseada em campanhas de amostragem preliminares e resultados de Mannich *et al.* (2011) de forma que as informações contemplem a posição de máximo gradiente térmico nos diferentes meses do ano. O ponto localizado próximo ao fundo foi definido considerando a importância da temperatura nos processos biogeoquímicos no sedimento e para fornecer, mesmo que com pouca resolução espacial, um perfil de temperatura ao longo de toda a coluna de água.

A Figura 5.6 ilustra a plataforma concluída e instalada no Reservatório do Vossoroca nas coordenadas 25°49'28,93''S e 49°04'01,08''O. A plataforma foi instalada em uma região de confluência dos dois principais rios que deságuam no reservatório, próximo à barragem, na região mais profunda do reservatório e sob influência de ventos de todas as direções. A localização consiste, portanto, de um ponto representativo das características termodinâmicas da região pelágica do reservatório.



**Figura 5.6 – Plataforma flutuante no Reservatório Vossoroca.**

### **5.2.2 Instalação da Estação Meteorológica**

A estação meteorológica (Figura 5.7) foi instalada nas margens do Reservatório Vossoroca, em região elevada. Os procedimentos de montagem e instalação dos equipamentos são descritos por Braga (2011) e a descrição dos sensores e respectivas precisões são apresentados na Tabela 5.1.

A estação meteorológica foi mantida em operação durante um ano em paralelo à estação meteorológica do INMET da cidade de Curitiba-PR para validação da calibração dos sensores. Os resultados parciais são apresentados por Braga *et al.* (2010) e demonstram a qualidade da informação obtida através dos sensores automáticos em comparação com as medições manuais.



Figura 5.7 – Estação meteorológica no Reservatório Vossoroca.

Tabela 5.1 – Descrição dos sensores da estação meteorológica.

Equipamento	Variável	Marca	Precisão - Resolução	Comunicação
Tipping Bucket Rain Gauge - H 340	Precipitação	Water Log	$\pm 0,2\text{mm} - 0,001\text{mm}$	SDI-12
Thermistor Temperature Probe - H 377	Temperatura	Water Log	$\pm 0,2^{\circ}\text{C} - 0,1^{\circ}\text{C}$	Analógico (0 - 5 V)
8-Channel SDI-12 Analog Input Module - H 4280	-	Water Log	1,2mV	Conversor SDI-12/Analógico
HygroClip S3	Umidade	Rotronic	$\pm 1\%RH - 0,02\%RH$ $\pm 0,2^{\circ}\text{C} - 0,06^{\circ}\text{C}$	Analógico (0 - 5 V)
Cabo de Comunicação MOK3-10-XX-005V-3	-	Rotronic	-	-
CMP3-L Pyranometer	Radiação Solar	Campbell Scientific	$\pm 5\% - 1\text{W}/\text{m}^2$	Analógico (0 - 15 mV)
Barometric Pressure Transducer - Model 278	Pressão	Setra	$\pm 1,0\text{mb} - 0,01\text{mb}$	Analógico (0 - 5 V)
Wind Monitor	Velocidade e Direção do vento	Young	$\pm 0,3\text{m}/\text{s}$ ou $1\%$ $\pm 2^{\circ}$	Frequência e Analógico (0 - 5 V)
Datalogger - H 500	-	Water Log	-	Serial RS-232

### 5.3 ESTRATÉGIA DE MONITORAMENTO

As campanhas foram realizadas no Reservatório Vossoroca durante o período de 2010 a 2013. Mannich *et al.* (2011) apresentaram a variação de alguns parâmetros limnológicos no Reservatório Vossoroca. Campanhas adicionais foram conduzidas com o intuito de avaliar a variabilidade temporal intra-dia dos fluxos de CO<sub>2</sub> na interface água-ar e a variação temporal de variáveis limnológicas ao longo da coluna de água, em especial o CO<sub>2</sub> dissolvido.

As medições de fluxo de CO<sub>2</sub> na interface água-ar foram realizadas com a câmara flutuante com sensor automático desenvolvida nesta pesquisa (ver Capítulo 4) com área de 0,194 m<sup>2</sup> e volume de 25,95 L. A medição foi realizada sempre ao lado da embarcação. Os parâmetros físicos (temperatura, turbidez, condutividade, pH, OD) foram determinados por uma sonda multiparamétrica Horiba U-53, calibrada sempre no dia da amostragem, cujas características estão descritas na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2 - Variáveis analisadas em campo: sensores e faixa de detecção da sonda Horiba U-53.**

Variável	Faixa de Detecção
OD	Escala 1: 0 – 50 mg L <sup>-1</sup> , com resolução de 0,01 Precisão: ± 0,2 mg L <sup>-1</sup> (entre 0 e 20 mg L <sup>-1</sup> )
Temperatura	Escala: -10 – 55°C, com resolução de 0,01 Precisão: ± 0,30+0,005x T
pH	Escala: 0-14, com resolução de 0,01 Precisão: ± 0,1
Condutividade	Escala: 0 – 100 S cm <sup>-1</sup> , com resolução variável Precisão: ± 1% da leitura
Turbidez	Escalas: 0 – 1000 NTU com resolução variável Precisão: ± 0,5 (0 a 10 NTU), 3% da leitura (10 a 1000 NTU) ou ±1 NTU (o que for superior)
Profundidade	Escala: 0 – 30 m, com resolução de 0,05 m Precisão: ± 0,3 m

Amostras de água foram retiradas de várias profundidades, para determinação dos perfis de concentração utilizando uma garrafa van-dorn. A determinação da concentração de CO<sub>2</sub> foi realizada pelo ensaio de alcalinidade (ROUNDS, 2013; APHA, 1998). O ensaio de alcalinidade foi realizado sobre o barco, no momento da coleta, a fim de evitar perdas de CO<sub>2</sub> por ser um ensaio em sistema aberto, com titulação de 100 mL de amostra com ácido sulfúrico 0,02 mol L<sup>-1</sup>. As frações do carbono inorgânico (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, CO<sub>2</sub>) são calculadas conforme equações apresentadas na seção 5.4 a partir do resultado da alcalinidade, da temperatura e do pH.

Da mesma forma, amostras de água foram coletadas para os demais ensaios de qualidade da água. A Tabela 5.3 resume os métodos e faixas de detecção dos ensaios laboratoriais dos parâmetros de qualidade da água realizados no reservatório, nos afluentes e no efluente.

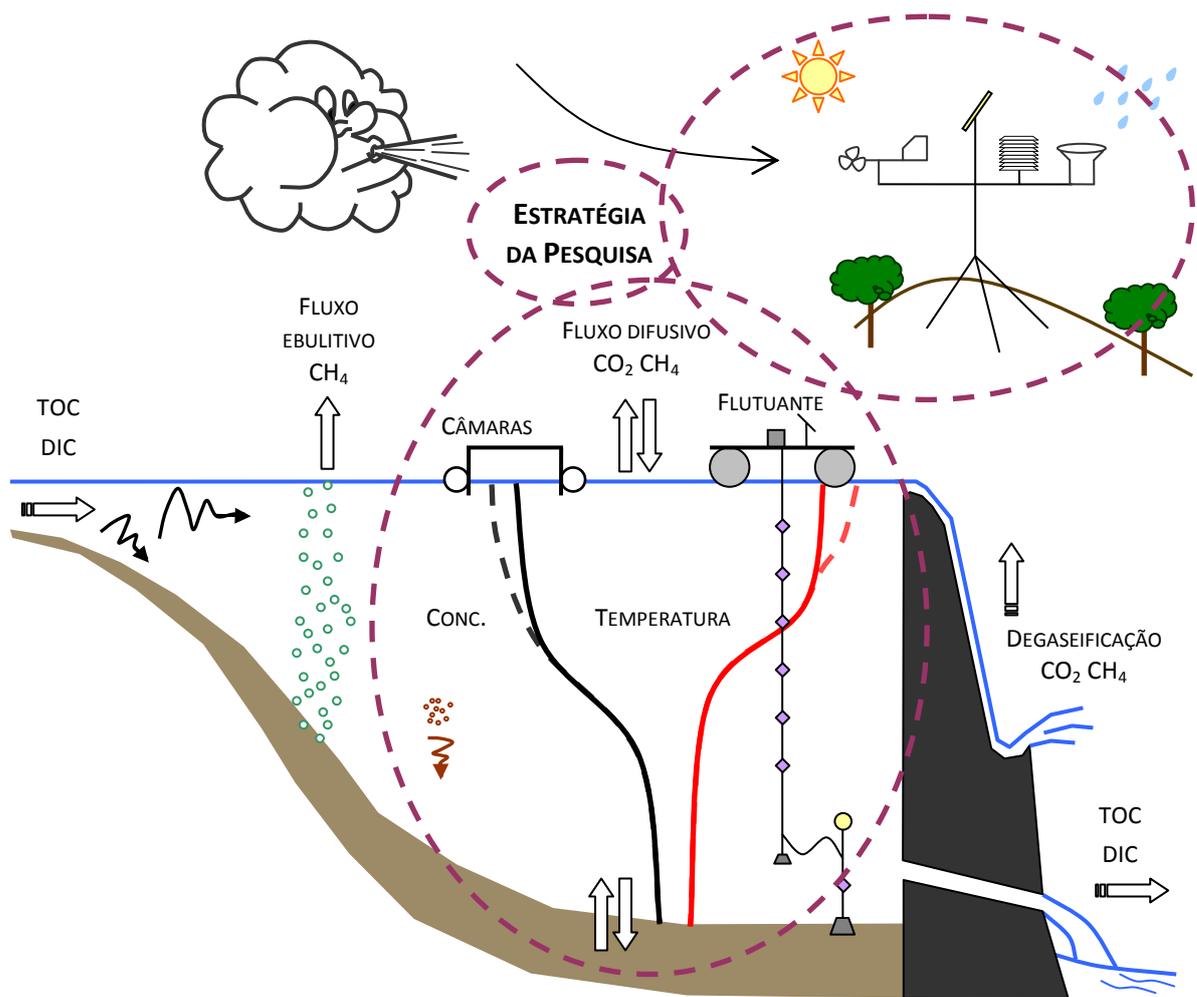
**Tabela 5.3 - Métodos e faixa de detecção das variáveis analisadas em laboratório.**

Variável	Método	Referência	Faixa de Detecção
DBO	Winkler, incubação por 5 dias a 20 °C; determinação do OD pelo método da azida de sódio	4500 – O C e 5210B Standard Methods (APHA, 1998)	> 2,0 mg O <sub>2</sub> /L
DQO	Refluxo aberto	5220 B. 4b Standard Methods (APHA, 1998)	5 a 50 mg O <sub>2</sub> /L
Nitrogênio Orgânico	Macro-Kjeldahl	4500 – N <sub>org</sub> B Standard Methods (APHA, 1998)	Aplicável tanto para baixas como altas concentrações. Bastante sensível para concentrações abaixo de 5mg/L
Nitrogênio Amoniacal	Macro-Kjeldahl (digestão seguido do método titulométrico)	4500 – NH <sub>3</sub> B e 4500 – NH <sub>3</sub> C Standard Methods (APHA, 1998)	> 5mg/L
Nitrito	Colorimétrico	Adaptado de 4500 – NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B Standard Methods (APHA, 1998)	0,005 – 1,00 mgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L
Nitrato	Redução pela coluna de cádmio/ Colorimétrico	Adaptado de 4500 - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E Standard Methods (APHA, 1998)	0,01 a 1,0 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L
Fósforo Total	Digestão pelo ácido sulfúrico e nítrico + método colorimétrico via cloreto estanoso	4500-P B e 4500-P D Standard Methods (APHA, 1998)	0,01 a 6 mg P/L
Sólidos Sedimentáveis	Método do tubo de Imhoff	2540 F Standard Methods (APHA, 1998)	Mínimo detectável (depende da composição da amostra): 0,1 a 1,0 mL/L
Sólidos suspensos totais	Método de secagem a 103 – 105 °C	2540 B Standard Methods (APHA, 1998)	< 200 mg de resíduo
Sólidos totais fixos e voláteis	Método da combustão a 550 °C para fixos e voláteis	2540 E Standard Methods (APHA, 1998)	< 200 mg de resíduo
Carbono Orgânico Dissolvido	Combustão a alta temperatura, método de detecção infravermelho não dispersivo (NDIR)	TOC-V <sub>CPH</sub> SHIMADZU CORPORATION, 2003	Faixa de detecção: TC: < 25000 mg/L IC: < 30000 mg/L Limite de detecção: TC: 4 µg/L , IC : 4 µg/L

Fonte: Knapik (2009).

As medições de  $\text{CH}_4$  foram realizadas com sonda e metano tipo TDLS da Franatech com faixa de leitura de 1 a 40.000 ppmv e precisão de  $\pm 2\%$  da leitura ou  $\pm 2$  ppmv, o que for maior. A desvantagem do equipamento é o elevado tempo de equilíbrio da leitura, de aproximadamente 15 minutos.

A Figura 5.8 compila a estratégia de monitoramento adotada, a qual integra a avaliação nictemeral dos perfis de parâmetros limnológicos, dos fluxos de  $\text{CO}_2$  na interface água-ar por meio de câmaras flutuantes, a medição contínua dos perfis de temperatura e a medição em alta resolução dos parâmetros meteorológicos.



**Figura 5.8 – Representação da estratégia de monitoramento.**

O ponto de controle está na posição de maior profundidade (Figura 5.9), junto a plataforma flutuante (ver seção 5.2). O local foi determinado em função de ser a posição de maior profundidade no reservatório, localizado na confluência dos dois principais afluentes e próximo à barragem, sendo representativo da região central do reservatório e sem a influência das regiões de transição dos ambientes lótico-lêntico e da dinâmica diferenciada próximo das margens e zonas de estagnação. A Figura 5.9 ilustra a localização do ponto de monitoramento e a batimetria do reservatório. A batimetria foi realizada utilizando 2 conjuntos de equipamento em 4 campanhas de monitoramento. O primeiro conjunto era composto de uma ecosonda EA400 da Kongsberg © e um GPS (Sistema de

Posicionamento Global) da Leica Geosystems © GX1230. O segundo grupo era composto de um ecobatímetro SDH-13A da ODOM e um GPS Leica Geosystems © GX1230 com um RTK (Real Time Kinect System) que proporciona melhor posicionamento das coordenadas do GPS. A Figura 5.9 ilustra a batimetria utilizando todo o conjunto de dados, interpolados em uma grade regular de 10x10 m.

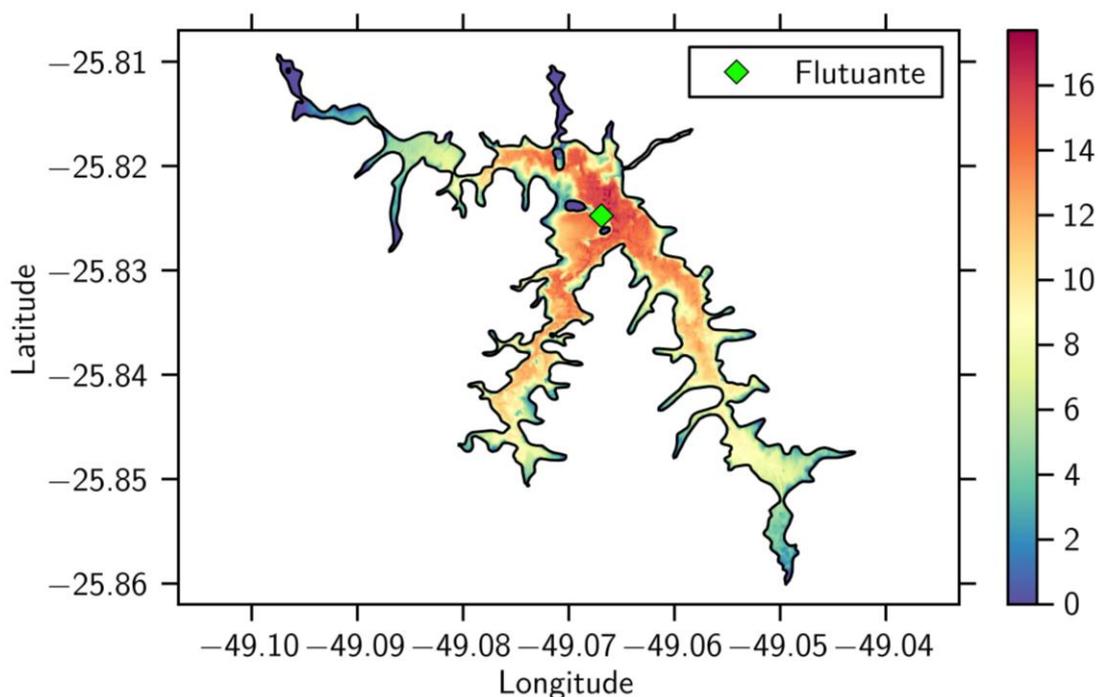


Figura 5.9 – Batimetria (m) e localização do ponto de monitoramento no Reservatório Vossoroca.

#### 5.4 ESTIMATIVAS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA ÁGUA

O sistema carbonato é o sistema ácido-base mais importante na água. As espécies químicas envolvidas são o  $\text{CO}_2$  dissolvido ou aquoso, o ácido carbônico  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , o bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  e carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ . Estas espécies formam um sistema tampão natural nas águas, importante nas reações ácido-base na massa líquida. O  $\text{CO}_2$  também é participante dos processos biológicos de respiração (produção de  $\text{CO}_2$ ) e fotossíntese (consumo de  $\text{CO}_2$ ). Em sistemas naturais o sistema geralmente é aberto, ocorrendo trocas do  $\text{CO}_2$  na superfície da água, para as águas ou delas para a atmosfera quando a água é supersaturada do gás (STUMM e MORGAN, 1995) (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

Os componentes do sistema carbonato são inter-relacionados em um equilíbrio químico. Neste equilíbrio foram desconsideradas as reações das espécies com íons metálicos e sólidos contendo carbonatos. As reações do sistema carbonato são:





A espécie  $H_2CO_3^*$  é uma espécie hipotética definida como a soma de  $CO_{2(aq)}$  e  $H_2CO_3$  devido às dificuldades analíticas para separar ambas as espécies. As equações para o equilíbrio químico são:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (5.6)$$

$$K = [CO_{2(aq)}][H_2CO_3] \quad (5.7)$$

$$K_{H_2CO_3} = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] \quad (5.8)$$

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3^*] \quad (5.9)$$

$$K_2 = [H^+][CO_3^{-2}]/[HCO_3^-] \quad (5.10)$$

A concentração total das espécies químicas dissolvidas de carbono inorgânico na água,  $C_T$  (ou DIC), é:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \quad (5.11)$$

Resolvendo o sistema de equações 5.6 a 5.11 tem-se:

$$[H_2CO_3^*] = C_T \alpha_0 \quad [HCO_3^-] = C_T \alpha_1 \quad [CO_3^{-2}] = C_T \alpha_2 \quad (5.12)$$

$$\alpha_0 = \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)^{-1} \quad (5.13)$$

$$\alpha_1 = \left( \frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]} \right)^{-1} \quad (5.14)$$

$$\alpha_2 = \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right)^{-1} \quad (5.15)$$

O  $H_2CO_3$  é um ácido muito mais forte que o  $CO_2$ , sendo válida a aproximação  $[H_2CO_3^*] \approx [CO_2]$ , pois ele está quase na sua totalidade dissociado (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

As constantes de equilíbrio dadas pelas equações 5.6 a 5.10 são variáveis com a temperatura. As constantes,  $K_W$ ,  $K_1$  e  $K_2$ , necessárias para resolver as equações 5.12 a 5.15 são dadas pelas seguintes equações ajustadas a dados empíricos (STUMM e MORGAN, 1995):

$$-\log K_W = +283,9710 + 0,05069842 \times T - \frac{13.323}{T} + \frac{1.119.669}{T^2} - 102,24447 \times \log T \quad (5.16)$$

$$-\log K_1 = +356,3094 + 0,06091964 \times T - \frac{21834,37}{T} + \frac{1684915}{T^2} - 126,8339 \times \log T \quad (5.17)$$

$$-\log K_2 = +107,8871 + 0,03252849 \times T - \frac{5151,79}{T} + \frac{563713,9}{T^2} - 38,92561 \times \log T \quad (5.18)$$

onde  $T$  é a temperatura (K).

A alcalinidade é definida como:

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (5.19)$$

O DIC pode ser calculado a partir dos resultados da alcalinidade e do pH por meio da expressão simplificada:

$$C_T = \frac{TA - K_W 10^{pH} + 10^{-pH}}{K_1 [H^+] + 2K_1 K_2} \left( [H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2 \right) \quad (5.20)$$

A concentração de  $CO_2$  pode ser obtida, após o cálculo do DIC, pela equação 5.12.

Considerando a titulação de uma amostra com pH inicial ( $pH_m$ ) até o ponto de virada do indicador metil-orange no pH final ( $pH_f$ ) próximo a 4,5 a alcalinidade é a diferença entre as concentrações de todas as espécies que interagem nas reações ácido-base, de forma que:

$$TA = \left( [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \right)_i - \left( [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \right)_f \quad (5.21)$$

O DIC, ou  $C_T$ , pode então ser calculado a partir do resultado da alcalinidade e do pH inicial e final a partir da reorganização da expressão 5.21:

$$C_T = \frac{TA - K_W \left( 10^{pH_{in}} - 10^{pH_f} \right) + \left( 10^{-pH_{in}} - 10^{-pH_f} \right)}{\alpha_{1in} - \alpha_{1f} + 2(\alpha_{2in} - \alpha_{2f})} \quad (5.22)$$

## 5.5 EQUAÇÕES PARAMÉTRICAS DO FLUXO DE GASES EM INTERFACES ÁGUA-AR

As medições de fluxo de  $CO_2$  na interface água-ar podem ser estimadas, além da utilização das câmaras flutuantes, a partir da concentração de  $CO_2$  dissolvido, da concentração de equilíbrio do gás, ambas na água (determinada a partir da concentração de  $CO_2$  no ar e a temperatura da água), e da velocidade do vento. O fluxo pode ser calculado pelo produto da taxa de transferência do gás ( $k_{600}$ ) e a diferença entre a concentração do gás na superfície da água e a concentração de equilíbrio com o ambiente (MACINTERY *et al.*, 2010). A Tabela 5.4 apresenta um conjunto de equações paramétricas para  $k_{600}$  utilizados para estimativa das emissões de  $CO_2$  a partir de  $u_{10}$  ( $m s^{-1}$ ), a velocidade do vento a 10 m de altura.

**Tabela 5.4 – Equações paramétricas de fluxo de gases na interface água-ar.**

Autor	Equação ( $cm h^{-1}$ )
Cole e Coraco (1998)	$k_{600} = 2,07 + 0,215u_{10}^{1,7}$
Crusius e Wanninkhof (2003)	$k_{600} = 0,168 + 0,228u_{10}^{2,2}$
Wanninkhof e McGillis (1999)	$k_{600} = 0,0283u_{10}^3$

## 5.6 ÍNDICES FÍSICOS E VALIDADE DE UM MODELO UNIDIMENSIONAL NA VERTICAL

A estratificação de densidade no reservatório do Vossoroca é claramente dominada pelas diferenças de temperatura e de forma muito menor pelas variações da condutividade (MANNICH *et al.*, 2011). De acordo com as equações A1.47 a A1.49, que descrevem a variação da densidade em função da temperatura, pressão e salinidade, um aumento da condutividade de  $100 \mu S cm^{-1}$  causa um aumento de  $0,067 kg m^{-3}$  na massa específica. A condutividade média do lago é  $100 \mu S cm^{-1}$ , com um mínimo de  $30 \mu S cm^{-1}$  e um máximo de  $200 \mu S cm^{-1}$  (MANNICH *et al.*, 2011). A condutividade no hipolímnio é maior do que no epilímnion em aproximadamente  $50 \mu S cm^{-1}$  no verão e  $10 \mu S cm^{-1}$  no inverno, que resulta em diferenças de massa específica de  $0,034 kg m^{-3}$  e  $0,007 kg m^{-3}$ , respectivamente. Tais

diferenças são insignificantes comparadas com a diferença de massa específica resultante das diferenças de temperatura (HORNUNG, 2002).

Indicadores físicos e números adimensionais são também comumente usados para caracterizar a hidrodinâmica em reservatórios. Uma relação entre a área superficial ( $A_S$ ) e a profundidade média do lago ( $\bar{H}$ ) combinadas em um número simples geram a razão geométrica de lago dada por:

$$G = \frac{A_S^{0,25}}{H} \quad (5.23)$$

Fernandez *et al.* (2010) sugerem o valor limite para a transição da classificação como  $G = 2,88 \text{ m}^{-0,5}$ , acima do qual o corpo de água apresenta uma grande superfície exposta à ação do vento, a estabilidade do corpo de água é baixa e a massa líquida se mistura com facilidade na vertical. Valores inferiores a 2,88 sugerem maior resistência à mistura. Para o reservatório do Vossoroca esse valor é próximo de  $3,9 \text{ m}^{-0,5}$ , o que sugere que o reservatório tem propensão à mistura. Tal resultado é aparentemente inconsistente com observações de Mannich *et al.* (2011), que sugerem um comportamento monomítico.

Fang *et al.* (1997) consideram no lugar da profundidade média a profundidade máxima. Para valores inferiores a  $2,0 \text{ m}^{-0,5}$  o lago é classificado como dimítico (estratifica no verão) enquanto para valores maiores que 5,0 é classificado como polimítico (apresenta períodos de mistura mais frequentes). Para o reservatório do Vossoroca este valor é aproximadamente  $2,5 \text{ m}^{-0,5}$ , o que sugere um comportamento intermediário com tendência do lago estratificar durante o verão.

Os dois critérios classificam o lago de modo diferente, todavia, a classificação baseada na profundidade média não corrobora as observações dos perfis de temperatura observados no reservatório (MANNICH *et al.* 2010; MANNICH *et al.*, 2011), o qual estratifica no verão e no inverno apresenta-se homotérmico. Isso se deve provavelmente à pista de vento do reservatório (Fetch) não ser muito longa, por sua característica ramificada e meândrica de forma que a área não guarda grande relação com o Fetch. De acordo com Marques *et al.* (2012), o maior Fetch do reservatório é de 1,15 km e ainda depende da direção do vento atuar na direção de maior Fetch para induzir uma maior mistura.

Outro parâmetro tradicionalmente utilizado para avaliar se as águas do hipolímio em lagos estratificados afloram para a superfície devido à ação dos ventos é o número de lago ( $L_N$ ):

$$L_N = \frac{S_T (H - h_T)}{u_*^2 A_S^{3/2} (H - h_V)} \quad (5.24)$$

na qual  $H$  é a profundidade total do lago,  $h_T$  é a altura da termoclina,  $h_V$  é a altura do centro de volume do corpo de água,  $u^*$  é a velocidade de atrito,  $A_S$  é a área superficial do lago e a estabilidade de Schmidt  $S_T$  é dado por:

$$S_T = \frac{1}{\rho_0} \int_0^H g(h_V - z) \rho A dz \quad (5.25)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\rho$  é a densidade,  $\rho_0$  é a densidade na superfície e  $z$  a coordenada vertical (positiva para cima). A altura do centro de volume do lago é definida como:

$$h_V = \frac{\int_0^H z A(z) dz}{\int_0^H A(z) dz} \quad (5.26)$$

O parâmetro  $L_N$  determina a relação entre um momento estabilizante (numerador da equação 5.24) e o momento desestabilizante promovido pela ação do vento (denominador da equação 5.24).  $L_N$  igual a unidade indica que o vento é suficiente para forçar a termoclina estacionária para a superfície nas margens do lago. Para  $L_N > 1$  a estratificação é forte e domina as forças turbulentas introduzidas pelo vento na superfície de forma que se espera pouco balanço (seiching) da termoclina e pouca mistura turbulenta no hipolímnio. Valores de  $L_N < 1$  representam uma estratificação fraca e o hipolímnio mistura pela ação provocada pelos ventos (IMBERGER e PATTERSON, 1989).

Os parâmetros  $S$  e  $h_V$  podem ser simplificados por

$$S \approx \frac{1}{2} g' \frac{A_1 A_2 h_1 h_2 (h_1 + h_2)}{A_1 h_1 + A_2 h_2} \quad (5.27)$$

$$h_V \approx h_2 + \frac{1}{2} \frac{(A_1 h_1^2 - A_2 h_2^2)}{A_1 h_1 + A_2 h_2} \quad (5.28)$$

nas quais  $h_1$  representa a distância da superfície até a termoclina,  $h_2$  a distância da termoclina até o fundo,  $A_1$  e  $A_2$  correspondem a área média na superfície e na profundidade da termoclina, respectivamente, e  $g'$  é a gravidade reduzida, dada por:

$$g' = g \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (5.29)$$

onde o diferencial de densidade  $\Delta \rho$  é calculado pela diferença de densidade entre a superfície e o fundo.

A Figura 5.10 ilustra as medidas das equações 5.27 e 5.28.

Read *et al.* (2011) apresentam a estabilidade de Schmidt de forma alternativa:

$$S_T^* = \frac{g}{A_S} \int_0^H (z - h_V) \rho A dz \quad (5.30)$$

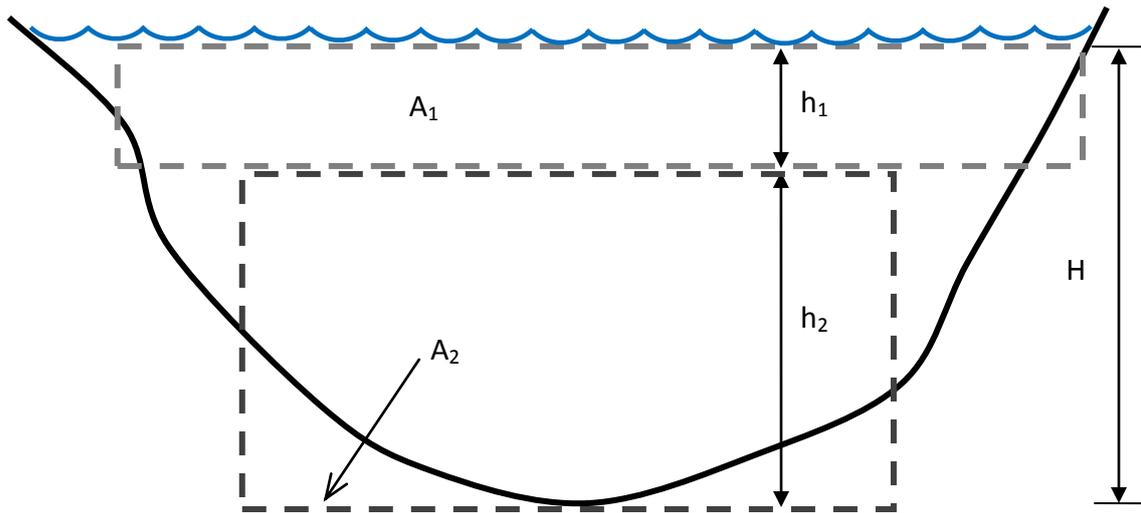


Figura 5.10 – Medidas simplificadores para cálculo de  $L_N$ .

Índices físicos determinados a partir de instrumentos instalados em boias e plataformas flutuantes podem ser usados para analisar o efeito de forçantes como o vento (Número de Lago, Número de Wedderburn), mistura convectiva (diminuição da Estabilidade de Schmidt), e estabilidade da estratificação vertical de densidade (frequência de Brunt-Väisälä) (READ *et al.*, 2011).

O número de Wedderburn,  $W$ , é definido como (IMBERGER e PATTERSON, 1989; IMBERGER, 1985; READ *et al.*, 2011):

$$W = \frac{g' h_e^2}{u_*^2 L_S} \quad (5.31)$$

na qual  $g'$  é a gravidade reduzida,  $h_e$  é a espessura da camada de mistura superficial,  $u_*$  é a velocidade de atrito devido ao vento e  $L_S$  é o fetch. A gravidade reduzida é  $g' = g \Delta \rho / \rho_0$ , onde  $\Delta \rho$  é a diferença de massa específica na camada de mistura superficial e  $\rho_0$  é a massa específica no hipolímnio.

Este número adimensional representa a razão das forças baroclínicas de pressão  $g'h^2$  na posição de ressurgência e a força de superfície devido ao vento  $u_*^2 L_S$ . Para  $W \gg 1$  a inclinação das isotermas devido à ação do vento é pequena e as variações horizontais são desprezíveis. Isto corresponde a uma estratificação intensa, ventos poucos intensos e lento

aprofundamento da camada de mistura, dominada pela introdução de turbulência na superfície. Para  $W \ll 1$  o aprofundamento da camada de mistura é dominado pela produção interna de turbulência e ocorre em escala de tempo inferior à mistura convectiva horizontal. Este fenômeno pode criar ressurgência na região de início do vento e gradientes fortes na direção oposta. Para  $W \approx 1$  os dois fenômenos são igualmente importantes. Se  $W \gg 1$  os processos são essencialmente unidimensionais (IMBERGER e PATTERSON, 1989).

Para  $L_N \gg 1$  a estratificação é suficientemente intensa para minimizar as perturbações no metalímnio devido ao vento na superfície. De forma similar a  $W$ , o valor de  $L_N$  justifica a hipótese de unidimensionalidade dos processos (IMBERGER e PATTERSON, 1989).

Hillmer *et al.* (2008) definiram uma escala de comprimento característico no qual o crescimento de algas em lagos e reservatórios é contrabalanceado pela difusão horizontal:

$$L_C = (K_H / \mu)^{1/2} \quad (5.32)$$

na qual  $K_H$  ( $m^2 s^{-1}$ ) é a difusividade horizontal e  $\mu$  é a taxa de crescimento ( $s^{-1}$ ). Se  $K_H / \mu \ll (\text{escala comprimento})^2$  o crescimento das algas é localizado em uma área confinada. Se  $K_H / \mu \rightarrow (\text{escala comprimento})^2$  o crescimento induzido por forçantes externos pode ser limitado pela área do lago/reservatório. Isto posto,  $L_C$  pode ser utilizado como critério para validação da hipótese de unidimensionalidade do crescimento de fitoplâncton. Se  $L_C \gg \text{escala do lago}$  espera-se que o sistema apresente homogeneidade horizontal na concentração do fitoplâncton e a hipótese de unidimensionalidade é válida. Se  $L_C \ll \text{escala do lago}$  o crescimento pode ser localizado e a hipótese do modelo 1D vertical pode ser violada pelo aparecimento de gradientes de escalares no sentido horizontal.

Partindo de valores potenciais de  $K_H$  medidos por Peeters *et al.* (1996) em sistemas de áreas comparáveis ( $0,02-0,3 m^2 s^{-1}$ ) e assumindo a taxa de crescimento da ordem de  $0,1 d^{-1}$  a escala  $L$  varia entre 131 m e 510 m. Neste caso a escala é comparável à distância entre margens no Reservatório Vossoroca, e, portanto, um modelo unidimensional pode ter sua validade justificada.

# CAPÍTULO 6

## ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DAS VARIÁVEIS MEDIDAS

*“Precisamos continuar medindo, e não parar.”  
(Informação verbal)<sup>1</sup>*

*“Both long-term measurements (including several years) and intensive measurements (in a more frequent basis, e.g. hours) are needed.”  
Mendonça et al. (2012)*

*“In view of the uncertainty in predicting lake-atmosphere CO<sub>2</sub> transfer and its importante global implications in air-water exchange, we strongly encourage other investigadores to make comparative measurements of CO<sub>2</sub> flux in an effort to better understand and quantify the enviromental controls regulating air-water gas transfer in natural settings.”  
Anderson et al. (1999)*

Este capítulo apresenta os resultados das atividades de campo realizadas no Reservatório Vossoroca. O monitoramento das entradas (afluentes principais) e saídas do reservatório, as campanhas nictemerais e a análise dos dados obtidos da estação meteorológica e da plataforma flutuante.

### 6.1 QUALIDADE DA ÁGUA NOS AFLUENTES E CAMPANHAS PRELIMINARES

Nesta pesquisa, como já apresentado, contrói-se uma contribuição baseada em integração de distintas abordagens metodológicas para o entendimento de alterações físicas, químicas e biológicas características do ambiente e seus potenciais efeitos na produção e/ou consumo de gases do efeito estufa, além da identificação do nível de qualidade do ambiente. A abogadem metodológica construída objetivou ganhar maior sensibilidade com os processos dominantes e peculiares de reservatórios, como a caracterização de cargas afluentes e variações de parâmetros de qualidade ao longo da coluna de água (variação vertical).

Um dos desafios mais interessantes envolveu o planejamento das atividades de coleta de dados de qualidade da água, as localizações de pontos amostrais, escolha dos parâmetros propostos de monitoramento, seleção dos parâmetros de maiores concentrações, adaptações de coletas e amostragem, fundamentados principalmente, na principal referência o manual do IHA (2010). Ainda, o estudo piloto também permitiu a aquisição de maior sensibilidade com os processos dominantes e peculiares de reservatórios,

---

<sup>1</sup> Frase de Joel Avruch Goldenfum, proferida em reunião do projeto BALCAR no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - Cepel no Rio de Janeiro – RJ em dezembro de 2012.

como a caracterização de cargas afluentes e variações de parâmetros de qualidade ao longo da coluna de água (variação vertical). O programa de monitoramento dos afluentes ao Reservatório Vossoroça foi realizado durante o período de 20/03/2011 a 25/01/2013 (Tabela 6.1).

De uma forma geral, a interpretação dos resultados permite afirmar que as águas apresentam boa qualidade, com elevado teor de oxigênio dissolvido (aproximadamente  $8 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH dentro da faixa recomendada (Conforme Resolução CONAMA nº357/2005, pH entre 6 – 9), e baixo valor de condutividade. A condutividade elétrica registrada foi considerada baixa uma vez que águas naturais, em geral, apresentam valor inferior a  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Quanto ao nitrogênio total, a Resolução CONAMA nº357/2005, dispõe para recursos hídricos de classe I os limites de concentrações para nitrito ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), nitrato ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e nitrogênio amoniacal ( $3,7 \text{ mg L}^{-1}$  para o pH inferior a 7,5). Desta forma, constata-se a baixa concentração de nitrogênio presente nos ambientes lóticos analisados.

A DBO nos rios afluentes e efluente apresentou-se abaixo do limite de detecção do método (de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ). Na média as concentrações de DOC no efluente não representam aumento. Enquanto na saída a média é de  $3,1 \text{ mg L}^{-1}$ , no Rio São João (RSJ) e no Rio São Joãozinho (RSJZ) são, respectivamente,  $3,3$  e  $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ . Isto posto, os afluentes apresentam baixa contribuição de matéria orgânica para o reservatório. O DIC é menor no efluente, em média, em relação às entradas, correspondendo a  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  no efluente e  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  no RSJ e  $3,3 \text{ mg L}^{-1}$  no RSJZ.

A turbidez não ultrapassou 11 NTU em nenhuma amostra de afluente ou efluente. E com respeito ao fósforo total, exceto pela coleta do dia 29/03/2011 no RSJ as águas amostradas podem ser inseridas na Classe II segundo a Resolução CONAMA nº357/2005, levando em consideração que a referida resolução estabelece para este parâmetro, em tributários de ambientes lênticos, o valor de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido nos rios e no efluente ao reservatório apresentou-se acima do equilíbrio com a atmosfera, exceto em 16/11/2011.

## **6.2 CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO TÉRMICA E METEOROLÓGICA**

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam as informações meteorológicas no Reservatório Vossoroça. Observa-se que os ventos médios diminuíram de intensidade a partir de agosto com a ocorrência de eventos de velocidade nula. As precipitações diárias mais intensas ocorreram no mês de junho de 2012, quando o nível do reservatório estava elevado (Figura 6.3). A partir de novembro de 2012 as precipitações foram mais frequentes e intensas, mês que dá início ao ano hidrológico na região Sul do Brasil.

Tabela 6.1 – Qualidade da água dos afluentes e da vazão vertida do Reservatório Vossoroca.

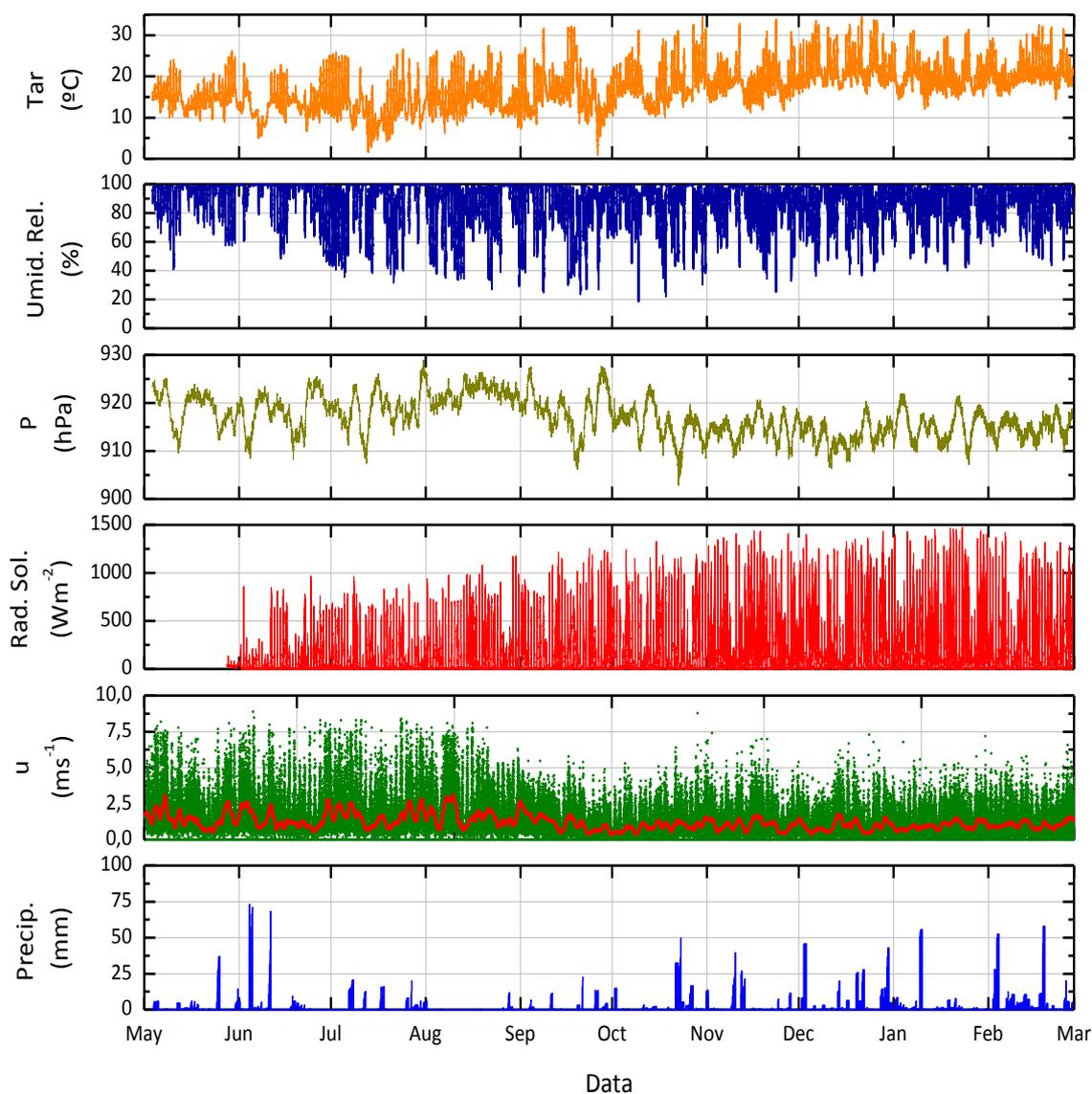
Data	Ponto	Temp. °C	OD mg/L	pH	Cond. µS/cm	Turb. UNT	Alc. mmol/L	CO <sub>2</sub> mg/L	DOC mg/L	DIC mg/L	DQO mg/L	NT µ.g/L	Amônia µ.g/L	Nitrito µ.g/L	Nitrato µ.g/L	PT µ.g/L	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> µ.g/L	Vazão m <sup>3</sup> /s
20/03/2011	RSJ	17,7	8,62	7,22	41,8				1,25	2,72		619,7						27,5
	RSJZ	17,5	8,28	6,84	38,4				1,60	2,74		329,2						30,4
29/03/2011	RSJ	18,9	8,28	7,74	40,4				1,93	0,43	12,8	708,2			647,9	68,0	76,1	
	Saída	22,6	8,83	7,52	33,0				3,05	0,39	10,2	741,6	42,5		256,3	16,4	<5	
08/04/2011	RSJ	16,8	8,82	7,04	44,0	7,37					16,0							
	RSJZ	17,3	8,67	7,01	44,9	6,53					18,8							
16/11/2011	RSJ	14,9	8,51	7,53	85,0		0,15	0,31	3,41	1,89			30,8		<10	<5	<5	
	RSJZ	15,2	8,33	7,44	87,0		0,16	0,41	2,54	2,05			559,8		<10	<5	<5	
	Saída	18,3	8,14	7,43	88,0		0,17	0,41	1,19	2,18			139,2		<10	<5	<5	
08/07/2012	RSJ	12,9		6,91	91,0	10,80	0,18	1,59	2,25	2,53	14,4	449,5	107,7	1,8	124,0	16,2	<5	
	RSJZ	13,2		6,96	95,5	5,63	0,19	1,55	1,82	2,75	11,2	297,0	74,3	1,1	214,0	7,0	<5	
	Saída	15,5		7,03	82,0	9,92	0,15	0,94	2,34	2,00	25,6	559,0	159,0	1,4	263,0	9,2	<5	
17/08/2012	RSJ	15,5	8,54	6,70			0,28	3,94		4,99	12,8	289,0	<10	1,2	59,5	<5	<5	1,106
	RSJZ	15,5	8,54	6,85	60,0	2,78	0,26	2,56		3,84	1,6	112,0	<10	1,0	91,5	<5	<5	0,355
	RV	15,6	8,34	6,93	26,0	6,45	0,14	1,10		1,93	17,6	221,5	<10	1,6	219,5	<5	<5	0,030
	Saída	16,8	8,92	6,63	42,0	3,83	0,22	3,52		3,64	84,8	449,5	<10	2,1	128,5	<5	<5	5,805
27/01/2013	RSJ	18,4	8,31	6,53	57,0	10,80	0,33	5,71	4,28	5,13	23,6	164,5	<10	1,1	130,1	29,6	16,3	
	RSJZ	18,4	7,82	7,12	55,0	5,15	0,43	1,93	2,91	5,24	25,5	95,9	<10	9,2	47,6	22,5	10,9	
	Saída	21,2	7,70	7,15	50,0	7,20	0,37	1,44	5,76	4,41	26,9	143,2	26,5	3,1	41,3	16,1	9,1	

Valores em azul são medidas abaixo do limite de detecção e valores em vermelho são valores estimados pelos resultados dos ensaios analíticos, porém abaixo do limite de detecção.

Afluentes: RSJ – Rio São João RSJZ – Rio São Joãozinho, RV – Rio Vossoroca

Efluente: Saída

O vento mais frequente sopra das direções L, LSL e SL durante 40% do tempo (Figura 6.2), a intensidade média é de  $1,1 \text{ m s}^{-1}$  e pouco frequentes acima de  $4,0 \text{ m s}^{-1}$ , a intensidade média máxima medida foi  $9,1 \text{ m s}^{-1}$ .



**Figura 6.1 – Dados meteorológicos no Reservatório Vossoroca entre 2012 e 2013.**

Os dados do perfil de temperatura obtidos a cada 15 minutos na plataforma flutuante juntamente com os níveis medidos junto à barragem, próximo ao flutuante, são apresentados nas Figuras 6.3 e 6.4. Observa-se uma variação significativa de nível do reservatório uma vez que sua função é de regularização para outro reservatório localizado à jusante, complementarmente, por motivos de manutenção em janeiro de 2013.

No início das medições, em abril de 2012, o reservatório encontrava-se estratificado. Em junho houve uma intensa mistura e elevação do nível e, a partir de agosto, uma significativa diminuição do nível do reservatório. Entre os meses de maio a julho, a estratificação observada foi menos pronunciada. Os primeiros 2-3 m da coluna de água

sofrem grande influência dos forçantes meteorológicos, com maiores variações térmicas e desenvolvendo termoclinas diurnas.

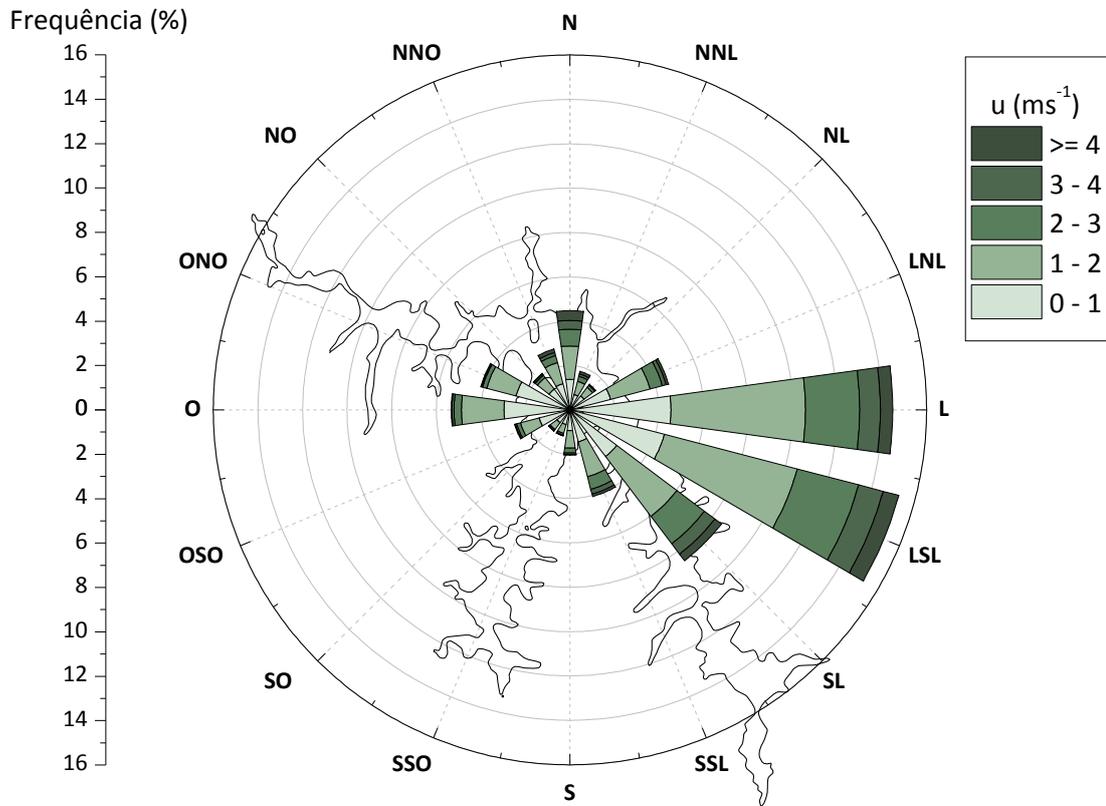


Figura 6.2 – Rosa dos ventos no Reservatório Vossoroca.

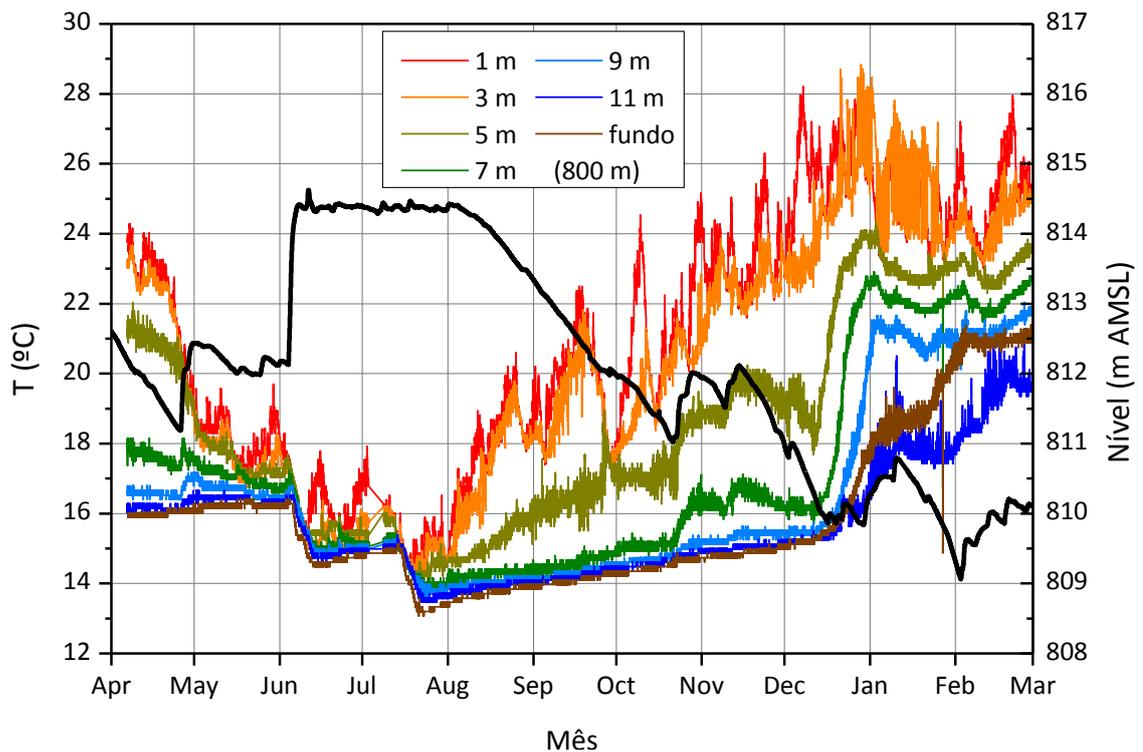
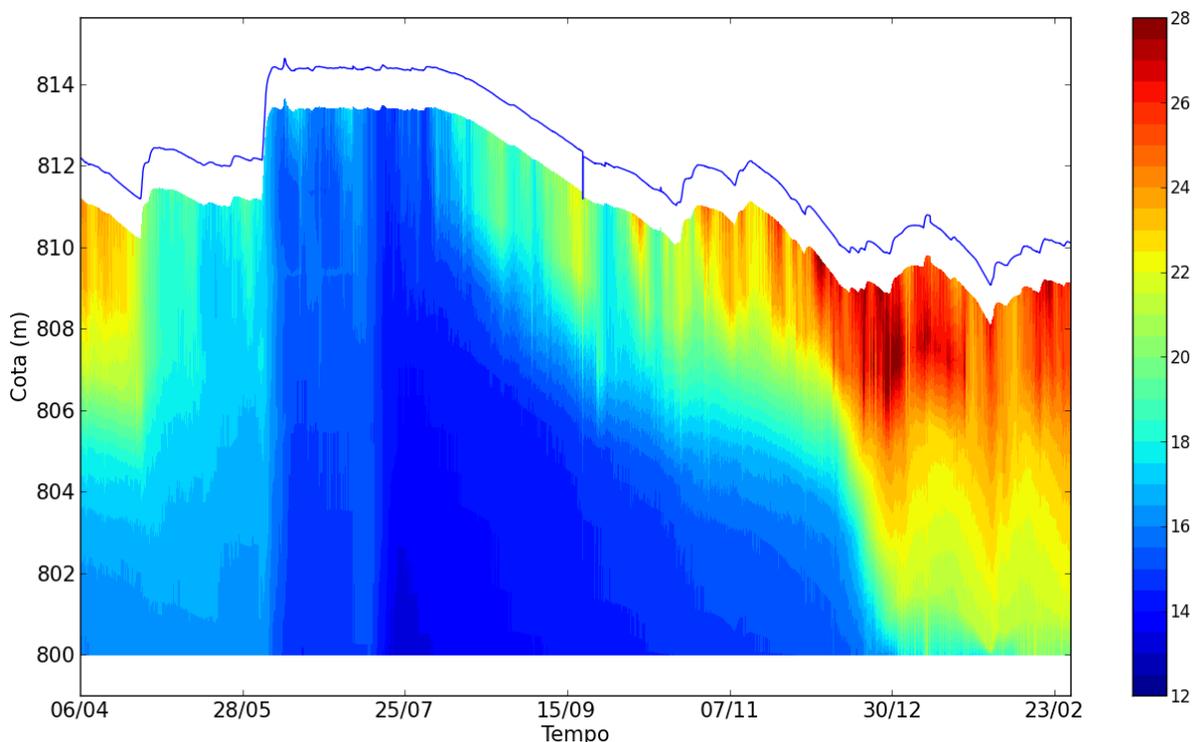


Figura 6.3 – Evolução temporal da temperatura e do nível de água na plataforma do Reservatório Vossoroca.



**Figura 6.4 – Estrutura térmica na plataforma do Reservatório Vossoroca entre 2012 e 2013 em °C.**

A temperatura do lago exhibe um ciclo sazonal típico da latitude. Favorecida pelo local relativamente protegido da ação dos ventos e um estado de alta atenuação da luz, a camada superficial do lago foi aquecida rapidamente na primavera. Subsequentemente, uma forte estratificação térmica se desenvolve no verão com temperaturas máximas no epilímnio de mais de 25°C entre dezembro e março. Após o início do período de resfriamento um lento processo de erosão convectiva da estratificação aprofunda a termoclina. No final deste período (entre julho e agosto) o lago atinge um estado próximo da homotermia, com pouca variação térmica entre a superfície e o fundo. Durante este período a mistura profunda é interrompida por breves períodos de leve estratificação superficial. Desta forma o reservatório do Vossoroca pode ser classificado como monomítico quente.

As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam índices físicos que caracterizam o grau de estabilidade da estratificação na coluna de água. O número de Wedderburn ( $W$ ) descreve a possibilidade de ascendência das águas sob condições de estratificação. Se  $W \leq 1$  há elevada probabilidade de que a termoclina possa atingir a superfície na região final do lago oposta ao sentido do qual o vento sopra, de forma que águas da região do metalímnio entrem na região de mistura superficial. Para  $W > 1$  a camada de mistura se aprofunda lentamente. Este último caso é o mais evidenciado no Reservatório Vossoroca (Figura 6.5).

O número de Lago ( $L_N$ ) também descreve a relevância da mistura em função da ação do vento. Assim como  $W$ , baixos valores de  $L_N$  representam elevado potencial de mistura das águas. A Figura 6.5 ilustra a variação temporal de  $W$  e  $L_N$  em escala horária. Os dois números apresentam a mesma variação, tendência e sugerem a estabilidade da estratificação térmica do lago.

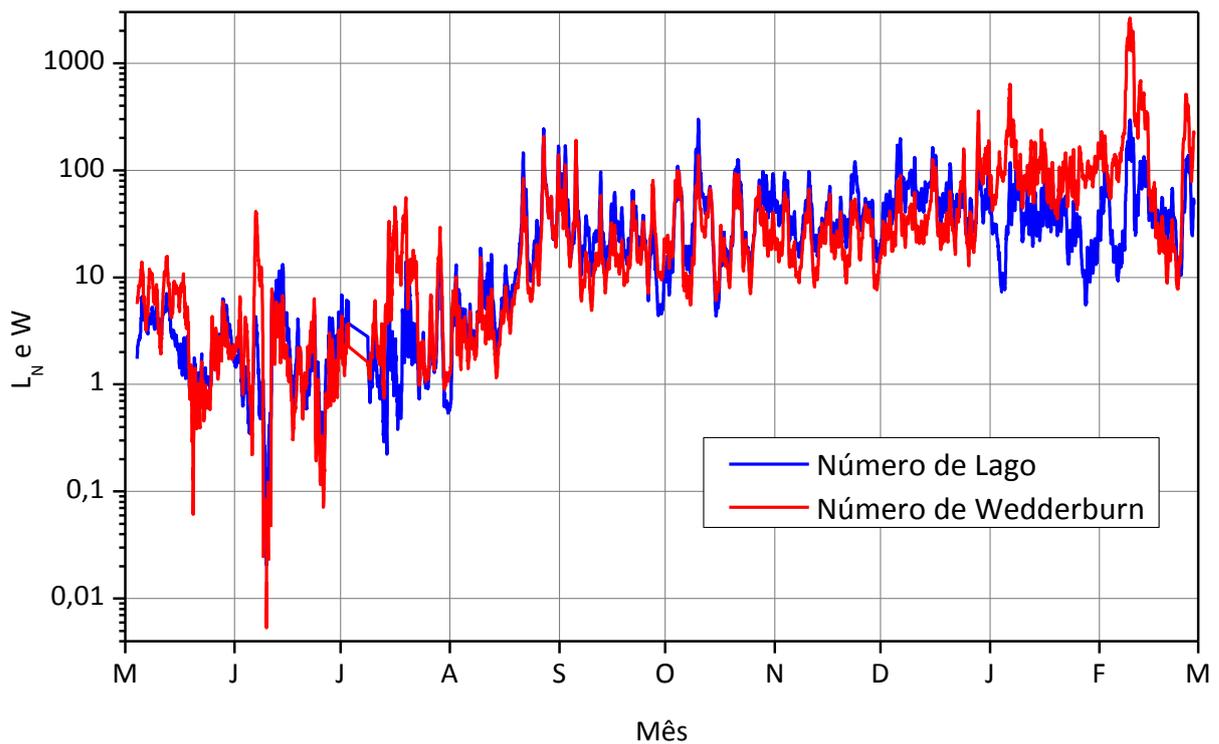


Figura 6.5 – Número de Lago e Número de Wedderburn no Reservatório Vossoroca.

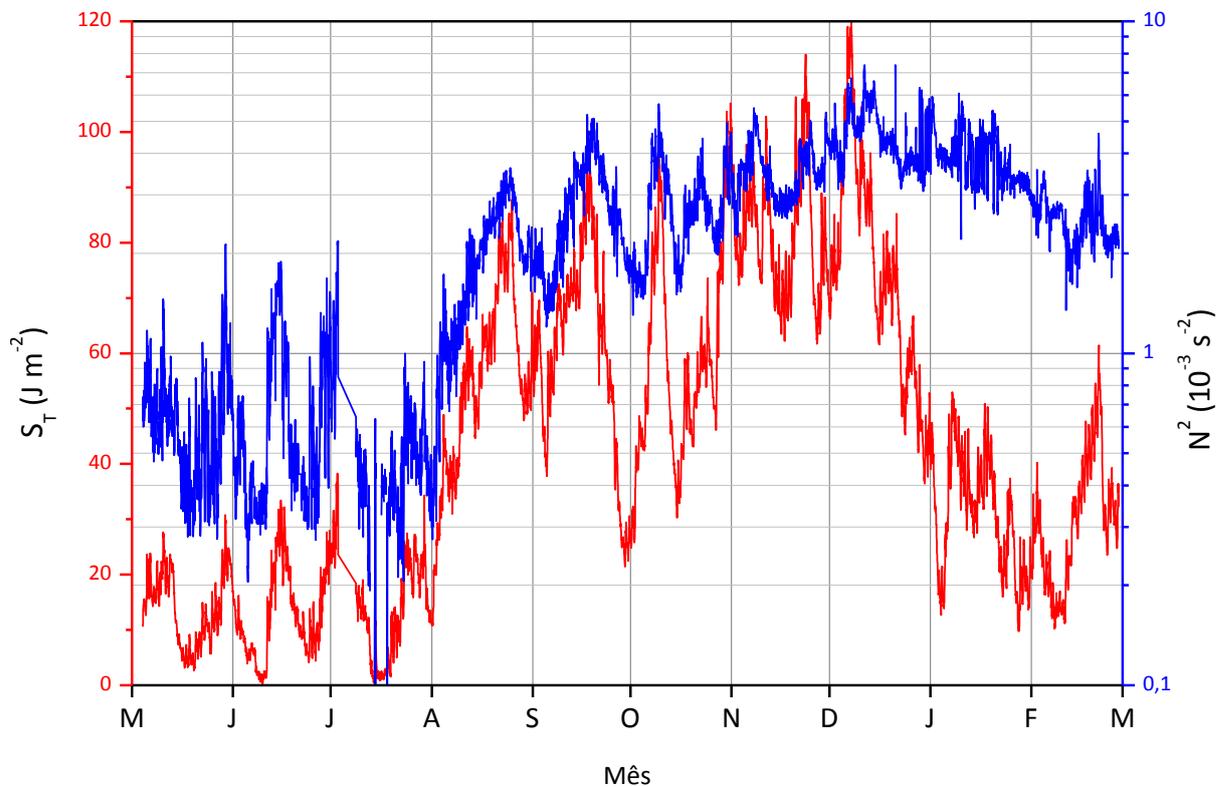
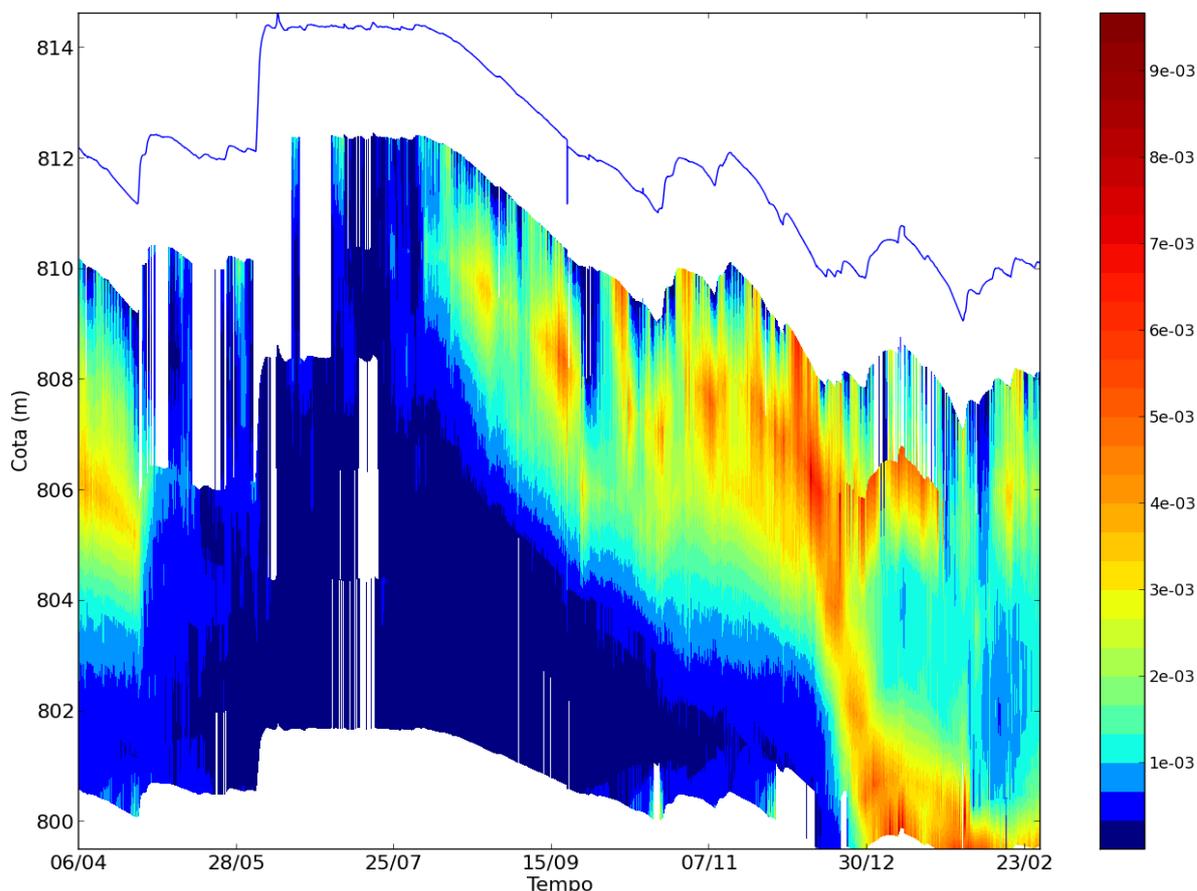


Figura 6.6 – Frequência de Brunt-Väisälä ( $N^2$ ) e estabilidade de Schmidt no Reservatório Vossoroca.

A Figura 6.6 ilustra a variação temporal da frequência de Brunt-Väisälä ( $N^2$ ), que representa a intensidade da estabilidade da estratificação e a estabilidade de Schmidt ( $S_T$ ), indicando a resistência da mistura mecânica devido a energia potencial da estratificação da

coluna de água. A análise dos parâmetros corrobora as conclusões anteriores com respeito aos períodos de maior estabilidade (Figura 6.5).

A Figura 6.7 apresenta a distribuição vertical e temporal da frequência de Brunt-Väisälä. Observa-se o grande aumento de  $N^2$  a partir do início da primavera, com marcantes variações ao longo dos dias.



**Figura 6.7 – Distribuição da frequência de Brunt-Väisälä ( $N^2$ ) no Reservatório Vossoroca.**

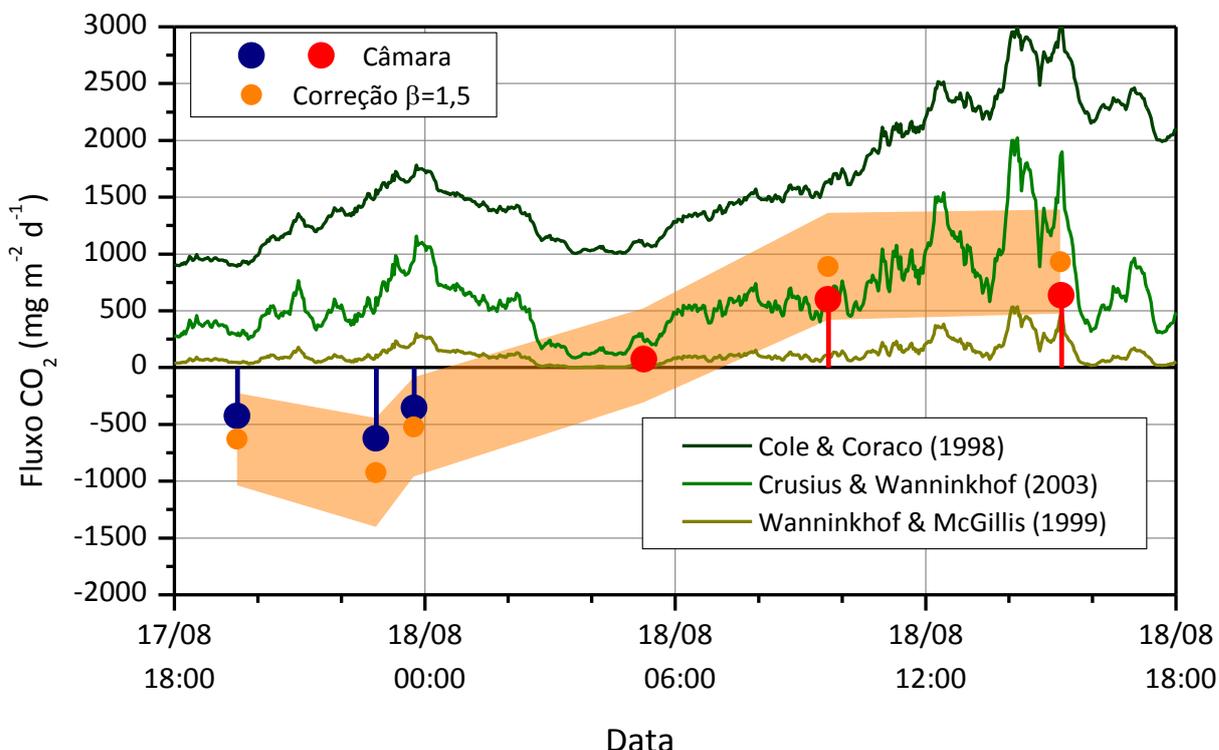
### 6.3 EMISSÕES DE $\text{CO}_2$ E PERFIS DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Para investigar a variabilidade nictemeral das emissões de  $\text{CO}_2$  na interface água-ar e os perfis de concentração de escalares relevantes na coluna de água, duas campanhas foram realizadas com duração aproximada de 24 horas, com a avaliação dos perfis de temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido, turbidez e pH por meio da sonda multiparamétrica (Horiba U-53), além de coleta de amostras para perfis de DIC e  $\text{CO}_2$ .

#### 6.3.1 Campanha de Agosto de 2012

A Figura 6.8 ilustra as emissões registradas com a câmara flutuante, a correção teórica do fluxo e a faixa de incerteza para  $\beta=1,5$ , juntamente com o fluxo estimado a partir de equações empíricas. Observa-se que as medições com câmaras sugerem um comportamento inverso ao esperado do ciclo de fotossíntese/respiração ao longo do dia.

Durante a noite predomina respiração e o fluxo na interface água-ar pode ser positivo, enquanto durante o dia predomina a fotossíntese sobre a respiração e o fluxo pode ser negativo. As equações paramétricas para estimativa do fluxo de gases (Tabela 5.4) sugerem sempre emissão do CO<sub>2</sub> na superfície, cuja magnitude varia em função da concentração do gás na água e da velocidade do vento. Este resultado contradiz as medições com câmaras, além do seu nível de incerteza.



**Figura 6.8 – Fluxo de CO<sub>2</sub> na campanha de agosto de 2012 medido com câmara, correções teóricas para  $\beta=1,5$  e estimado a partir de 3 equações empíricas.**

A Figura 6.9 ilustra os perfis de concentração de CO<sub>2</sub> e de temperatura. Observa-se que os primeiros 3 m da coluna de água se apresentam relativamente bem misturados com variação de aproximadamente 1°C na camada superior ao longo do dia e a termoclina se encontra a aproximadamente 4 m da superfície, abaixo da qual ocorre uma significativa variação da concentração de CO<sub>2</sub> ao longo do dia.

A Figura 6.10 ilustra a variação vertical do pH e da condutividade. A condutividade apresentou-se uniforme em toda a coluna de água e constante ao longo do dia. Na profundidade de 4 m, coincidente com a termoclina, ocorre um pequeno acréscimo da condutividade, não relacionado a nenhuma variável amostrada. O pH apresentou significativa variação ao longo de toda a coluna de água, variável importante na determinação do CO<sub>2</sub> dissolvido. Em geral é próximo de 7 na superfície e mais baixo no hipolímnio.

Os perfis de OD e DIC são ilustrados na Figura 6.11. O OD apresenta um perfil característico, elevadas concentrações de oxigênio dissolvido na superfície e baixas concentrações na região do hipolímnio. Nesta situação, a região profunda apresentou baixos

níveis de OD, mas não se manifestou anaeróbia. A variação de DIC é similar à do  $\text{CO}_2$ , determinado a partir das mesmas variáveis (alcalinidade, pH e temperatura). No epilímnio, a concentração e as variações são pequenas, enquanto no hipolímnio as concentrações e variação nictemeral são elevadas. Quaisquer dos fluxos, seja por câmaras ou equações paramétricas, não explicam a variação do DIC. O balanço de massa do carbono inorgânico dissolvido na coluna de água, integrado na vertical, sugere fluxos/variações três ordens de grandeza superiores aos estimados e apresenta tendência coincidente com estas mesmas estimativas. As entradas e saídas também não explicam essas variações.

Os dados meteorológicos obtidos por meio da estação meteorológica instalada nas proximidades do lago são ilustrados na Figura 6.12. O vento, medida importante na determinação dos fluxos pelas equações paramétricas, apresentou-se aproximadamente constante ao longo do dia, com intensidade menor apenas durante a madrugada do dia 18, o que justifica os baixos fluxos medidos com a câmara e estimados a partir das equações.

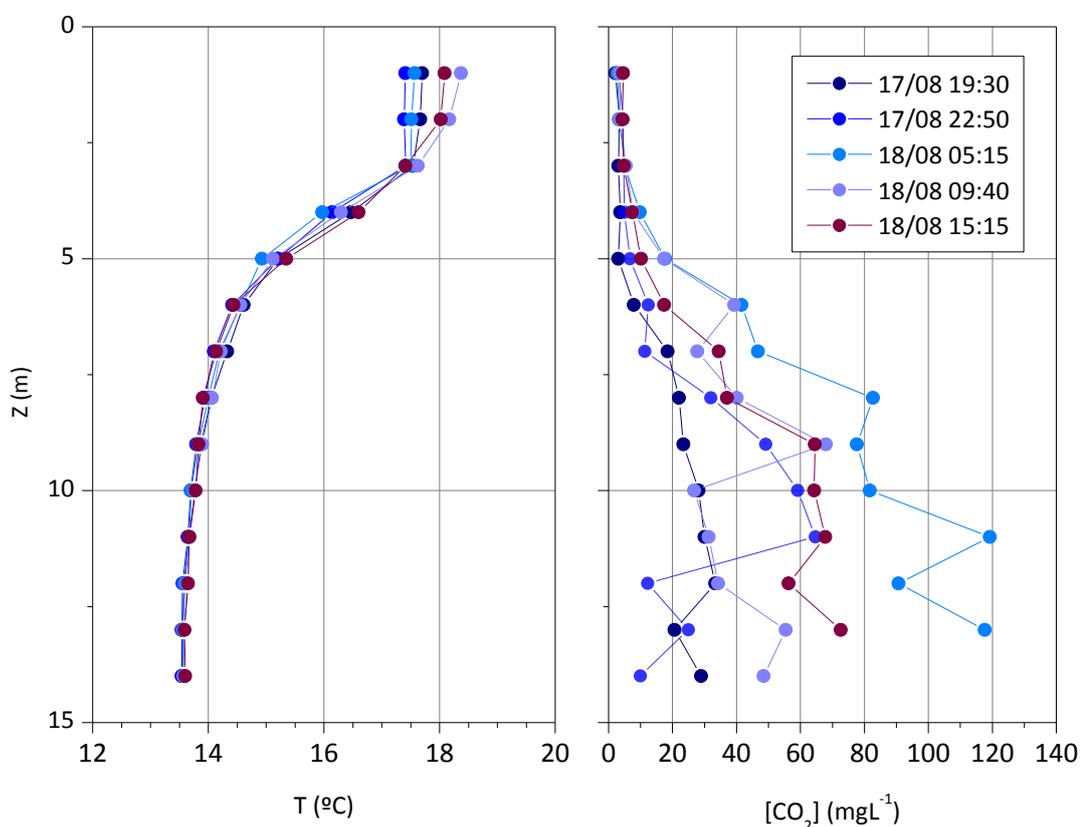


Figura 6.9 – Perfis de concentração de  $\text{CO}_2$  e temperatura na campanha de agosto de 2012.

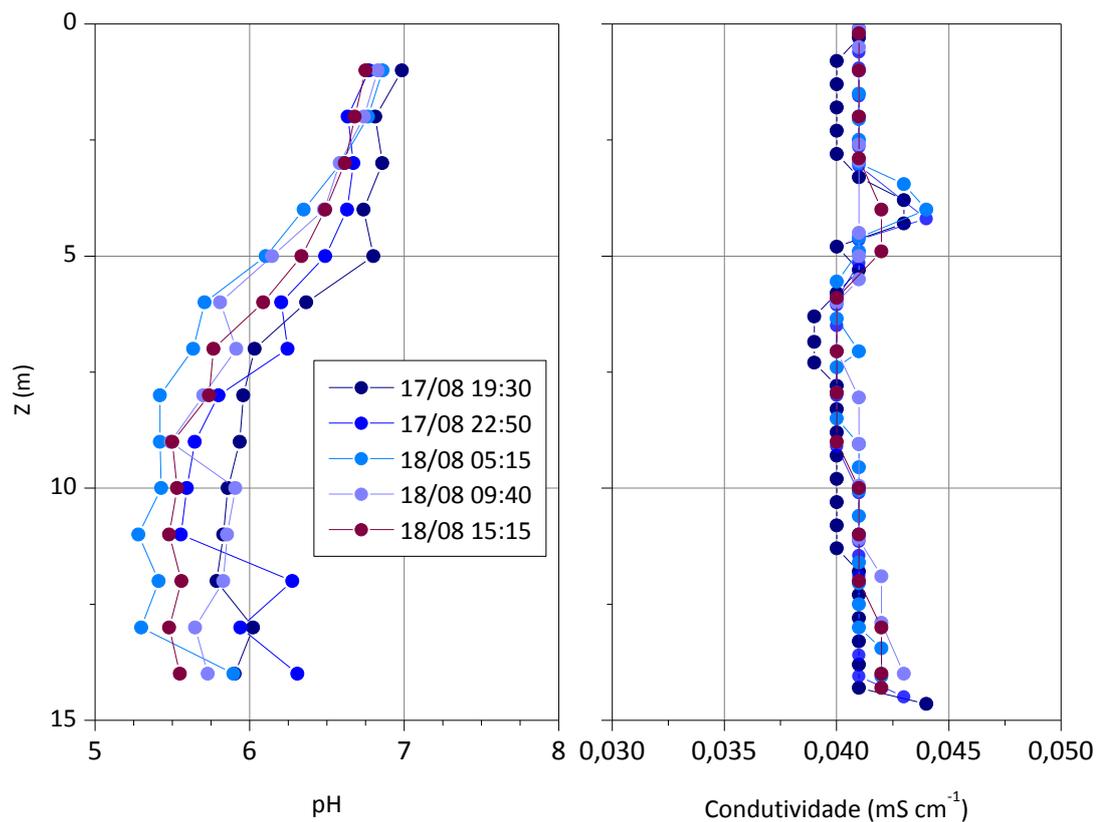


Figura 6.10 – Perfis de pH e condutividade na campanha de agosto de 2012.

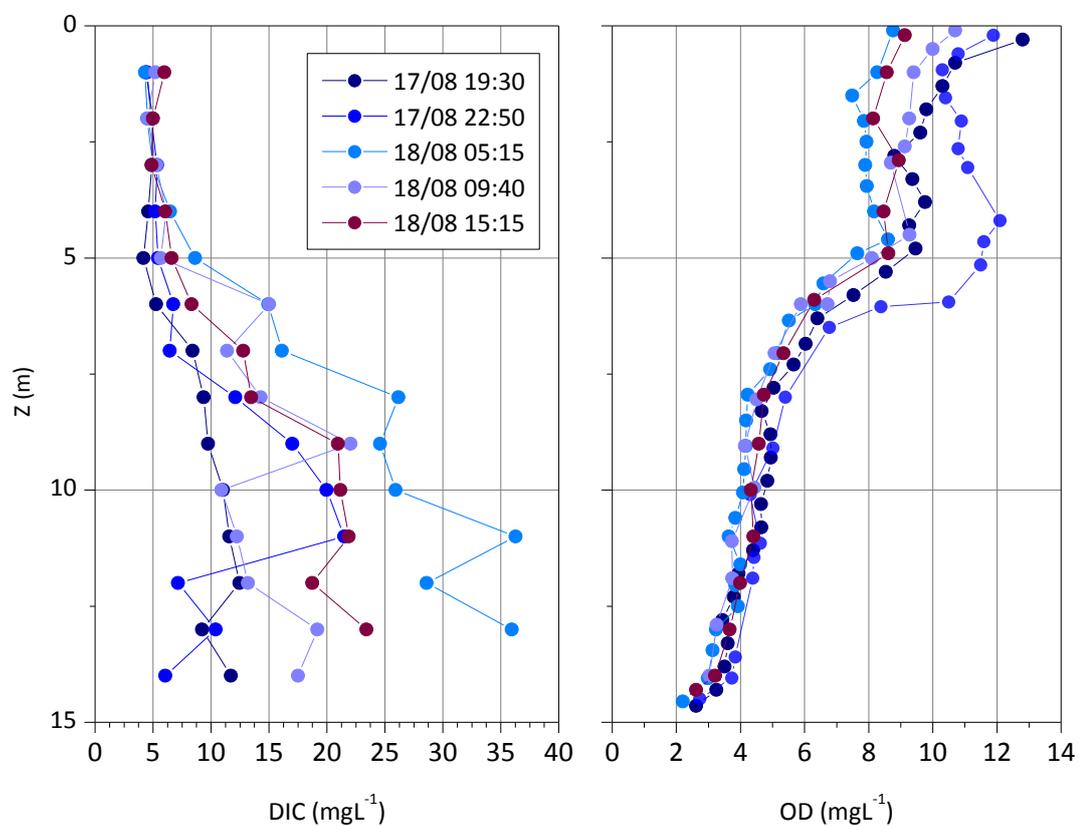


Figura 6.11 – Perfis de OD e DIC campanha de agosto de 2012.

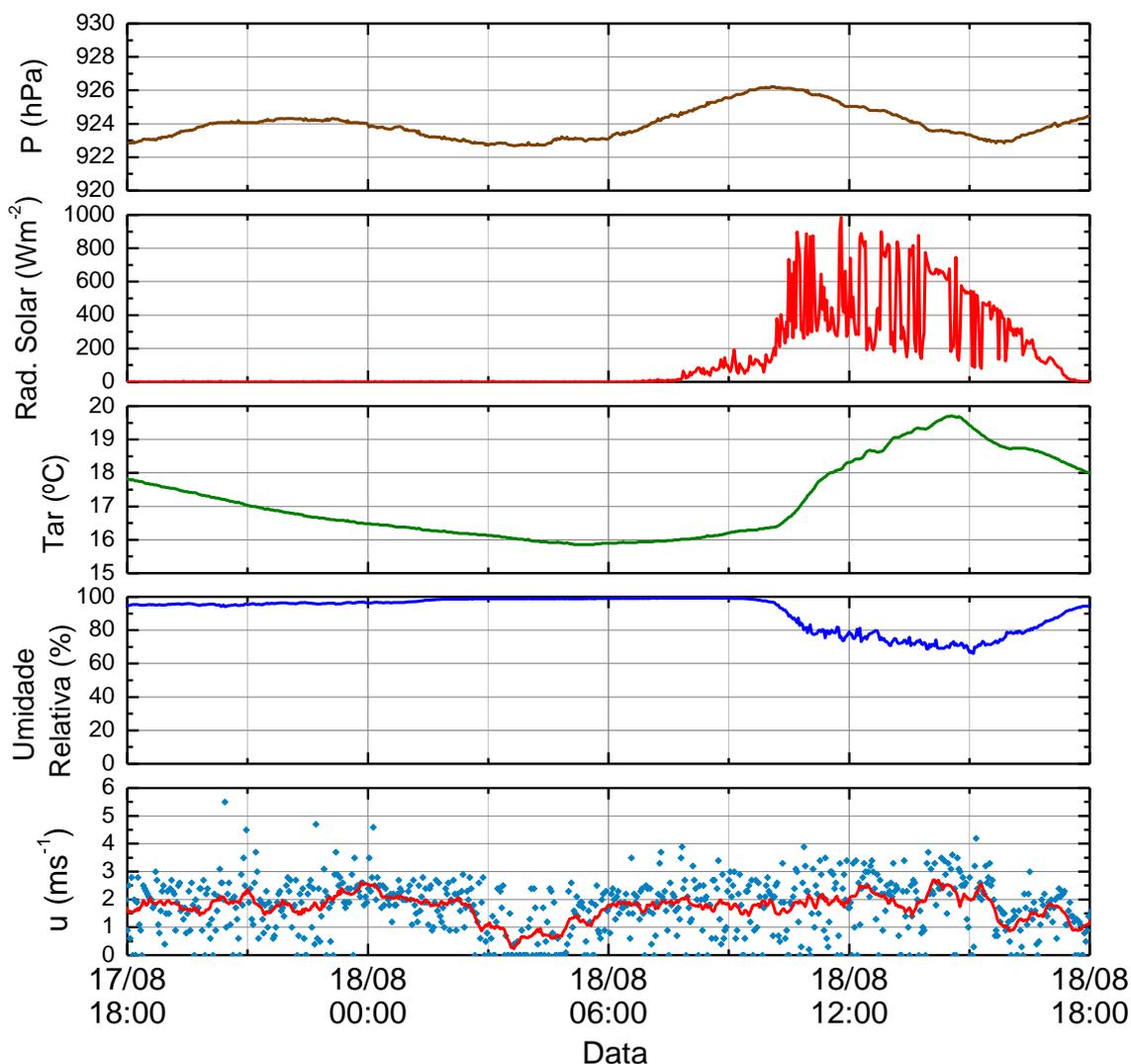
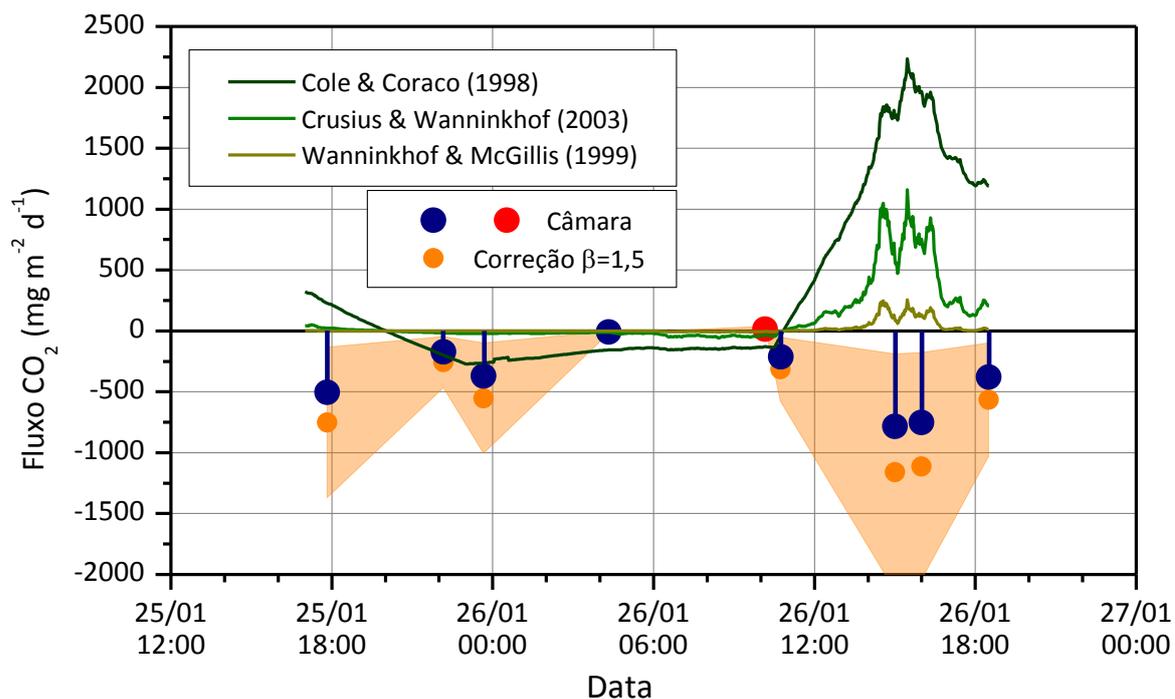


Figura 6.12 – Dados meteorológicos na campanha de janeiro de 2013.

### 6.3.2 Campanha de Janeiro de 2013

Durante a campanha ocorrida em janeiro de 2013 o nível do reservatório estava excepcionalmente baixo devido a manutenções preventivas na barragem. A Figura 6.13 apresenta as informações da mesma forma que na Figura 6.8. Observa-se novamente que as estimativas do fluxo a partir da câmara flutuante apresentam direção contrária da estimada a partir de equações paramétricas, em especial durante o dia. As estimativas com câmara sugerem absorção de carbono mais intensa nos períodos da tarde, enquanto a noite o fluxo foi próximo a zero. O baixo fluxo foi correspondente com a baixa velocidade do vento durante este período (ver Figura 6.18). Até 12:00 do dia 26/01 as estimativas paramétricas correspondem com as estimativas da câmara, e após o meio-dia apresentam variações diferentes e de sinal contrário. Neste caso a medição com câmaras apresenta correlação com o ciclo de fotossíntese/respiração, enquanto as equações sugerem comportamento contrário.



**Figura 6.13 – Fluxo de CO<sub>2</sub> na campanha de janeiro de 2013 medido com câmara, correções teóricas para  $\beta=1,5$  e estimado a partir de 3 equações empíricas.**

A Figura 6.14 ilustra a variação vertical de CO<sub>2</sub> e temperatura. Observa-se novamente que a concentração de dióxido de carbono apresenta grande variação ao longo do dia, em especial nas camadas mais profundas. A temperatura apresenta variação significativa apenas nos 2 primeiros metros superficiais, claramente uma região bem misturada.

Os perfis de pH e condutividade são ilustrados na Figura 6.15. O pH entre 5,4 e 6,4 no hipolímnio e entre 6,5 e 7,8 no epilímnio apresentam uma interessante variabilidade ao longo do dia de mais de uma unidade. Esta variação é a principal responsável pela grande variação de DIC e CO<sub>2</sub>, estimados a partir do ensaio de alcalinidade. A condutividade elétrica é uniforme até 8 m de profundidade, posição na qual se desenvolve uma quimioclina, provavelmente devido às reações e aos processos biogeoquímicos que ocorrem na região anaeróbia.

Os perfis de OD e DIC são ilustrados na Figura 6.16. Próximo ao sedimento, o oxigênio dissolvido é nulo, caracterizando uma região anaeróbia, enquanto no restante da coluna de água apresenta-se bem estratificada e com concentrações elevadas no epilímnio. O perfil de DIC segue similar ao do CO<sub>2</sub>.

A Figura 6.17 ilustra as variações temporais e verticais de DOC durante a campanha de janeiro. Observa-se um forte gradiente de DOC a partir da profundidade de 9 m, coincidente com o elevado gradiente observado na condutividade elétrica (Figura 6.15), na proximidade com o sedimento. No restante da coluna de água o valor é aproximadamente uniforme e estacionário, próximo a 3,5 mgC L<sup>-1</sup>. Em contrapartida à grande variação de DIC observada, o DOC se manteve aproximadamente constante.

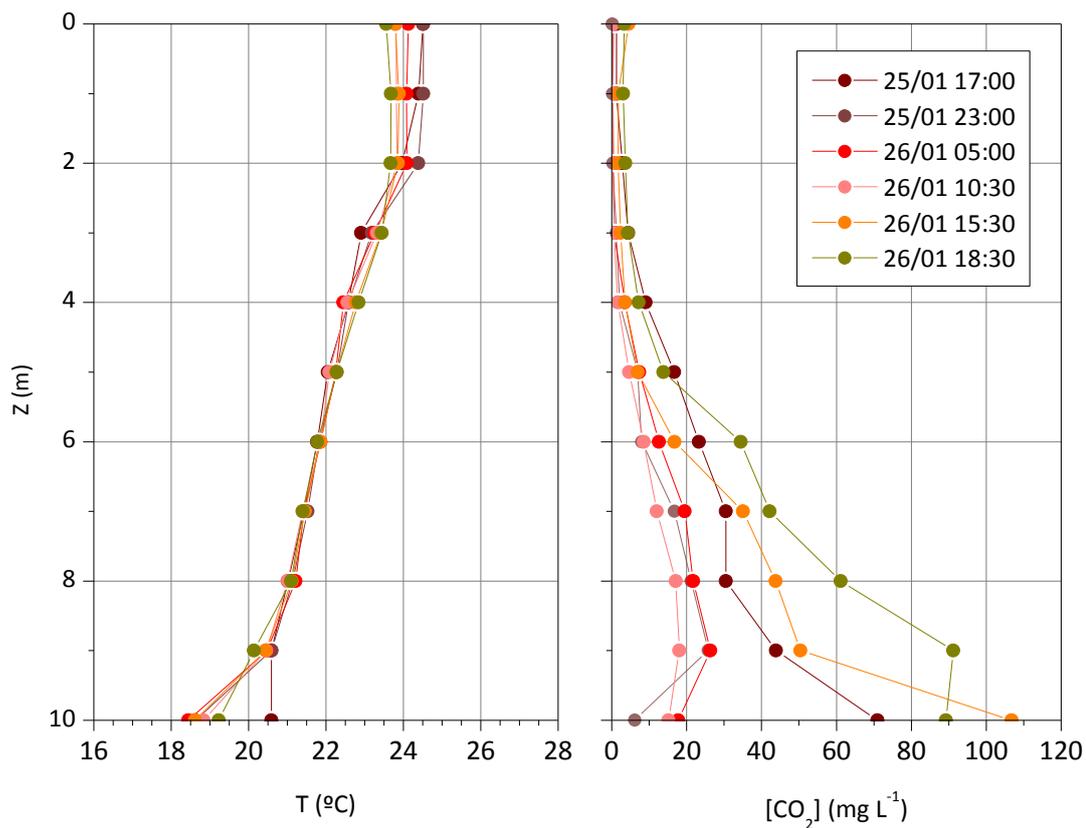


Figura 6.14 – Perfis de concentração de CO<sub>2</sub> e temperatura na campanha de janeiro de 2013.

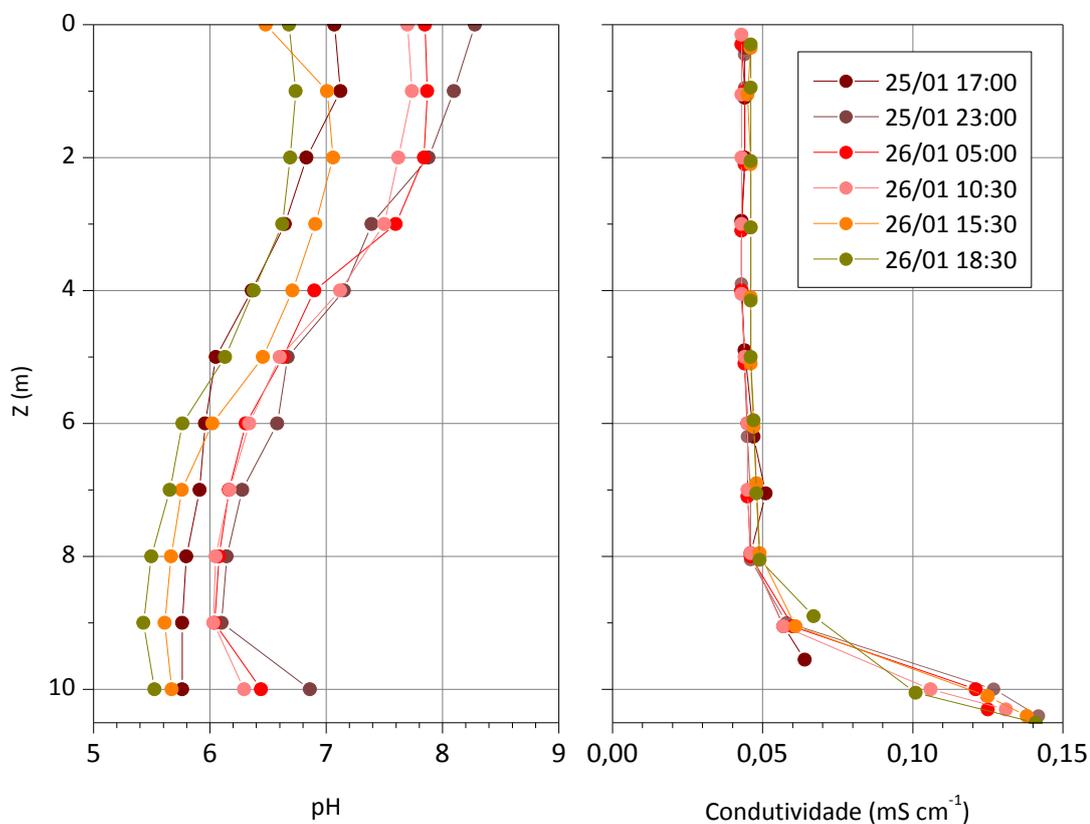


Figura 6.15 – Perfis de pH e condutividade na campanha de janeiro de 2013.

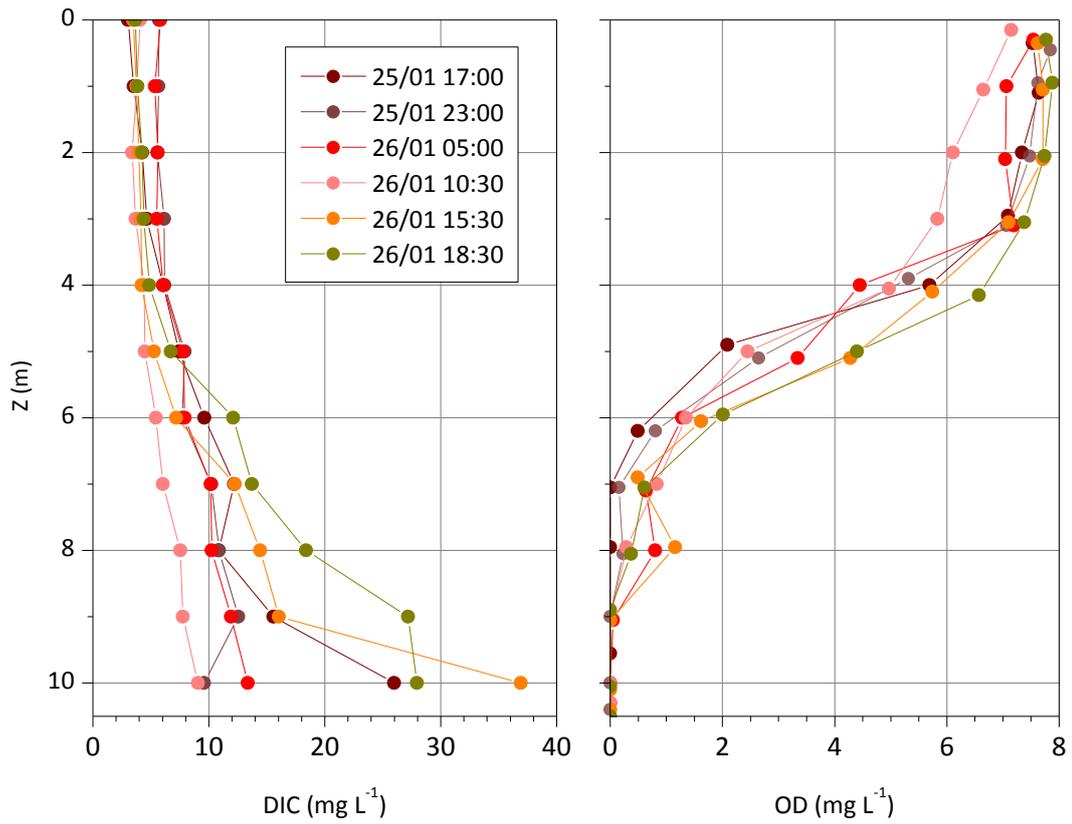


Figura 6.16 – Perfis de DIC e OD na campanha de janeiro de 2013.

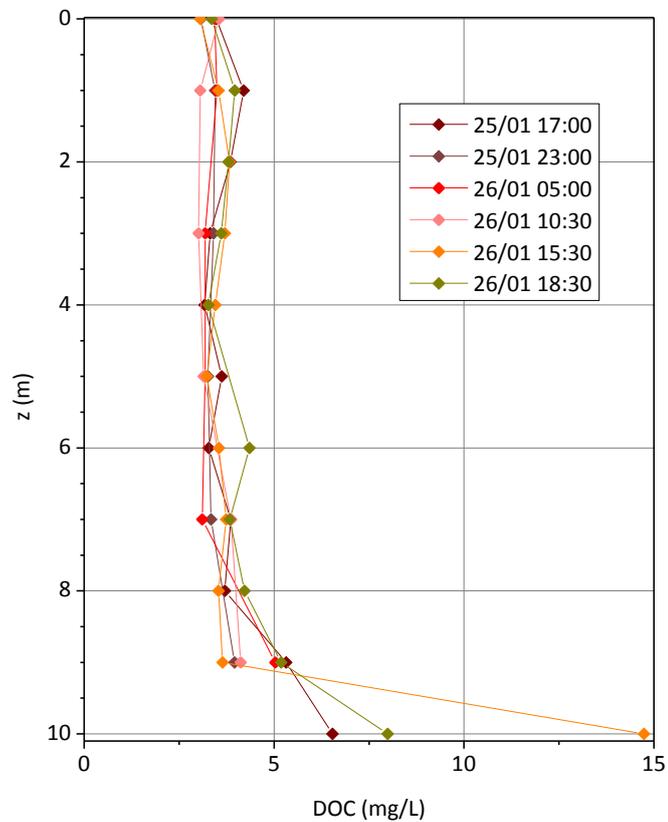


Figura 6.17 – Perfil de DOC na campanha de janeiro de 2013.

A Figura 6.18 apresenta os dados meteorológicos coletados durante a campanha. Observa-se uma forte variação da temperatura do ar, aproximadamente  $15^{\circ}\text{C}$ , afetando a temperatura da camada superficial do reservatório. A velocidade média do vento foi inferior a  $2\text{ m s}^{-1}$  e praticamente nula durante a noite inicial de amostragem, explicando a pequena magnitude dos fluxos observados na interface água-ar. Adicionalmente, observa-se uma estabilidade de pressão, e umidade relativa e uma variação esperada para a época do ano da intensidade de radiação solar.

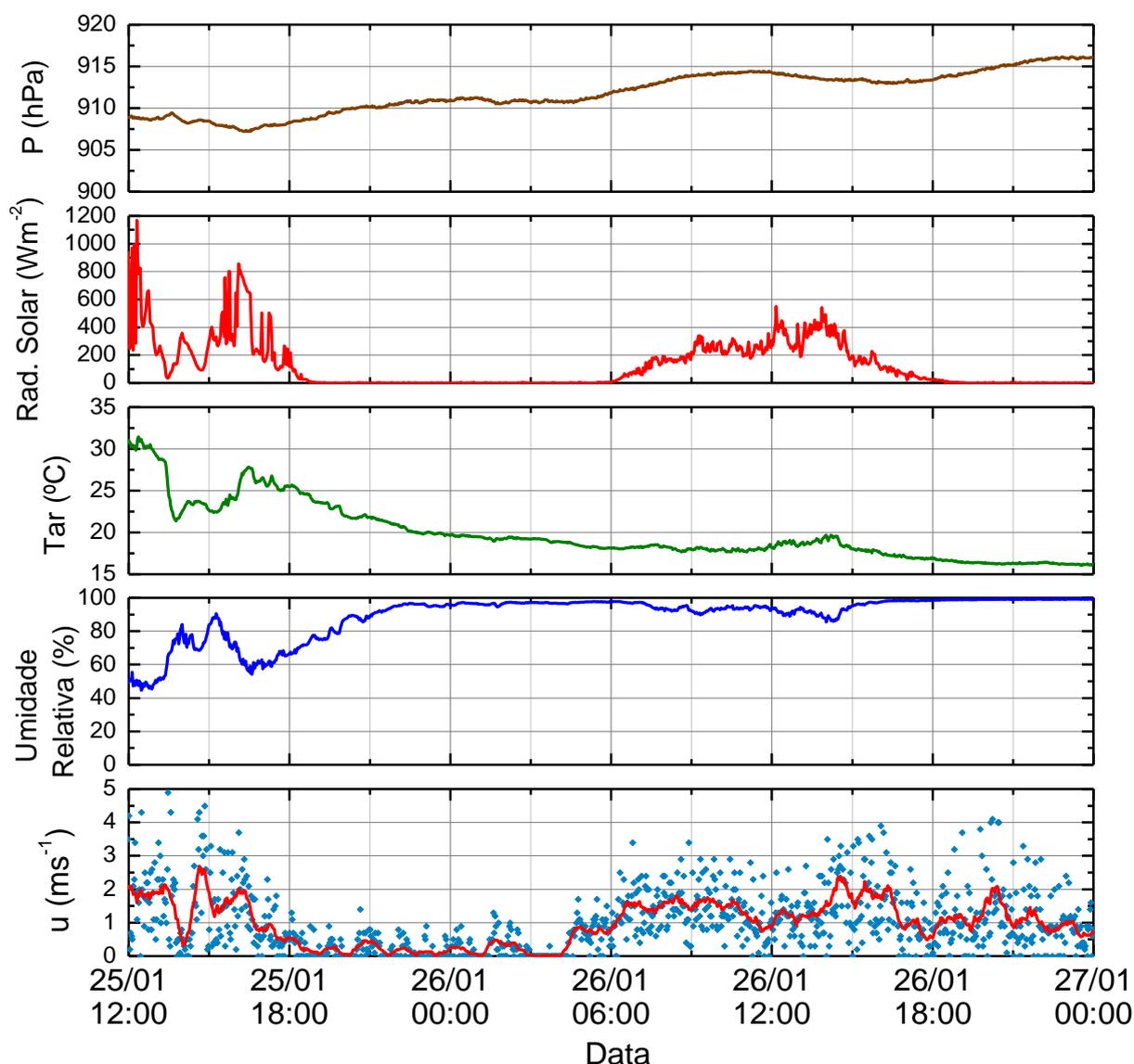


Figura 6.18 – Dados meteorológicos na campanha de agosto de 2012.

### 6.3.3 A Distribuição Espacial

A variabilidade espacial é reconhecidamente importante, em especial entre regiões com distintos comportamentos hidrodinâmicos como regiões de transição entre o regime lótico para lântico, próximos às zonas de entradas. Nestas regiões, uma outra característica interessante é a transição de diferentes tempos de residência e características físicas,

químicas e biológicas, influenciadas por gradientes horizontais e verticais dos parâmetros de qualidade da água.

Esta variabilidade espacial em 27/01/2013 é ilustrada nas Figuras 6.19 a 6.24, com a indicação da variação longitudinal na região central dos dois principais braços do reservatório e na região de confluência de todos os afluentes. A Figura 6.19 ilustra a variação espacial de concentração de  $\text{CO}_2$  na superfície. Observa-se uma variação entre os dois braços e, para a região central, uma distribuição praticamente uniforme. Comparando essa informação com a Figura 6.20, que ilustra a variação espacial de DOC e DIC, percebe-se que, embora a variação de  $\text{CO}_2$  seja significativa, a variação de DIC é pequena e o  $\text{CO}_2$  muda essencialmente pela mudança de pH, enquanto o valor de DOC apresenta distintos valores próximos às entradas e no meio do reservatório.

A Figura 6.21 ilustra a variação espacial de OD na superfície e no fundo. Próximo às entradas, no início da transição entre a fase lótica e a lêntica, o reservatório é mais raso e há oxigênio no fundo. Na região central o oxigênio junto ao fundo foi nulo ou próximo de zero. A turbidez também indica uma região mais transparente na superfície, na região central do reservatório (Figura 6.22). A turbidez junto ao fundo também foi superior nas regiões mais rasas. Nota-se também a variação de distintos aportes entre os dois principais trechos do reservatório. A condutividade elétrica foi aproximadamente constante na superfície ( $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) de todo o reservatório e próximo ao sedimento, em regiões mais profundas, se eleva registrando o valor máximo de  $109 \mu\text{S cm}^{-1}$  (Figura 6.23).

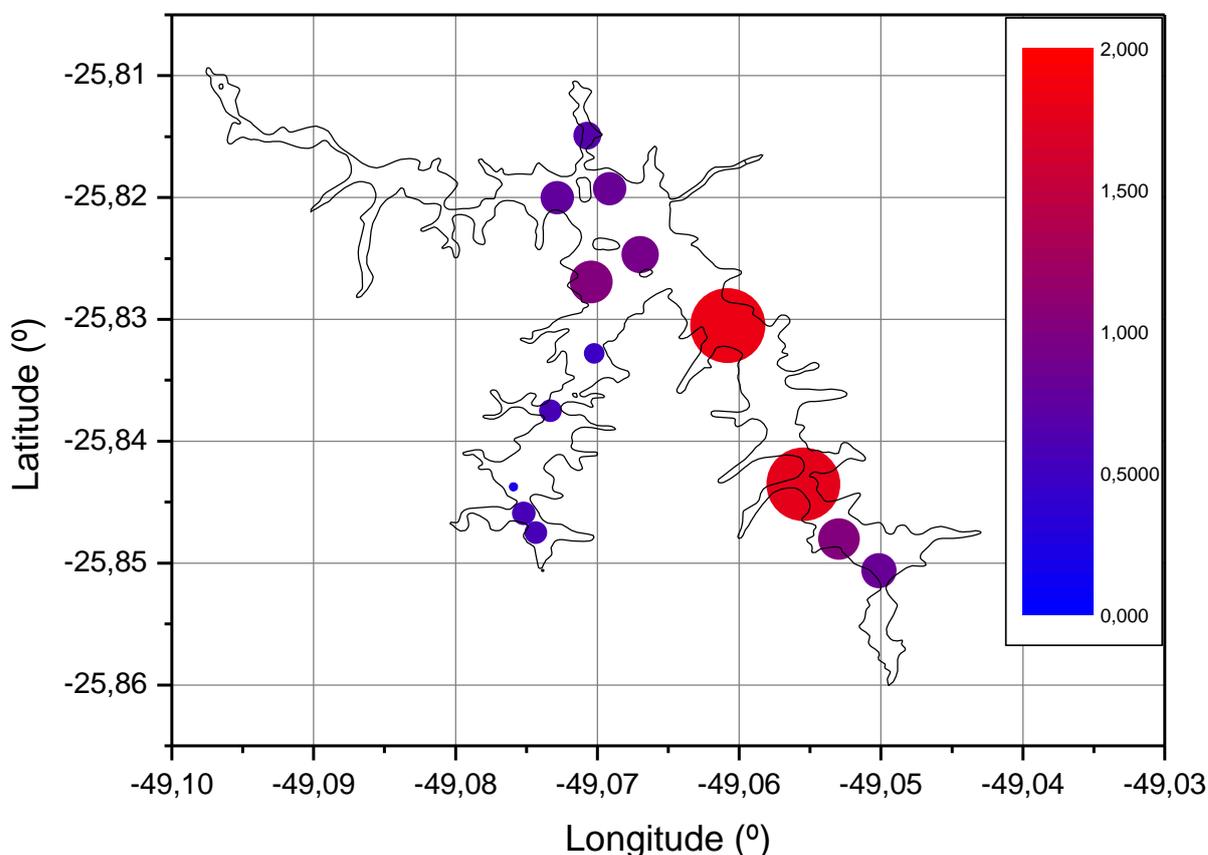


Figura 6.19 – Variação espacial da concentração de  $\text{CO}_2$  ( $\text{mgC L}^{-1}$ ).

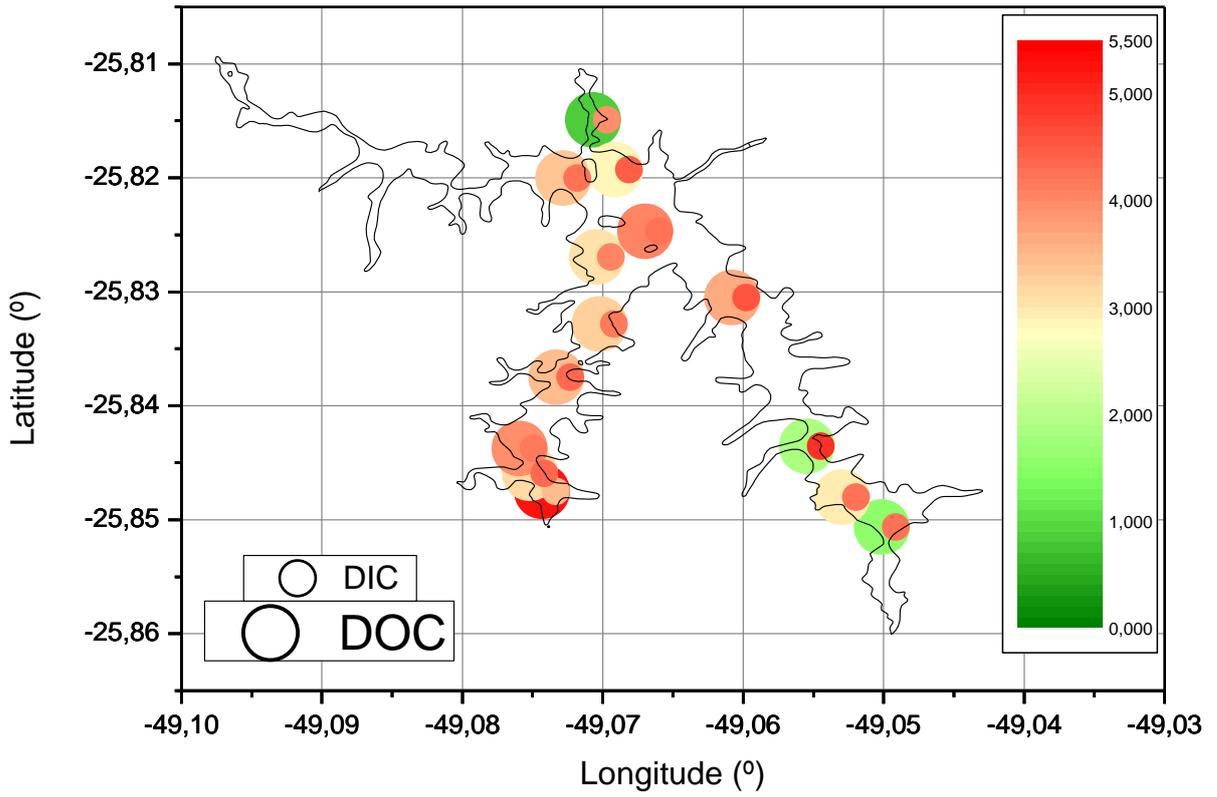


Figura 6.20 – Variação espacial da concentração de DOC e DIC ( $\text{mgC L}^{-1}$ ).

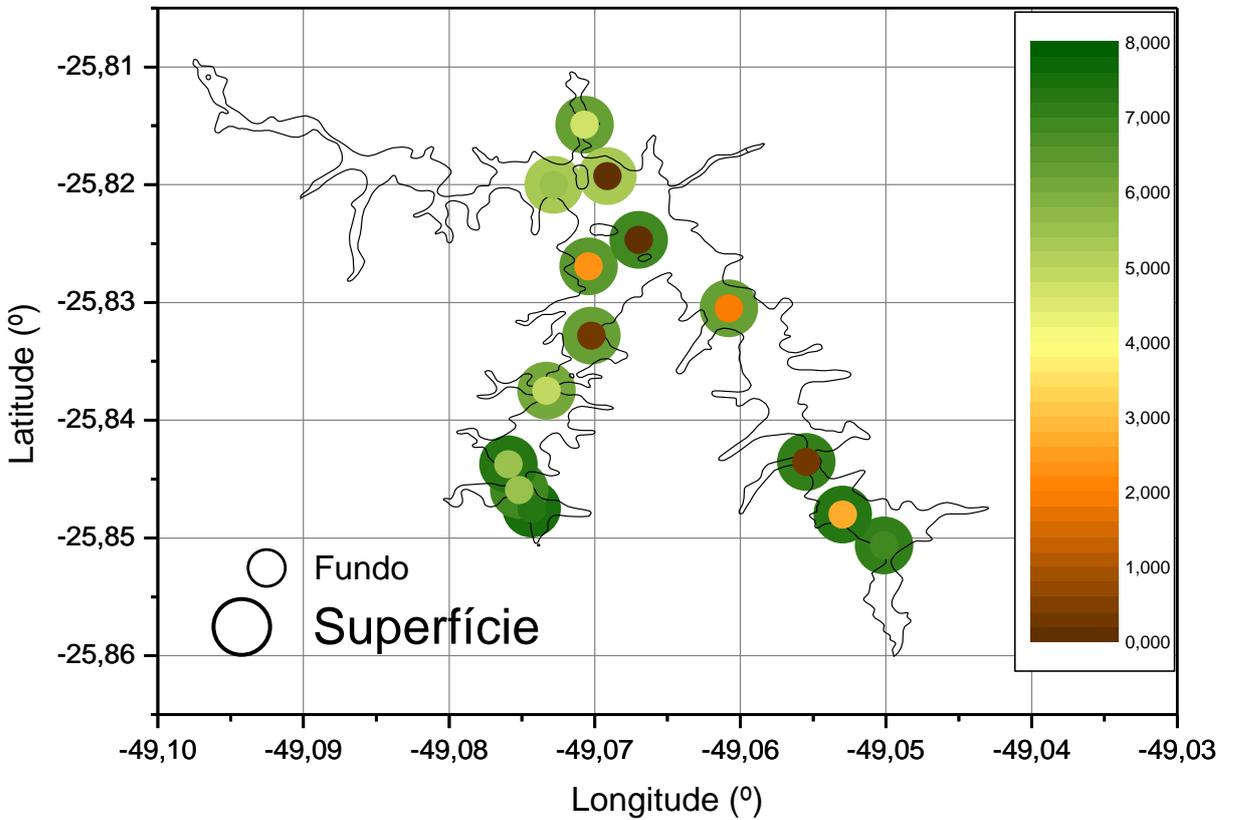


Figura 6.21 – Variação espacial de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na superfície e no fundo.

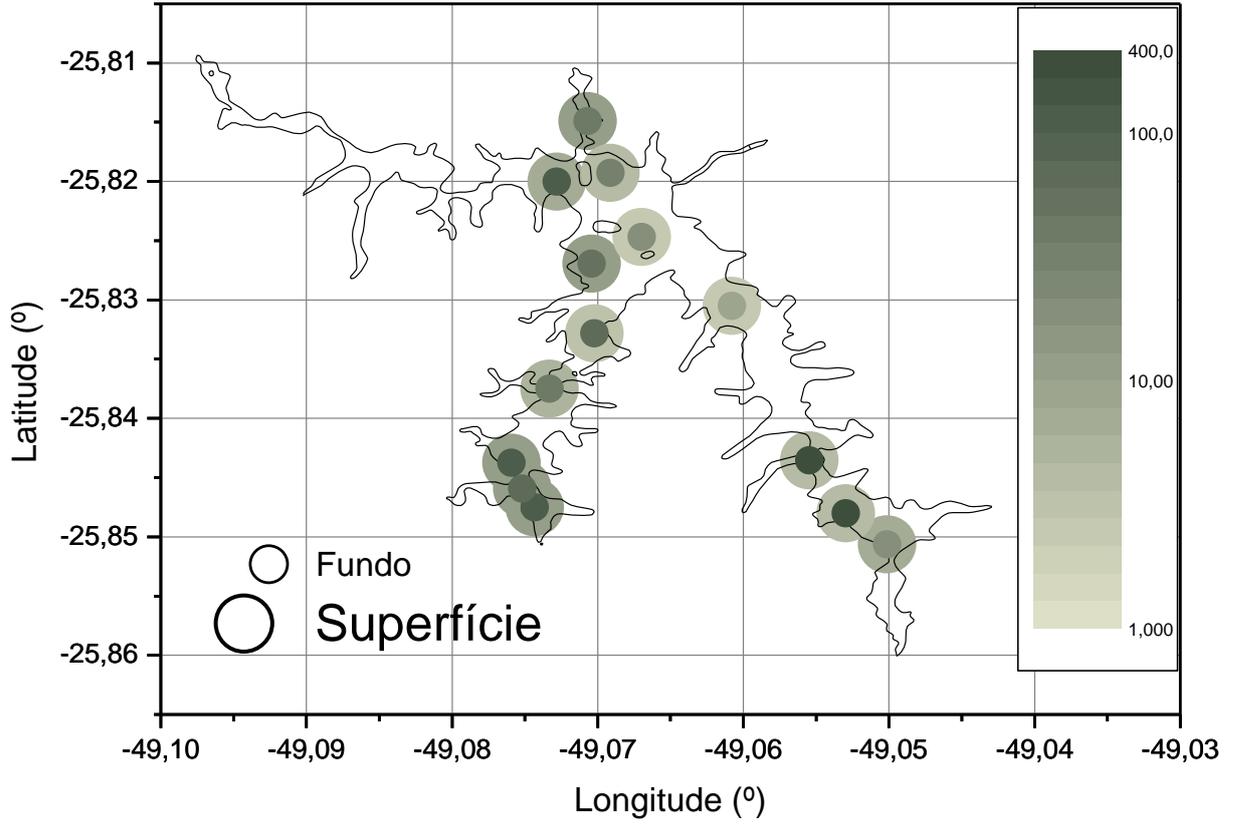


Figura 6.22 – Variação espacial da turbidez (NTU) na superfície e no fundo.

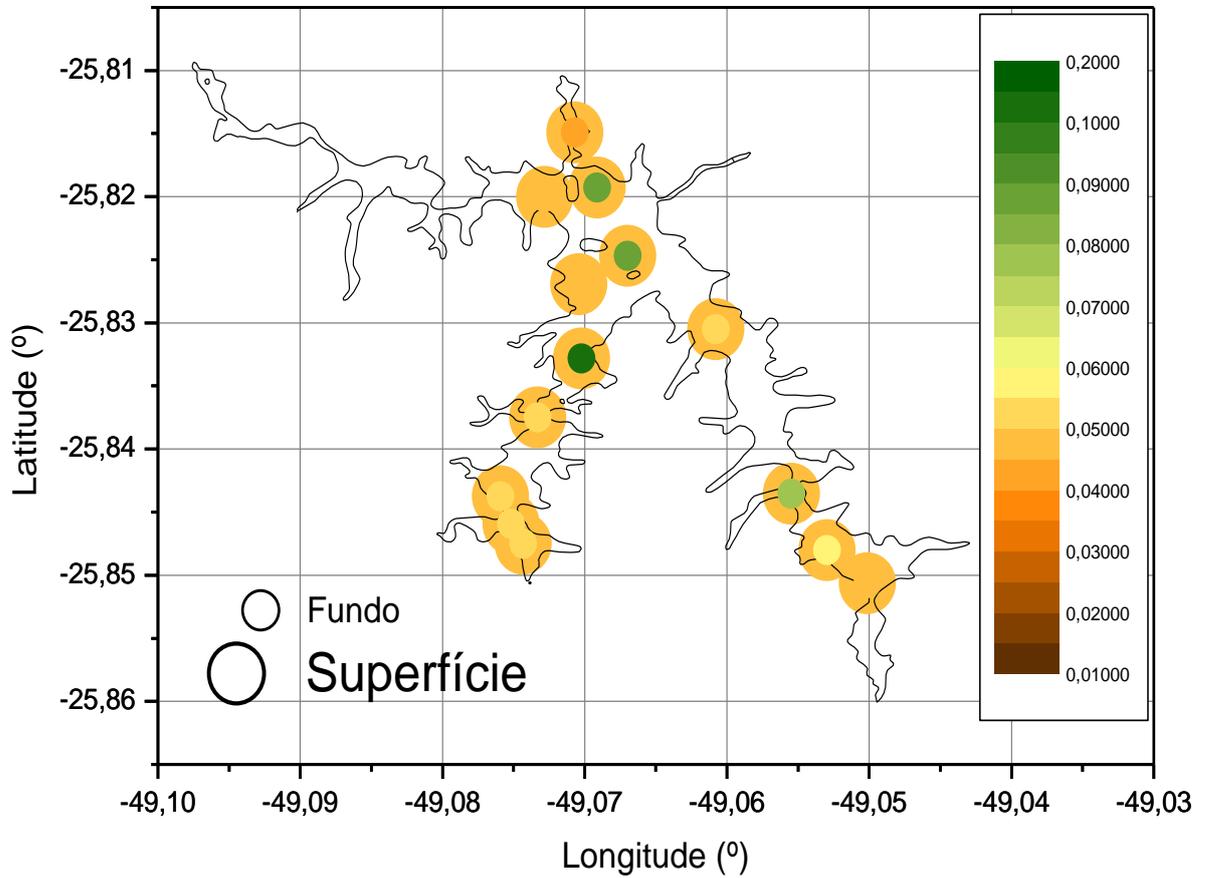


Figura 6.23 – Variação espacial da condutividade (mS cm<sup>-1</sup>) na superfície e no fundo.

Por fim, a Figura 6.24 ilustra a distribuição espacial da temperatura no reservatório (superfície e no fundo). A maior diferença registrada entre os distintos pontos na superfície foi de 1,0°C, cuja diferença real deve provavelmente ser inferior a este valor uma vez que as amostras foram coletadas em distintos horários ao longo do período da manhã, sujeitos, portanto, ao aquecimento promovido pela radiação solar e aumento da temperatura do ar. Na data de monitoramento, todo o reservatório se encontrava estratificado, inclusive nas regiões rasas junto às margens e próximo às entradas dos afluentes. As diferenças de temperatura no fundo entre as distintas regiões são maiores, mas principalmente relacionadas à profundidade de cada local amostrado.

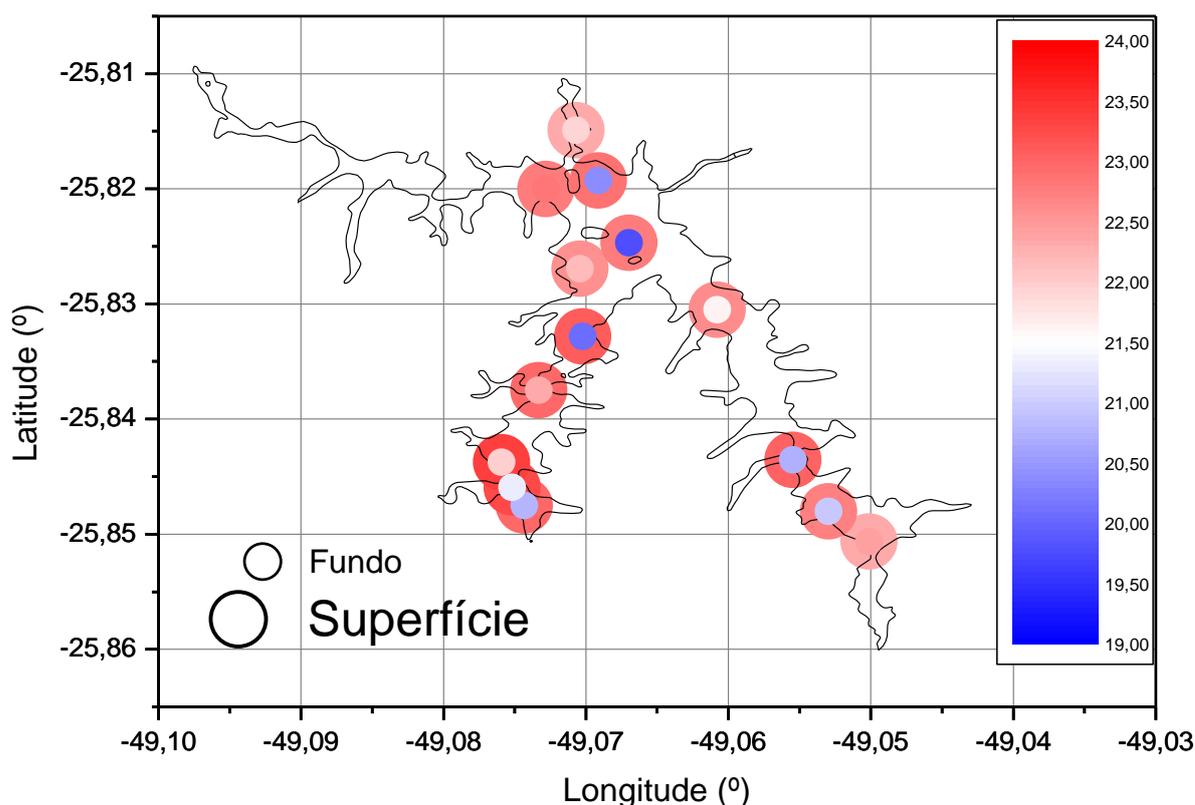


Figura 6.24 – Variação espacial da temperatura (°C) na superfície e no fundo.

#### 6.4 QUALIDADE DA ÁGUA NO RESERVATÓRIO

A Tabela 6.2 resume os parâmetros de qualidade medidos apenas uma vez por campanha, ao contrário daqueles apresentados na seção anterior, avaliados com maior frequência em cada campanha. Foram coletadas amostras na superfície, na região do metalímnio e no hipolímnio. Em geral, próximo ao fundo as concentrações das distintas formas de nitrogênio e fósforo são mais elevadas. A maior concentração de amônia no hipolímnio esteve relacionada à menor concentração de OD, visto ser essa necessária e limitante para oxidação às formas de Nitrato e Nitrito. No entanto, nas campanhas ocorridas nas estações mais quentes, a concentração de Nitrato foi baixa na superfície, reflexo da sua elevada capacidade de assimilação pelos organismos produtores primários.

A Figura 6.25 apresenta a distribuição vertical das distintas formas de sólidos em 27/01/2013. A concentração de sólidos totais é 4 vezes maior na superfície do que na região do hipolimnion. Nos primeiros 4 m de profundidade, predominou a fração dissolvida sobre a suspensa, enquanto que abaixo de profundidade as duas frações foram aproximadamente equivalentes. Exceto na profundidade de 4 m a relação entre as frações fixas e voláteis totais não variaram muito. Os sólidos dissolvidos diminuíram de concentração com aumento da profundidade, enquanto que a concentração dos sólidos suspensos aumenta.

O Apêndice 5 apresenta em destaque os resultados gráficos das matrizes de excitação-emissão de fluorescência, para diferentes profundidades no reservatório Vossoroca, os principais afluentes e na saída. Em linhas gerais, observou-se uma diminuição do sinal referente ao material orgânico de características complexas, e por consequência, mais recalcitrante, à medida que o escoamento passa pela transição entre o ambiente lótico para o lêntico. O perfil de concentração de DOC (Figura 6.17) não apresenta variação vertical pronunciada, no entanto, a qualidade deste material orgânico foi distinta entre a superfície e o fundo. A ocorrência de material orgânico com características lábeis na região profunda possui provável origem da produtividade primária que ocorre na camada superficial, uma vez que, o material orgânico afluente ao reservatório apresenta sinal mais característico de materiais húmicos e fúlvicos.

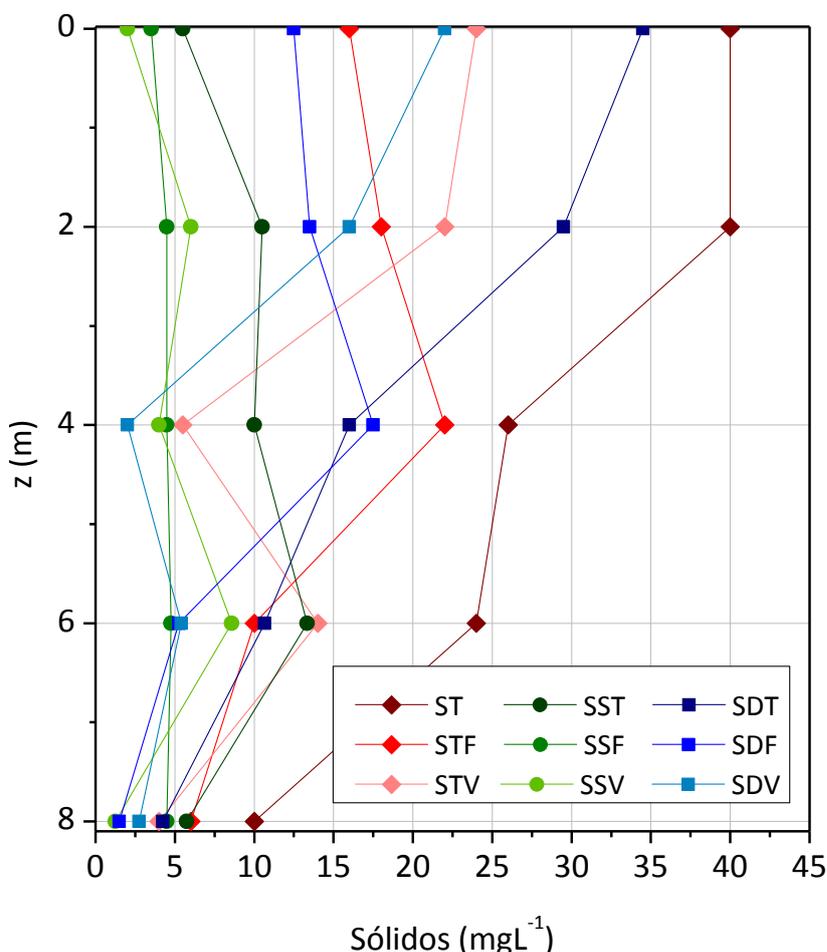


Figura 6.25 – Distribuição de sólidos na campanha de janeiro de 2013.

Tabela 6.2 – Alguns parâmetros de qualidade da água no Reservatório Vossoroça.

Data	Prof. m	pH	OD mgL <sup>-1</sup>	Alc. mmolL <sup>-1</sup>	Cond. µScm <sup>-1</sup>	DQO mgL <sup>-1</sup>	DOC mgL <sup>-1</sup>	DIC mgL <sup>-1</sup>	N-Tot. µgL <sup>-1</sup>	Amônia µgL <sup>-1</sup>	Nitrito µgL <sup>-1</sup>	Nitrato µgL <sup>-1</sup>	N-org µgL <sup>-1</sup>	P-Tot. µgL <sup>-1</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> µgL <sup>-1</sup>	P-dissolv µgL <sup>-1</sup>	P-partic µgL <sup>-1</sup>
16/11/2011	0		8,1	0,19			1,292	0,79		182,4		<10		<5	<5		
	8		4,4	0,17			1,239	1,20		15,4		83,0		<5	<5		
	12		1,4	0,17			1,468	0,83		557,4		77,0		<5	<5		
08/07/2012	0	6,62		0,16	83	19,2	1,397	2,56	519,0	191,1	4,40	77,5		5,70	<5		
	7	6,46		0,18	84	24	2,438	3,43	373,5	49,1	5,30	165,5		6,20	<5		
	14	6,55		0,16	89	24	2,656	2,70	602,0	279,7	1,20	205,0		17,50	<5		
17/08/2012	0	*	*	*	41	19,2		*	354,0	<10	2,60	128,5		<5	<5		
	7	*	*	*	40	20,8		*	698,0	<10	0,70	162,0		<5	<5		
	14	*	*	*	43	19,2		*	762,0	<10	0,60	225,0		<5	<5		
27/01/2013	0	*	*	*	*	24,80	*	*	71,7	<10	1,16	<10	70,59	25,28	10,04	13,79	11,49
	2	*	*	*	*	25,41	*	*	74,6	<10	1,21	<10	73,38	23,25	4,23	8,37	14,88
	4	*	*	*	*	31,02	*	*	51,9	<10	1,47	<10	50,39	18,50	3,32	5,85	12,65
	6	*	*	*	*	23,57	*	*	76,0	10,25	3,40	50,2	12,20	9,19	10,44	8,28	0,91
	8	*	*	*	*	24,82	*	*	98,0	19,22	2,71	41,2	34,91	50,86	21,51	20,65	30,21

\* - Parâmetro medido nas campanhas nictemerais com maior resolução temporal e apresentados com maiores detalhes no texto.

Valores em azul são medidas abaixo do limite de detecção e valores em vermelho são valores estimados pelos resultados dos ensaios analíticos, porém abaixo do limite de detecção.

## 6.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os dados de perfis de temperatura demonstram que o Reservatório Vossoroca encontra-se estratificado durante todo o ano, inclusive no inverno, apesar da estratificação ser muito menos estável. A intensidade média do vento é pequena, não promovendo mistura em camadas muito profundas e permitindo o desenvolvimento de estratificação mais intensa no verão. Isto posto, pode-se observar que a influência da ação dos ventos e da dinâmica de calor dentro do reservatório é o indutor dos processos de alteração química e portanto com potencial influência sobre as emissões.

### 6.5.1 Análise Nictemeral

As campanhas de avaliação nictemeral dos perfis e dos fluxos de CO<sub>2</sub> na interface ar-água sugerem um comportamento distinto daquele esperado da relação entre fotossíntese e respiração. A amplitude da concentração de CO<sub>2</sub> na superfície foi de 2,15 a 4,6 mgL<sup>-1</sup> em agosto de 2012 e 0,14 a 4,4 mgL<sup>-1</sup> em janeiro de 2013. Enquanto os fluxos variaram entre -623 e 634 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e -785 e 14 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente nas campanhas de agosto de 2012 e janeiro de 2013. Estratégias de avaliação similares na literatura, como Frankignoulle *et al.* (2003), indicaram que a variação temporal da concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido na superfície da água seguiu o padrão esperado da alternância entre fotossíntese e respiração, com diminuição da concentração de CO<sub>2</sub> durante o dia e aumento durante a noite. Os autores utilizaram um equilibrador equipado com um sensor de gás infravermelho não-dispersivo (IRGA) instalado sobre uma plataforma em uma região costeira.

Ramírez e Bicudo (2003) também avaliaram a variação nictemeral de OD, pH, CO<sub>2</sub> e DIC em um lago tropical raso no Brasil em diferentes estações do ano. Para o OD observaram variações diurnas maiores do que as variações verticais. As variações do DIC no fundo são maiores do que próximo à superfície e as variações ao longo do dia foram significativas. O mesmo ocorreu com o pH, o qual apresentou grandes variações ao longo do dia, com amplitudes de até 1,6 unidades na superfície.

Utilizando a mesma abordagem, Barbosa e Barbosa (2011) observaram elevadas variações do OD ao longo do dia na coluna de água de um lago natural monomítico. As variações foram marcantes na superfície, com amplitudes de 7 a 9 mgL<sup>-1</sup> e distribuição vertical intimamente relacionada às variações térmicas no reservatório, fruto dos processos de mistura vertical. Sherman *et al.* (2012), avaliaram perfis de qualidade da água ao longo de 5 dias e apesar de não determinarem variações em escalas horárias, a magnitude das variações por eles observadas entre dias consecutivos são similares às observadas em escala de tempo inferior desta pesquisa.

A análise dos perfis de CO<sub>2</sub> está intrinsicamente ligada à dinâmica de MO e seu balanço. Em agosto a concentração de DIC é aproximadamente constante no lago. A

diminuição de DIC no epilímnio é causada pela combinação do efeito de consumo de CO<sub>2</sub> pela fotossíntese, entradas, trocas gasosas e mistura vertical. No verão, na região do hipolímnio, no entanto, o DIC demonstra aumento, assim como a condutividade, causado pela mineralização de matéria orgânica. A mistura convectiva no inverno destrói este máximo no hipolímnio. Evidencia-se, portanto, a interação de processos físicos induzindo transformações químicas e sensíveis às peculiaridades observadas no reservatório.

Adicionalmente, substâncias químicas como carbonatos são transportados do epilímnio para o hipolímnio através do ciclo de nutrientes. Durante a fotossíntese, a biomassa incorpora substâncias dissolvidas, que vão para o hipolímnio através da morte e sedimentação e nesta região ocorre a mineralização e liberação das substâncias novamente. O resultado é um decréscimo da condutividade no epilímnio e aumento no hipolímnio, como observado no Reservatório Vossoroca.

### 6.5.2 Avaliação dos fluxos

Anderson *et al.* (1999) determinaram perfis verticais de CO<sub>2</sub> com frequência diária e determinaram o fluxo médio diário em função da diferença entre o armazenamento do gás durante duas amostragens consecutivas. Para tal, desprezaram as trocas hidrológicas de CO<sub>2</sub>, as conversões biológicas de DOC e os mecanismos associados ao sistema carbonato e conversões para outras espécies inorgânicas (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>). Os perfis observados se apresentaram uniformes uma vez que na ocasião o perfil de temperatura era homotérmico e com valores de emissão de -760 a 10.700 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Observa-se uma clara variação das concentrações ao longo dos dias. Todavia, o conjunto de hipóteses assumidas limita a validade das análises por considerar apenas a variação da concentração do gás CO<sub>2</sub> no balanço de carbono no lago. Os dados deste balanço foram também comparados com medições pela técnica de covariância turbulenta e estimativas empíricas. Em algumas situações, os fluxos são comparáveis em magnitude, em outras a magnitude pode diferenciar em até 2,5 vezes entre as técnicas e inclusive apresentar direções opostas de fluxo. As diferenças entre as técnicas de estimativa são consideráveis e os autores não encontraram mecanismos físicos responsáveis pelas inconsistências detectadas, como indicadas aqui.

Eugester *et al.* (2003) compararam medições do fluxo de CO<sub>2</sub> realizadas pela técnica de covariâncias turbulentas, teoria da renovação da superfície, equações da camada limite e câmaras flutuantes em dois lagos. As medições de covariâncias turbulentas apresentaram variações em termos de magnitude e direção muito superiores às equações teóricas e empíricas. Da mesma forma, as medidas com câmaras apresentaram magnitudes e sinais diferentes das estimativas paramétricas do fluxo, sugerindo comportamentos do fluxo ao longo do dia contrários entre as diferentes técnicas.

Eugester *et al.* (2003) observaram ora fluxos positivos, ora negativos à noite por meio das covariâncias turbulentas. A comparação com os perfis de temperatura e a mistura

convectiva provocada pelas condições meteorológicas parcialmente explicam estes fenômenos. Todavia, ainda assim persistem eventos e condições sem conexão com outras variáveis físicas. A mistura convectiva não somente transporta o CO<sub>2</sub> dissolvido verticalmente ao longo da camada de mistura, mas também induz turbulência na interface ar-água e, conseqüentemente, induz aumento de fluxo entre o lago e a atmosfera.

As equações baseadas apenas no gradiente de concentração e velocidade do vento para parametrizar a velocidade de transferência sugeriram um fluxo positivo e pouco variável. As covariâncias turbulentas e as câmaras poderiam capturar efeito de outras variáveis que afetam o fluxo, como, por exemplo, a mistura convectiva que ocorre nas camadas superficiais do lago. No entanto, apesar desta habilidade, tendências opostas, magnitudes e sentidos diferentes do fluxo foram observados entre estas técnicas. Dado que a concentração de CO<sub>2</sub> na água se manteve acima do equilíbrio com a atmosfera, o fluxo com sinal oposto ao gradiente de concentração é considerado anômalo. Estas situações podem ser explicadas pelas condições de estabilidade atmosférica sobre o lago (EUGESTER *et al.*, 2003).

Apesar das mesmas observações anômalas observadas, isto é, fluxos medidos com câmaras oposto ao gradiente de concentração entre água e atmosfera, nesta pesquisa as variáveis micrometeorológicas necessárias para determinar a estabilidade atmosférica não foram determinadas, impossibilitando estas comparações.

As relações entre velocidade do vento e a velocidade de transferência de gases,  $K_L$ , refletem a relação entre a turbulência na água gerada pelo vento. Vachon *et al.* (2010) argumentaram que o procedimento tradicional de determinação do fluxo por meio destas equações paramétricas seria mais bem sucedido se forem utilizadas relações com a turbulência na camada superficial da água, quantificada em termos da dissipação da energia cinética turbulenta. A turbulência pode fornecer resultados melhores uma vez que é mais hidrodinamicamente realista. Todavia, medições de turbulência na água consomem muito tempo e recursos financeiros e humanos.

Sherman *et al.* (2012) avaliaram a variação intra-dia dos fluxos de metano e dióxido de carbono através de câmaras flutuantes na região central (confluência de todos afluentes) em um reservatório australiano. Os dados foram coletados em períodos de 9 a 12 horas, menores do que considerados nesta pesquisa, com frequência tão grande quanto possível. Os autores observaram variações de 4 vezes no fluxo instantâneo e um aumento do fluxo no avanço da noite. Na mesma estação climática, porém em anos distintos, observou-se ora um comportamento heterotrófico, ora autotrófico.

De acordo com Sherman *et al.* (2012) as medições com câmaras flutuantes com maior frequência podem fornecer informações a respeito da natureza e variação das emissões. No entanto, só podem ser conduzidas em uma posição a cada instante. Uma vez, também, que as câmaras permitem determinação instantânea do fluxo, elas podem fornecer flexibilidade para adaptação do número e localização das demais medições.

### 6.5.3 Verificação em um Reservatório Alternativo – Estudo de Caso do Capivari

Os resultados obtidos para o Reservatório Vossoroça, em especial a variação temporal dos perfis de DIC e CO<sub>2</sub> e os fluxos de CO<sub>2</sub> na superfície surpreendem devido a sua variabilidade em curta escala de tempo. Adicionalmente, apresentam inconsistência em termos do balanço de massa do carbono inorgânico, que sugerem reflexão e questionamentos. Neste contexto, Striegl e Michmerhuizen (1998) já destacaram a importância de entender as fontes hidrológicas de carbono (entradas e saídas), em especial as formas inorgânicas e o tempo de residência hidráulico. Estes elementos subsidiam a interpretação e a conexão entre os dados de qualidade da água.

Com o intuito de avaliar o método de coletas e análises realizadas no Reservatório Vossoroça, a mesma rotina foi aplicada no Reservatório Capivari, que tem proximidade geográfica, semelhanças climática e também pode ser considerado estabilizado visto apresentar 43 anos desde sua conclusão em 1970 (RODRIGUES *et al.*, 2005). A campanha foi realizada entre os dias 30/01/2012 e 02/02/2012 complementando um ciclo de coleta de um dia e meio. O Apêndice 5 apresenta as matrizes de excitação-emissão de fluorescência, para diferentes profundidades no Reservatório Vossoroça, os principais afluentes e na saída.

De forma geral, os fluxos de CO<sub>2</sub> foram similares aos observados no Reservatório Vossoroça, absorvendo carbono, e cuja maior taxa ocorre entre o final da tarde e o início da madrugada (entre 17:00 e 00:00). Apesar de ser um reservatório mais profundo, foram observados perfis similares de pH, DIC e CO<sub>2</sub>.

A Figura 6.26 apresenta os fluxos de CO<sub>2</sub> medidos com câmaras. As medições sugerem um ciclo bem definido em termos de direção e magnitude. Assim como nas observações realizadas no Reservatório Vossoroça, durante a noite observou-se entrada de carbono na interface ar-água, enquanto que durante o dia o fluxo diminuiu até aproximadamente zero. Estas observações são coerentes nos dois ciclos diários observados e coerentes também entre distintos reservatórios e condições meteorológicas. Apesar da consistência dos dados, a observação é contrária ao ciclo esperado de emissão/absorção moderado pela relação entre fotossíntese e respiração.

O perfil vertical de temperatura apresenta-se bem estável, com variações ao longo do dia ocorrendo especialmente nos 4 m superficiais (Figura 6.27). O pH apresenta variações em toda a coluna, de até 0,5 na região profunda até 1,0 nos primeiros metros (Figura 6.27).

A Figura 6.28 ilustra o perfil de OD e condutividade elétrica ao longo de 30 m de profundidade. Evidentemente o OD apresentou erros de leitura nas primeiras 3 medições em virtude das elevadas concentrações obtidas na região do hipolímnio. Apesar disso, observa-se que a superfície encontra-se bem oxigenada, com valores aproximadamente de 7,0 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que abaixo de 12 m o valor é nulo. A condutividade apresenta relação direta com o perfil de OD, apresentando-se uniforme nos primeiros 12 m e desenvolvendo a quimioclina nesta profundidade, a partir da qual a condutividade aumenta.

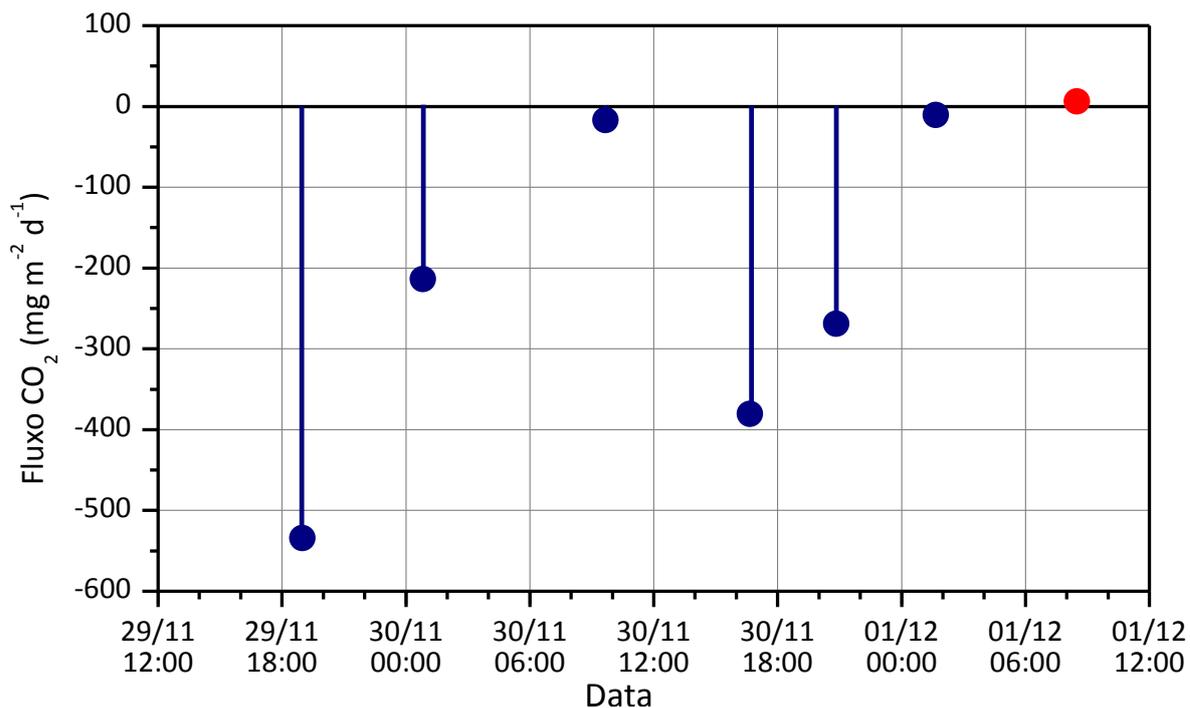


Figura 6.26 – Fluxo de CO<sub>2</sub> na campanha do Capivari medido com câmara.

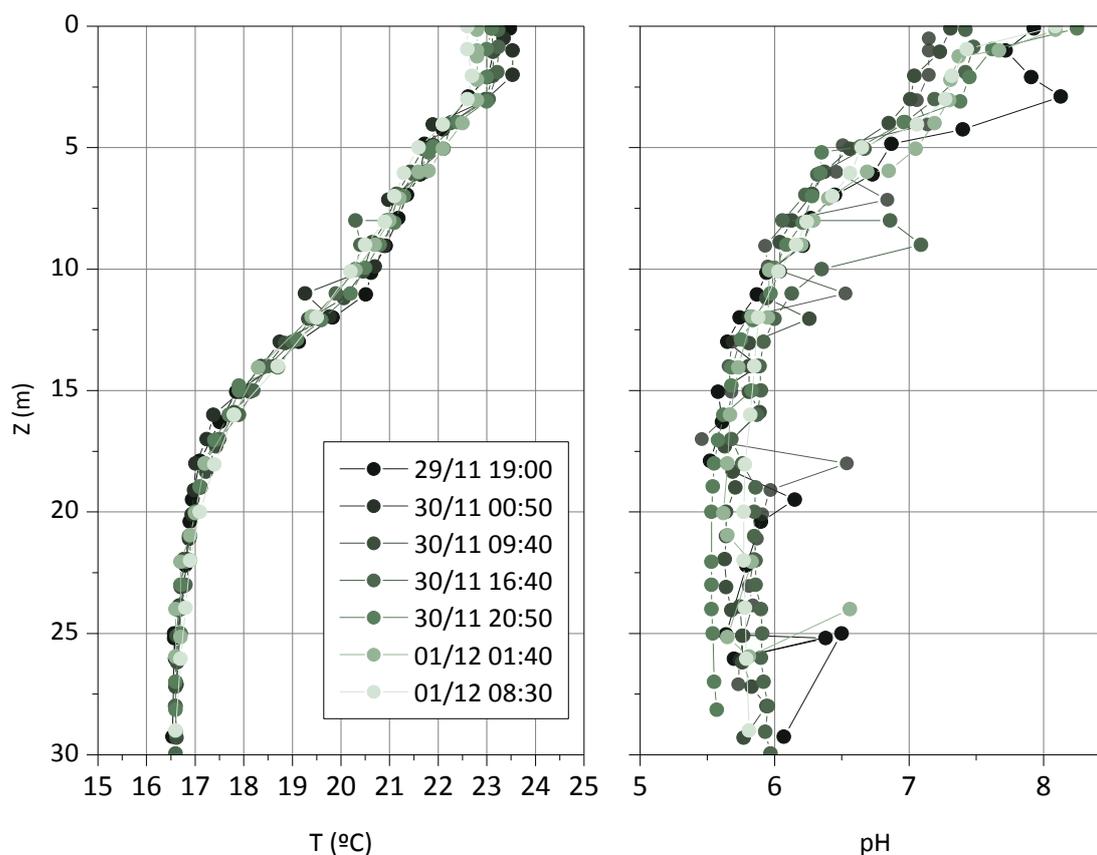


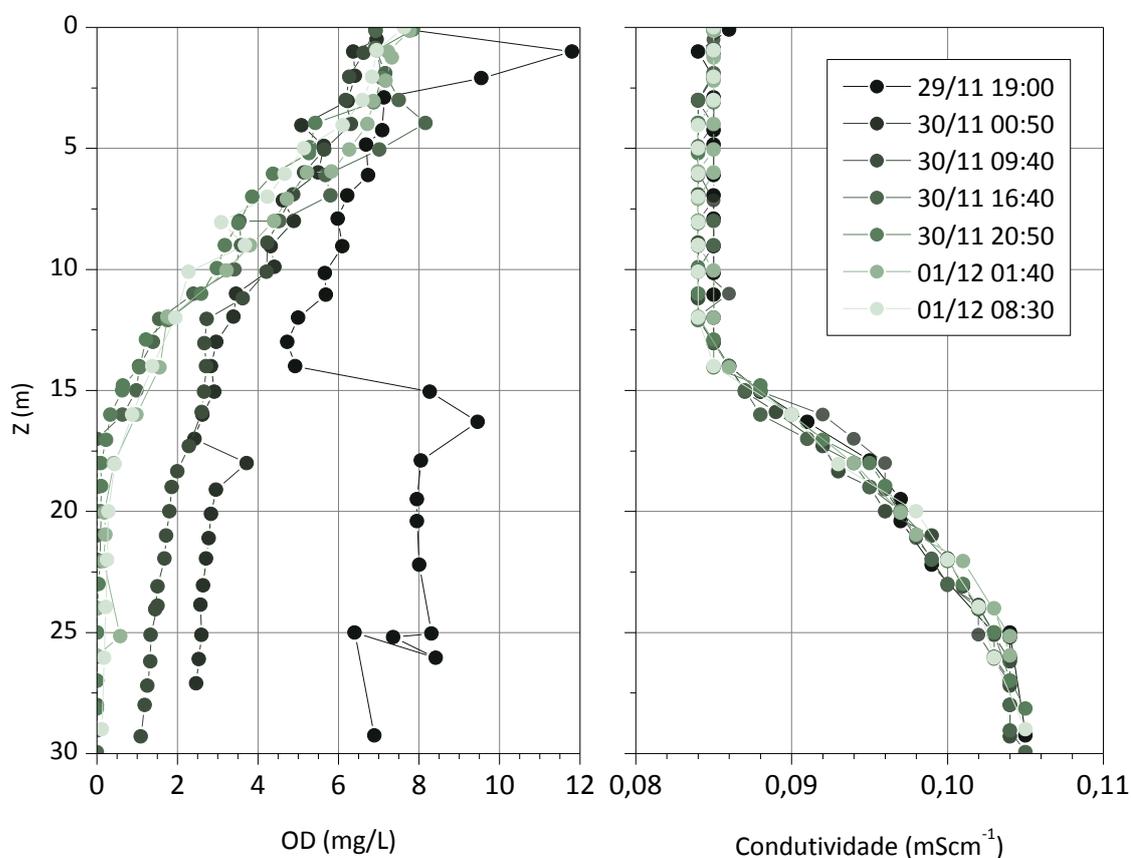
Figura 6.27 – Perfis de temperatura e pH no Reservatório Capivari.

A Figura 6.29 apresenta os resultados de alcalinidade e DIC, obtidos pelo ensaio de alcalinidade. A alcalinidade apresenta pouca variação ao longo do tempo e vertical, com tendência a se elevar a partir de 12 m de profundidade. Em contrapartida, o DIC apresenta

grande variação ao longo da coluna d'água e nas diferentes coletas temporais, reflexo principalmente das medições do pH. Nos primeiros 4 m de profundidade o DIC se apresenta aproximadamente uniforme e constante, enquanto que o desenvolvimento do perfil alcança variações de até  $30 \text{ mg L}^{-1}$  a 25 m de profundidade.

O perfil de  $\text{CO}_2$ , ilustrado na Figura 6.30 é similar ao de DIC (Figura 6.29). O perfil de  $\text{CH}_4$ , apesar de possuir poucos pontos amostrados, apresenta um forte gradiente a partir da quimioclina, identificada na Figura 6.28. O metano é produzido principalmente no sedimento e um gradiente de concentração (Figura 6.30) se desenvolve, onde na superfície a concentração é pouco maior do que o equilíbrio com a atmosfera, podendo crescer ordens de grandeza na região mais profunda. Ocorre um fluxo difusivo ao longo deste gradiente de concentração através da atmosfera. A concentração próximo à superfície é pequena pois ocorre a oxidação do metano por organismos metanotróficos, que habitam em especial uma pequena região de maior gradiente acima da oxiclina, no qual há disponibilidade de  $\text{O}_2$  transportado da superfície e do substrato  $\text{CH}_4$  difundido de baixo (SHERMAN *et al.*, 2012).

A turbidez, ilustrada na Figura 6.30, apresenta-se elevada na superfície, decorrente da abundância de algas encontradas durante a campanha. A turbidez diminui com a profundidade até aproximadamente 20 m, a partir desta volta a se elevar devido à maior proximidade com o sedimento e aumento da concentração de material em suspensão.



**Figura 6.28 – Perfis de OD e condutividade no Reservatório Capivari.**

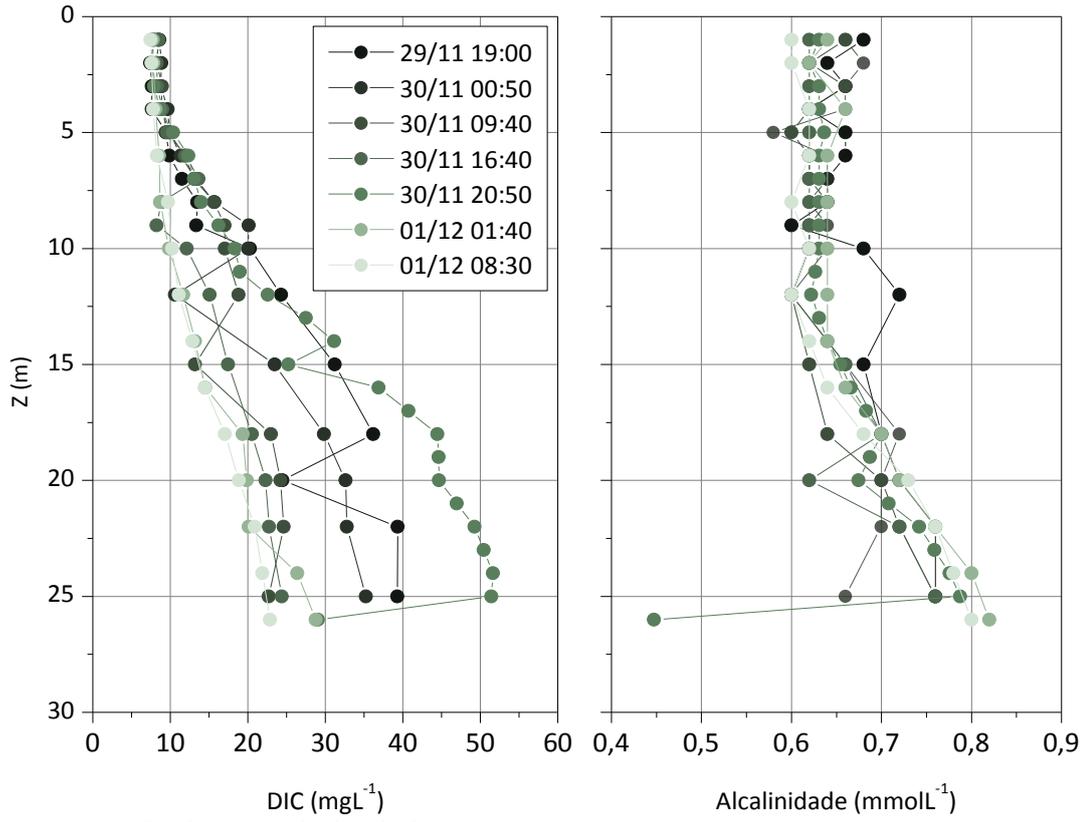


Figura 6.29 – Perfis de DIC e alcalinidade no Reservatório Capivari.

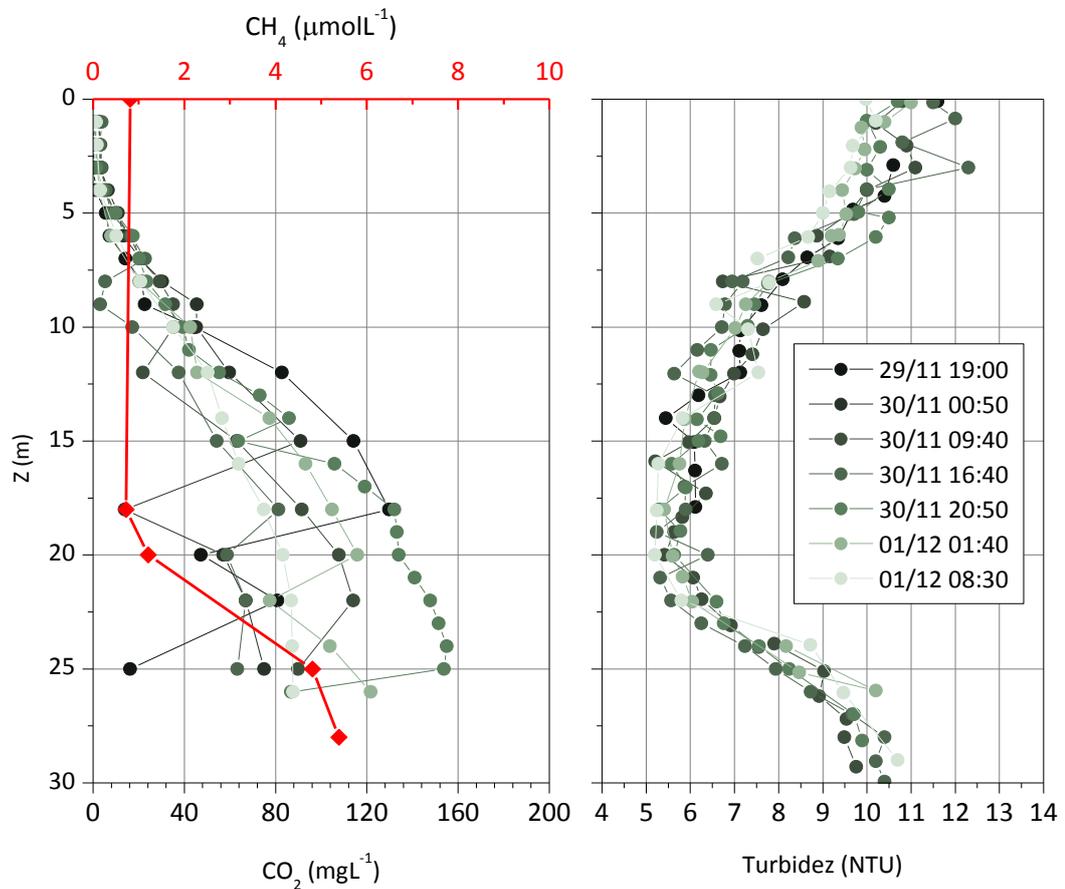


Figura 6.30 – Perfis de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e Turbidez no Reservatório Capivari.

# CAPÍTULO 7

## MODELO DE BALANÇO DE CARBONO

*“... numerical simulations of coupled physical-biogeochemical processes, combined with in situ observations, necessarily provide a dynamic interpolation or extrapolation of incomplete measurements and compensate for the temporal and spatial limitations of field CO<sub>2</sub> measurements.”*

*“A continuously stratified vertical 1-D coupled physical-biogeochemical model with high-frequency, time-dependent atmospheric forcing would effectively identify the fundamental controlling processes of pCO<sub>2</sub> at different time scales.”*  
Lu et al. (2012)

Este capítulo apresenta os principais modelos biogeoquímicos e as condições para o balanço de carbono em reservatórios com o objetivo de propor um modelo para as estimativas de emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Nesta pesquisa é proposto o modelo BCR com discretização numérica baseada no método dos volumes finitos.

### 7.1 ASPECTOS GERAIS DE MODELOS BIOGEOQUÍMICOS

Modelos matemáticos ecológicos e biogeoquímicos são geralmente baseados em princípios de causa-efeito e integrados como equações de conservação de massa e energia, focados, evidentemente, para os objetivos que se deseja modelar. São, portanto, fáceis de compreender e interpretar, e são usados para realizar previsões. Os desafios, nesta estratégia, refletem a necessidade de possuir bons dados e a dificuldade de calibrá-los quando são complexos e contêm muitos parâmetros (JØRGENSEN, 2008).

A parametrização dos modelos é o ponto fraco da modelagem e quanto mais complexa a representação de processos físicos, químicos e biológicos do modelo, maior o número de parâmetros e os desafios de sua implementação. Muitos dos parâmetros não são necessariamente conhecidos ou facilmente mensuráveis, ou seus valores apresentados na literatura são muito variáveis. Além da incerteza dos parâmetros, a própria formulação do modelo ecológico é incerta. Bons ajustes aos dados não são garantia de que o modelo descreva corretamente a relação causa-efeito na modelagem (VAN NES e SCHEFFER, 2005).

Modelos complexos são também difíceis de serem analisados e reproduzidos por outros pesquisadores. Outro problema é a complexidade na implementação dos programas e detalhes de programação para contornar falhas do modelo que muitas vezes não são publicados e que podem afetar os resultados (VAN NES e SCHEFFER, 2005). Modelos mais simples e com menor número de parâmetros permitem que eles sejam mais explorados.

A validação de um modelo é a demonstração, dentro do domínio de aplicabilidade, de que possui um intervalo satisfatório de precisão consistente com os objetivos de aplicação. A validação de um modelo não avalia se ele é correto/verdadeiro, mas se gera resultados adequados às propostas de uso. Do ponto de vista prático, a validação envolve comparar os dados de simulação com os dados obtidos por observação e medições do sistema real. Os procedimentos de validação incluem avaliações estatísticas de erros e de propriedades estatísticas das observações, comparação visual dos dados e do comportamento temporal, comparação com outros modelos, avaliação de eventos específicos e testes de condições extremas, análise de sensibilidade de parâmetros entre outros (RYKIEL, 1996).

Em teoria só se pode invalidar um modelo, uma vez que não se pode demonstrar que o modelo está adequado à realidade em todas as circunstâncias. A validação se dá com um segundo grupo de dados independentes de monitoramento. Na prática, a validação é alcançada quando a previsão do modelo, previamente calibrado, fornece boa aproximação do comportamento para um segundo grupo de dados (SCHLADOW e HAMILTON, 1997).

A validação pode ser parcial, em relação a alguns parâmetros ou variáveis apenas. Isto porque muitas vezes os modelos precisam prever a resposta do sistema a um forçante ou grupo particular em escalas de tempo específicas e testes envolvendo outros parâmetros ou forçantes não são importantes (KIRCHNER *et al.*, 1996).

Há também a validação conceitual que avalia se as teorias e considerações básicas do modelo são corretas, ou pelo menos justificáveis, e o modelo representa o problema ou sistema, sua estrutura, lógica, matemática e relações causa-efeito para os objetivos de uso. Depende especialmente de fornecer explicações científicas aceitáveis para as relações causa-efeito no modelo e justificativas para simplificações usadas nos processos (RYKIEL, 1996). Goodal (1972), apud Rykiel (1996)<sup>1</sup>, sugere que os dados do modelo e os dados de campo devem ser estatisticamente independentes para validação.

Os modelos baseados em processos (mecanísticos), isto é, que têm descrição de causa-efeito e processos baseados no conhecimento científico, têm como limitação o fato de se utilizarem de muitos parâmetros e que, portanto, podem violar o princípio da parcimônia (ARHONDITSIS, 2005). Um modelo ecológico com poucos parâmetros já é suficiente para capturar a maior parte da variabilidade sazonal e interanual das propriedades na vertical, mas mais parâmetros são necessários para capturar a dinâmica específica como o crescimento explosivo de algas e a liberação de fósforo durante o verão (ROMERO *et al.*, 2004). Modelos mecanísticos representam os processos biogeoquímicos em termos de mecanismos básicos, envolvem pelo menos parcialmente parâmetros com representação fisiológica, física ou química com faixa de valores restritos e reduzem a necessidade de

---

<sup>1</sup> RYKIEL, E. J. Testing ecological models: the meaning of validation. *Ecological Modelling*, v.90, pp.229-244. 1996.

extrapolação de parâmetros do modelo para regiões com menos informações (BAKLOUTI, 2006). As relações empíricas são geralmente derivadas de muitos experimentos de campo e laboratório que permitem a definição do melhor conjunto de parâmetros (BAKLOUTI, 2006b).

Resultados de modelos são potencialmente usados no apoio ao processo de tomada de decisões. A avaliação de erros e a análise de sensibilidade são etapas importantes para melhorar o desempenho e melhorar a credibilidade do modelo (SALORANTA e ANDERSEN, 2007).

## 7.2 MODELOS DE QUALIDADE DA ÁGUA EXISTENTES E APLICAÇÕES

O CO<sub>2</sub> é fundamental para a fotossíntese e possui grande influência no crescimento (mesmo não sendo um elemento limitante). Quando o carbono é consumido pela fotossíntese, sua pressão parcial na água (ou concentração) diminui resultando em um fluxo de CO<sub>2</sub> da atmosfera para a água. Os fluxos de CO<sub>2</sub> entre água e atmosfera causam variações no pH da água e influenciam a qualidade da água e crescimento dos produtores. O desenvolvimento de um modelo de ciclagem de carbono para lagos cria benefícios para a compreensão do comportamento das trocas de CO<sub>2</sub> e melhora a gestão das águas de forma geral (WEIPING, 2011).

Um modo comum de modelar o ecossistema é definir as unidades em termos de compartimentos: produtores, consumidores, decompositores, relacionados por equações. Os componentes são conectados por relações que representam transferências de matéria, energia e informação (MUKHERJEE *et al.*, 2008). Existem vários tipos de modelos ecológicos e muito desenvolvimento da área foi realizado nos anos recentes (JØRGENSEN, 1999; JØRGENSEN, 2008; JØRGENSEN, 2010).

A consideração de que o lago/reservatório se comporta como um reator de mistura completa (modelo 0-D) estudado por Xu (1999) é muito restritiva e válida apenas em alguns casos em escala de tempo anual. Weissenberger *et al.* (2010) também consideram um sistema completamente misturado e estimam a emissão de CO<sub>2</sub> com base no carbono orgânico nas formas DOC e POC. De forma similar Sbrissia (2011) calibrou um modelo de balanço de carbono 0-D similar ao proposto por Hanson *et al.* (2004) nas suas diferentes formas dissolvidas, particuladas e no sedimento a partir de dados de campo para estimar emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Apesar de modelos de mistura completa serem mais convenientes, simples e exigirem menor número de parâmetros, a hidrodinâmica pode ser o fator dominante na ecologia do lago (HAMILTON e SCHLADOW, 1997). Desta forma é necessário considerar a hidrodinâmica no lago/reservatório. Uma primeira aproximação nesse sentido pode ser considerar o reservatório com dois compartimentos completamente misturados representando o epilímnio e o hipolímnio conforme modelos de Bell (2006) e Arhonditsis (2005). Neste último o fluxo entre os compartimentos é avaliado pela Lei de fluxos difusivos

de Fick. Os diferentes grupos de fitoplâncton apresentam taxas de crescimento diferentes, distintas cinéticas de consumo e liberação de N e P, necessidade de luz, velocidade de sedimentação e da preferência como alimento para o zooplâncton herbívoro. O metabolismo do fitoplâncton e zooplâncton e excreção do zooplâncton durante a alimentação liberam carbono orgânico dissolvido (DOC) e particulado (POC). Uma parcela do POC se dissolve em DOC, por meio de em uma cinética de primeira ordem enquanto outra parcela sedimenta. O POC é consumido pelo zooplâncton e o DOC é perdido via denitrificação e respiração. O carbono orgânico pode entrar no sistema através de fontes externas e é perdido pela vazão de saída do reservatório (ARHONDITSIS, 2005).

No entanto, tal simplificação provavelmente é insuficiente para compreender toda a dinâmica do sistema. A análise na vertical é importante no início da primavera e durante a estratificação no verão, quando iterações entre processos físicos, químicos e biológicos causam mudanças nas comunidades biológicas e utilização de nutrientes. Mas a perda de informação não considerando a heterogeneidade na horizontal não deve ser restritiva para a compreensão do sistema. Estas diferenças espaciais são mais marcantes entre a zona litorânea e pelágica e nas regiões próximas às entradas, nas quais ocorre um processo de transição entre o ambiente lótico e lêntico.

A maior parte das trocas de calor e substâncias ocorre na vertical (1-D), mas efeitos de advecção horizontal, ondas e outros efeitos tridimensionais não são considerados nesta representação. Em comparação com o tempo computacional de modelos 3-D o processamento é geralmente da ordem de  $10^3 - 10^4$  vezes menor. O ajuste detalhado dos parâmetros em modelos físico-biológicos é oneroso em modelos 3-D. Adicionalmente, as etapas de calibração e verificação de modelos 3-D são mais complexas e de difícil obtenção. Por estas razões os modelos 1-D são amplamente utilizados para simulação da qualidade da água, desprezando os demais efeitos (JOEHNK e UMLAUF, 2001).

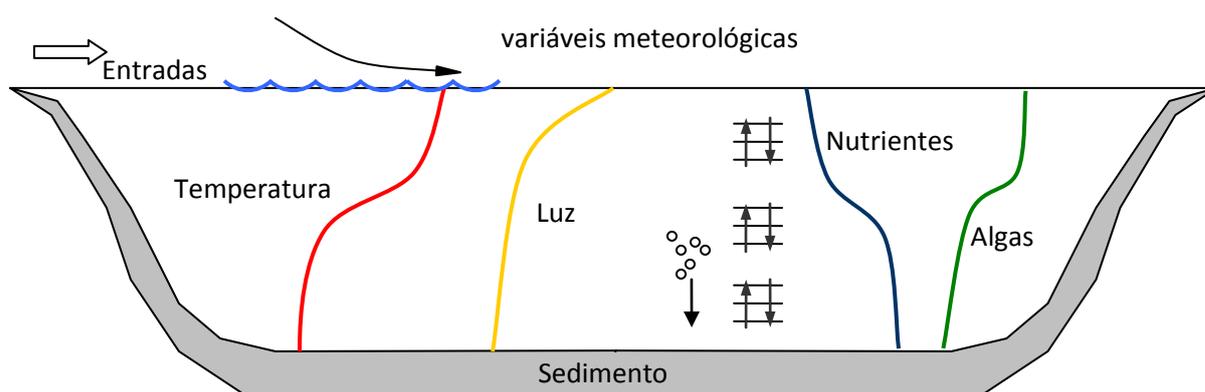
Em lagos estratificados, os transportes horizontais são tipicamente várias ordens de magnitude superiores ao transporte vertical, o que explica porque muitos lagos são homogêneos lateralmente, mas verticalmente estratificados na temperatura (IMBONDEN e PATTERSON, 1989). Como consequência a distribuição das espécies biogeoquímicas como nutrientes, OD e produtores primários é controlados em larga escala pelos mecanismos de fluxo vertical (YEATES e IMBERGER, 2003), o que justifica em muitos casos a utilização de um modelo unidimensional.

Um modelo unidimensional bastante completo é o DYRESM (HAMILTON e SCHLADOW, 1997) e seu pacote complementar de qualidade da água o CAEDYM (BRUCE *et al.*, 2006 ; GAL *et al.*, 2009), com diversas aplicações para distintos reservatórios. Estrada *et al.* (2009) utilizaram o modelo DYRESM para avaliar a eutrofização em um reservatório. Gal *et al.* (2003) utilizaram o mesmo modelo para avaliar a estrutura térmica do lago Kinneret em Israel. Trolle *et al.* (2008a) e Trolle *et al.* (2008b) também utilizaram o modelo DYRESM-CAEDYM para avaliar os efeitos da redução de fósforo e nitrogênio nos reservatórios. Robson e Hamilton (2004) aplicaram o modelo ELCOM-CAEDYM para avaliar a dinâmica de

um estuário e sua qualidade da água. Plus *et al.* (2003) com outro modelo 3-D focaram na análise de OD e nutrientes em um reservatório. Riley e Stefan (1988) apresentam o modelo 1-D Minlake. Stefan e Fang (1994a; 1994b) utilizaram o modelo 1-D Minlake para avaliar o efeito de mudanças climáticas na temperatura e OD no reservatório. Outro modelo 1-D é o MyLake (SALORANTA e ANDERSEN, 2004; 2007) o qual simula temperatura, fósforo e fitoplâncton. Em todas estas aplicações, pouca atenção foi devotada à avaliação de fluxos a partir da interação entre dinâmica de temperatura e de matéria orgânica.

Mais recentemente, Islam *et al.* (2012) apresentam um modelo 3-D com objetivo de avaliar os processos de transição das populações de algas, mas que considera toda a complexidade do ciclo do carbono e nutrientes nas formas dissolvidas, particuladas, orgânicas, inorgânicas e incorporadas na fauna e flora do ambiente aquático.

A Figura 7.1 ilustra um esboço típico dos perfis dos escalares em reservatórios e os processos físicos contemplados pelos modelos biogeoquímicos citados, e que atuam de forma acoplada com os processos de transporte e são influenciados por forçantes hidrológicas e meteorológicas. O modelo a ser apresentado nesta pesquisa, avança na integração destes processos.



**Figura 7.1 – Processos nos reservatórios.**

O suprimento de nutrientes na camada superior eufótica é geralmente um fator limitante para o crescimento algal. Em lagos profundos, nos quais os nutrientes estão no fundo, o suprimento para as camadas superficiais nas quais a fotossíntese pode ocorrer depende dos processos de mistura (NAITHANI, 2007). A disponibilidade dos nutrientes depende de sua forma e o modelo ecológico apresentado por Naithani (2007) não simula fluxos de nutrientes entre as espécies inorgânicas e utiliza simplificações da cadeia trófica.

O fator limitante de nutrientes é determinado pela concentração de C, N, P, principais elementos na composição da matéria orgânica, e geralmente o carbono não é o elemento limitante (CHAO *et al.*, 2007). Em muitos casos o fósforo é o principal elemento a ser considerado devido a fato de que geralmente é o elemento limitante. Mas os fluxos e reações do fósforo entre suas diferentes formas no ecossistema são muitos e interdependentes, tornando-o difícil de modelar. Tomando o fósforo como um exemplo, aumentar o número de processos descritos e conseqüentemente de parâmetros é uma

questão de filosofia do nível de complexidade desejável, necessário ou aceitável. Omitir ou simplificar demais o processo cria a necessidade de compensação em outra parte do modelo, tornando-o menos poderoso como ferramenta de previsão (MALMAEUS e HÅKANSON, 2004). A adição de mais variáveis acarreta em maior número de parâmetros e a limitação dos dados para calibrar só aumenta o grau de incerteza do modelo (BONNET *et al.*, 2004).

No modelo DYLEM-1D, apresentado por Bonnet e Poulin (2004) e Bonnet *et al.* (2000), assume-se que a composição dos compostos orgânicos é constante, muito embora a relação C:N:P aumente durante a degradação, influenciando na cinética das reações químicas. No mesmo modelo existem 79 parâmetros, dentre os quais 45 são somente relacionados a 5 espécies de fitoplâncton (2 diatomáceas, 2 clorofíceas, 1 cianobactéria) (BONNET *et al.*, 2004). Isto demonstra a complexidade e graus de liberdade dos modelos mesmo com a modelagem de poucas espécies. Tal fato se estende para os demais organismos presentes no ecossistema.

Uma estratégia alternativa pode ser limitar a representação matemática a um conjunto menor de organismos representativos de maior população. Por exemplo, em águas doces a diversidade taxonômica de herbívoros é baixa, entre 5 a 10 espécies são responsáveis por 90 % da predação sobre a comunidade fitoplanctônica (STERNER e HESSEN, 1994). No entanto, o desafio de produzir uma representação adequada ainda está para ser apresentado.

Bonnet *et al.* (2004), indicaram a possibilidade de se levar em consideração a regulação da densidade das cianobactérias, permitindo-as migrar na coluna de água, como um fator determinante para seu domínio em lagos estratificados (BONNET *et al.*, 2004). O zooplâncton migra para águas mais profundas e frias e passa o período diurno em regiões mais escuras. No crepúsculo ele migra para camadas mais superficiais para se alimentar do fitoplâncton. Este comportamento é regulado pela mudança de intensidade de luz durante o entardecer e presença de informações químicas dos peixes. A intenção é manter-se em camadas com menor risco de predação devido à menor intensidade de luz nestas camadas (PETZOLDTA *et al.*, 2009). Não há evidências de vantagens nesta estratégia, e ainda, com destaque para a complexidade na calibração dos modelos com estas características.

No tocante ao OD, o balanço é calculado pelas fontes de oxigênio de origem da vazão afluyente, da reaeração na superfície livre e da produção fotossintética e pelo consumo dado pela respiração, oxidação da matéria orgânica, nitrificação e demanda do sedimento (CHAO *et al.*, 2007). Schladow e Hamilton (1997) determinaram que o parâmetro que mais afeta o OD é a demanda do sedimento. O mecanismo de consumo de oxigênio no sedimento e a taxa de demanda dependem da concentração de oxigênio no fundo, as interações dos nutrientes ou metais na interface água-sedimento e seu comportamento nos sedimentos, temperatura, conteúdo de matéria orgânica, espessura do sedimento, potencial de oxiredução, velocidade no fundo (taxa de mistura), atividade microbiana e substâncias redutoras (SEIKI *et al.*, 1994). O sedimento é fonte potencial de nutrientes, especialmente

fósforo. As interações água-sedimento envolvem processos físicos e químicos, sedimentação, acumulação, redistribuição e especiação com outras substâncias (fosfatos, ferro, oxigênio e outros) (KOMATSU *et al.*, 2006). A maioria dos modelos simplifica os processos no sedimento e as interações água-sedimento, dificultando a calibração de modelos e com resultados pouco representativos. Novamente, não há descrição, na literatura de modelos com esta característica com foco em emissões e fluxos.

Uma linha de questionamento de melhoria está associada ao coeficiente de difusão turbulenta de escalares que está relacionado diretamente com a estratificação térmica. As transferências verticais de calor e OD no epilímnio são dominadas pela mistura do vento e convecção. Assim, o mesmo coeficiente de difusão é usado para temperatura e OD, apesar do coeficiente de difusão molecular de OD ser duas ordens de grandeza menor do que o da temperatura.

No entanto, o coeficiente fica indeterminado quando o gradiente térmico se aproxima de zero. Conseqüentemente, o coeficiente de difusão no epilímnio para lagos estratificados é algumas vezes escolhido arbitrariamente entre a difusividade molecular de calor até algumas centenas de  $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ . Em outras palavras há uma grande incerteza na magnitude do coeficiente para OD. Uma questão importante é como os dois coeficientes interagem e sua influência na previsão de OD no lago/reservatório. As interações são complexas em função das fontes e sumidouros de  $\text{O}_2$  como reaeração, fotossíntese, respiração e demanda do sedimento. O coeficiente de reaeração pode variar entre 0,3 e  $8,5 \text{ m d}^{-1}$ . Valores abaixo de  $0,3 \text{ m d}^{-1}$  produzem déficits de oxigênio irrealistas muito elevados e valores maiores que  $8,5 \text{ m d}^{-1}$  produzem concentrações de OD muito elevadas tornando irrelevantes as contribuições devido à fotossíntese e à influência de outros processos (FANG e STEFAN, 1995). Fang e Stefan (1995) sugerem valores compreendidos entre 0,5 e  $3,0 \text{ m d}^{-1}$ , tomando os valores como limites inferior e superior, respectivamente. Fang e Stefan (1995) demonstraram que o OD no epilímnio é muito sensível à taxa de consumo de oxigênio e ao coeficiente de reaeração, porém pouco sensível ao coeficiente de difusão. Duin e Liklema (1989) simularam a evolução da concentração de OD em um lago raso considerando o sistema homogêneo e sem considerar a dinâmica de nutrientes, mas que o fósforo é um limitante constante e obtiveram bons resultados para o oxigênio dissolvido.

A maioria dos modelos biogeoquímicos para lagos e reservatórios possui foco principal na previsão da dinâmica das populações de algas e seus efeitos no oxigênio dissolvido e ciclo do nitrogênio e fósforo (ZENG *et al.*, 2006). Zeng *et al.* (2006) incorporaram também o pH e a alcalinidade como variáveis de estado e seus efeitos nos processos biogeoquímicos, uma vez que seu efeito é presente nas formas de carbono e espécies de nutrientes, sem no entanto considerar emissões de gases.

Quantificar a dinâmica de algas e seu crescimento é notoriamente difícil. Pode-se especular sobre a complexidade e erros nas funções de crescimento e respiração e espécies dominantes. O fitoplâncton também possui a capacidade de ajustar a composição da

clorofila com o intuito de se adaptar às mudanças da radiação solar e a intensidade ótima de radiação é diferente entre as espécies. A adoção de um maior número de espécies e variação dos parâmetros ao longo do tempo implica em dificuldades de verificação do modelo em função da quantidade de parâmetros (ZENG *et al.*, 2006).

Neste contexto cabe a reflexão de que modelos de qualidade da água são uma ferramenta para gestão dos lagos e reservatórios que promove mecanismos para estudar e compreender a complexidade física, biológica e química nos ecossistemas aquáticos. O uso de modelos no planejamento, projetos e análises de estratégias de gestão pode auxiliar no estudo e ações de remediação e no entendimento da dinâmica ecológica de lagos. A representatividade dos modelos, entretanto, depende da precisão em simular o sistema em questão e da habilidade de acomodar a variabilidade das observações na escala de interesse do cientista ou gestor. É essencial que o modelo, aplicado ao sistema em questão, capture a variabilidade das propriedades biológicas e químicas na escala de interesse. Nesta pesquisa ênfase é dada na integração entre a dinâmica da temperatura com ciclo da matéria orgânica com foco na emissão de GEE.

### 7.3 MODELOS DE DINÂMICA DO CARBONO EM RESERVATÓRIOS

Hanson *et al.* (2004) desenvolveram um modelo matemático em regime de mistura completa (0-D) considerando quatro compartimentos de carbono que interagem entre si: carbono inorgânico dissolvido (DIC), carbono no sedimento (CS), carbono orgânico dissolvido (DOC) e carbono orgânico particulado (POC). Este último ainda foi separado em carbono orgânico particulado vivo e morto. O modelo admite ainda cargas de entrada e saída de DIC, POC e DOC e a utilização de parâmetros da literatura para as taxas de reações de primeira ordem entre os compartimentos.

O modelo considerou apenas a formação de CO<sub>2</sub>, desprezando o CH<sub>4</sub>. Os resultados encontrados para mais de 60 lagos demonstraram que apenas aqueles com concentrações baixas de DOC e de concentrações altas ou moderadas de fósforo apresentam uma grande produtividade, e são sumidouros de carbono da atmosfera. No entanto, com respeito aos GEE o modelo é limitado por desprezar a produção de metano. E ainda, a hipótese de que o lago é um sistema misturado pode ser relaxada somente em certos momentos do ano. Em muitos modelos ecológicos os processos físicos de transporte e mistura são simplificados como um sistema misturado ou de dois compartimentos.

Sbrissia (2008), adaptou o modelo de Hanson *et al.* (2004) incorporando a formação de metano no sedimento através de uma reação também de primeira ordem e considerando o sistema em regime estacionário para estimativa dos parâmetros. Mais recentemente, Bernardo *et al.* (2011) realizaram testes de calibração utilizando o modelo proposto por Sbrissia (2008) e Hanson *et al.* (2004), destacando a forte sensibilidade do modelo aos parâmetros da formulação.

Weissenberger *et al.* (2010) também partiram de um modelo zero-dimensional sem considerar emissões de CH<sub>4</sub> para analisar o impacto de uma série de sete reservatórios no Canadá. Os autores concluíram que o principal responsável pelo aumento da evasão do carbono para a atmosfera é o aumento na área de superfície aquática, e, conseqüentemente, no tempo de residência da água.

Mukherjee *et al.* (2002) desenvolveram um modelo matemático para estudar as variações do carbono inorgânico em ecossistemas aquáticos, devido principalmente à fotossíntese, respiração e deposição de carbonato de cálcio. O sistema foi modelado considerando um compartimento biótico separado em três subcompartimentos: produtores, consumidores e decompositores, e um compartimento abiótico que representa o equilíbrio do sistema carbonato.

Para definir as taxas de reação de fotossíntese, respiração e precipitação pela adição de cálcio, o modelo foi montado a partir de equações de equilíbrio químico do dióxido de carbono. As principais entradas do modelo são o pH e a alcalinidade. A partir desse modelo, Mukherjee *et al.* (2008) estudaram a interação entre carbono inorgânico, pH, luz solar, temperatura e nutrientes em um lago simulado.

A maioria dos modelos de qualidade da água aplicados a lagos e reservatórios apresenta focado na dinâmica de fósforo e nutrientes limitantes, no fitoplâncton e nas iterações do fósforo no sedimento. Os modelos que incluem o carbono focam mais no carbono orgânico autóctone, produzido pela fotossíntese.

Barrette e Laprise (2002) desenvolveram modelo numérico para estimativa de emissões de CO<sub>2</sub> em reservatórios, apresentado com maiores detalhes por Barrette e Laprise (2005). O modelo é 1-D vertical, o qual é acoplado com um modelo térmico apresentado por Hostetler e Bartlein (1990) para determinação da difusividade térmica, e atua como elemento de transporte. A limitação do modelo é que considera apenas produção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no sedimento e estas espécies são transportadas até a superfície por transporte difusivo turbulento e para a atmosfera por meio de equações paramétricas. Desta forma, as respostas aos forçantes meteorológicos são bastante dependentes da profundidade do reservatório.

Gruber *et al.* (2000) desenvolveram um modelo 1-D vertical de difusão turbulenta para simular os ciclos do carbono e oxigênio no lago Soppensee (Suíça). Os processos considerados foram produção primária, mineralização da matéria orgânica, sedimentação, trocas gasosas na superfície, entradas e saídas, e precipitação e dissolução de carbonato de cálcio. O modelo considera os processos de primeira ordem e as relações diretas entre POC, DIC e OD, desconsiderando a fração dissolvida do carbono orgânico (DOC).

O modelo 1-D vertical de Karagounis *et al.* (1993) avalia as variações de formas dissolvidas e particuladas de fósforo tanto orgânicas quanto inorgânicas, OD, temperatura, condutividade e suas relações com o sedimento. Utiliza o POC para determinação da biomassa de algas. O CO<sub>2</sub> dissolvido na água é controlado por processos físicos e

biogeoquímicos como mistura, mudanças de temperatura, reações de equilíbrio químico, trocas na interface ar-água e atividades biológicas.

De acordo com Lu *et al.* (2012), simulações numéricas do acoplamento dos processos físicos e biogeoquímicos, combinadas com observações de campo, propiciam interpolação e extrapolação dinâmica das medições incompletas ou escassas e compensam as limitações temporais e espaciais das medições de campo. Ainda para Lu *et al.* (2012), um modelo 1-D vertical acoplado a modelos dos processos biogeoquímicos com elevada frequência e temporalmente dependente dos forçantes meteorológicos pode efetivamente identificar os processos fundamentais que controlam a  $pCO_2$  em diferentes escalas de tempo.

Finalmente, Weiping *et al.* (2012) apresentam um modelo 3-D do ciclo do carbono no Lago Taihu, China, considerando efeitos hidrológicos, ciclo de nutrientes e alguns processos biológicos. Os autores demonstraram uma evidente variabilidade diurna do fluxo de  $CO_2$  na interface ar-água. O modelo simula o pH também, porém, considera a alcalinidade constante. Todavia, despreza a produção de  $CH_4$  na água e no sedimento e com um modelo que requer muito processamento computacional.

No que concerne aos objetivos desta pesquisa, o desenvolvimento do modelo considera que as emissões de GEE se baseiam em processos de alterações químicas influenciadas pela dinâmica de temperatura a partir das alterações de matéria orgânica no sistema aquático, incorporando a produção de  $CH_4$  na água e no sedimento e os processos de difusão de  $CO_2$  na coluna de água de forma ainda não relatada na literatura.

#### **7.4 O MODELO BCR DESENVOLVIDO**

A proposta do modelo desenvolvido é a dinâmica do carbono entre suas diferentes formas, tanto orgânicas quanto inorgânicas. O objetivo é produzir resultados de balanço de carbono no reservatório, fundamentado em uma descrição mais simples dos processos biológicos, focado nos fluxos entre as diferentes formas de carbono e não nos organismos, matéria orgânica e nutrientes, como é o caso da maioria dos modelos na literatura. Desta forma, o nome do modelo BCR (**B**alanço de **C**arbono em **R**eservatórios) reflete seus objetivos.

Um desenho esquemático das variáveis, principais processos e compartimentos considerados no modelo são ilustrados na Figura 7.2. O modelo é unidimensional na vertical. São consideradas entradas e saídas distribuídas uniformemente na coluna de água.

O modelo de evolução térmica descrito em detalhes no Apêndice 2 é acoplado ao modelo de balanço de carbono. O transporte vertical de substâncias dissolvidas e suspensas é assumido igual ao transporte térmico. Uma vez que o transporte de massa é mais lento que o transporte de calor, pode-se utilizar a difusividade térmica para calcular o transporte máximo dos escalares (SHERMAN *et al.*, 2012).

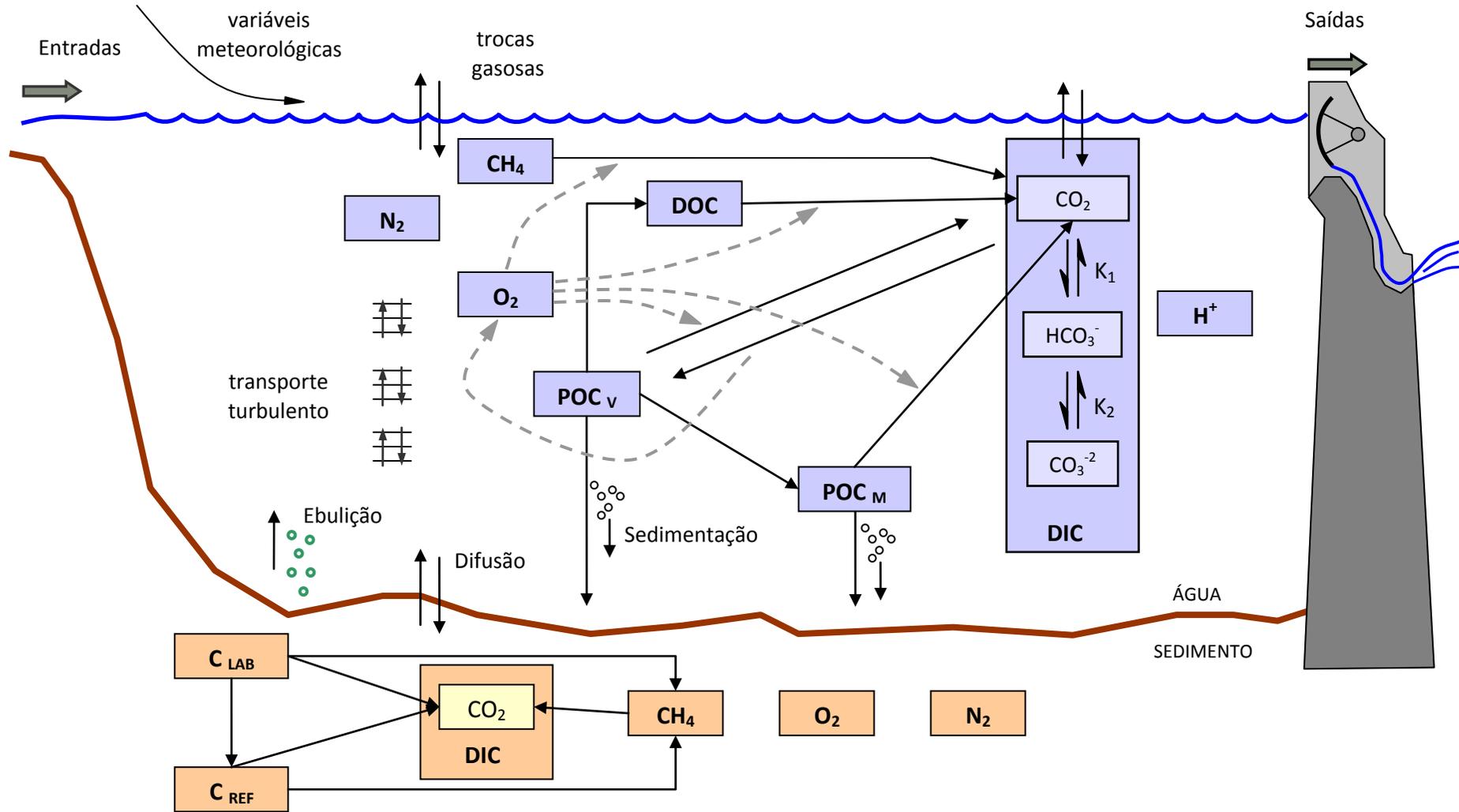
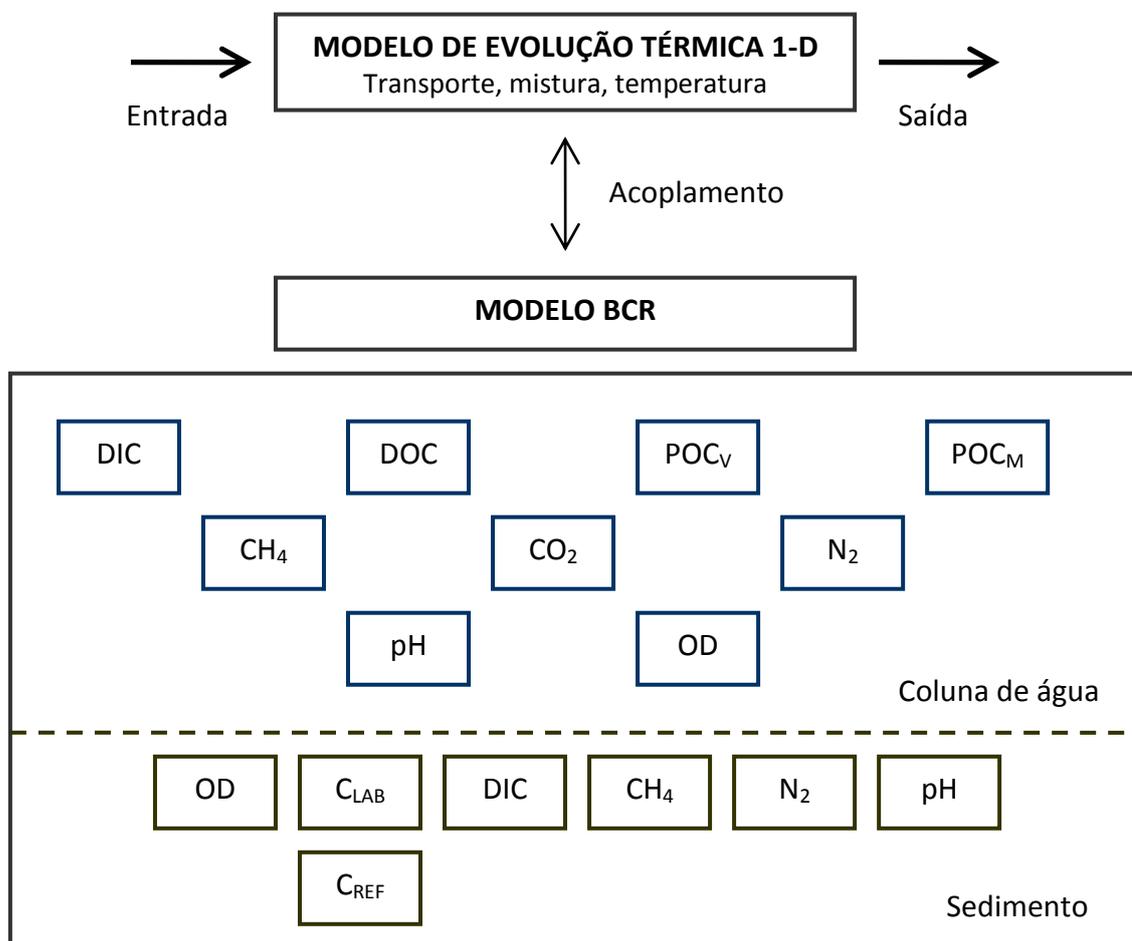


Figura 7.2 – Esquema do modelo BCR.

A evolução térmica nos lagos é fundamentalmente controlada pelos forçantes meteorológicos e balanço de energia que ocorre na superfície do lago. O Apêndice 1 descreve com detalhes estes processos que atuam como condição de contorno do modelo descrito na Apêndice 2. A Figura 7.3 ilustra uma visão geral das variáveis de estado na coluna de água e no sedimento e a interação com o modelo de evolução térmica.



**Figura 7.3 – Visão geral das variáveis do modelo BCR na coluna de água e no sedimento.**

Os processos bioquímicos que ocorrem na coluna de água são inspirados no modelo zero-dimensional de Hanson *et al.* (2004) e nas adaptações de Weissenberger (2010), Sbrissia (2008), Sbrissia (2011) e Bernardo *et al.* (2011). Modelos 1-D com outros enfoques e objetivos, como os de Zamboni *et al.* (1992) e Karagounis *et al.* (1993), também serviram de fundamento para o desenvolvimento do modelo BCR. Desta forma, a descrição 0-D, modelo de mistura completa sem transporte, foi estendida para o caso unidimensional com transporte difusivo vertical acoplado com o modelo de evolução térmica apresentado no Apêndice 2.

Os processos que ocorrem nas interfaces água-ar e água-sedimento, incorporados diretamente nas equações ordinárias do modelo zero-dimensional são, no caso do modelo 1-D, condições de contorno nas respectivas interfaces.

O modelo do sedimento foi baseado nos modelos de Penha-Lopes *et al.* (2012), Weiping *et al.* (2012), Zhang *et al.* (2008) e DiToro (2001). O algoritmo de ebulição foi fundamentado em Tang *et al.* (2010). O modelo de pH foi inspirado no trabalho de Hofmann *et al.* (2008), Hoffmann *et al.* (2010), Zeng *et al.* (2006) e Hispey *et al.* (2013), porém, sem considerar a alcalinidade constante.

A troca de gases na interface água-ar é regida pela diferença da pressão parcial entre ar e água. A troca de carbono entre *DIC* e a biomassa viva é aproximada no modelo pela produtividade primária líquida. Este processo consome *DIC* e produz *POC* e  $O_2$ . O *POC* é mineralizado a *DIC* por organismos heterotróficos. A fração do *POC* que atinge o sedimento é oxidada a *DIC* pelo  $O_2$  e convertida em metano. Em geral os processos incluem biotransformação do carbono (taxas de decaimento e produção) e transporte vertical (velocidade de sedimentação, ressuspensão). Assumiu-se que as partículas apresentam uma velocidade de sedimentação constante, que na realidade é diferente para diferentes tipos e tamanhos de partículas.

As interações entre algas e zooplâncton são difíceis de modelar porque apenas o crescimento líquido delas é observado. O processo de morte transforma fitoplâncton e zooplâncton em material orgânico degradável. O processo de mineralização se dá por meio da oxidação da matéria orgânica por meio de bactérias. Uma vez que as bactérias não são modeladas como variável de estado, uma taxa dependente apenas da temperatura desse processo é assumida e apenas os termos de disponibilidade de matéria e oxidantes são considerados.

O *POC* representa o carbono orgânico particulado no fitoplâncton, e não é diferenciado de outras formas como o carbono particulado derivado da decomposição do fitoplâncton, excreção do zooplâncton e fontes alóctones. O *DOC* representa partículas orgânicas de carbono de tamanho coloidal e componentes dissolvidos que não sedimentam (Zhang *et al.*, 2008).

O *POC* é separado em frações viva e morta. O *POC* sedimentado é instantaneamente convertido em carbono total no sedimento. A Figura 7.4 ilustra o ciclo do carbono e as considerações feitas no Modelo BCR, nos quais o conteúdo do carbono no fitoplâncton e zooplâncton é tratado como *POC<sub>V</sub>* (carbono orgânico particulado vivo) e o restante é tratado como *PCO<sub>M</sub>* (carbono orgânico particulado morto).

No sedimento, a fração de carbono refratário é assumida como a quantidade de carbono inicialmente no sedimento, no momento da inundação do reservatório. A fração lábil é alimentada pela sedimentação do carbono particulado.

Em síntese, o modelo BCR é um modelo vertical unidimensional desenvolvido para investigar o transporte e as reações do ciclo do carbono no reservatório. Este modelo necessita das informações de entrada (sintetizadas na Tabela 7.1) além da concentração dos gases na atmosfera ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) e das condições iniciais.

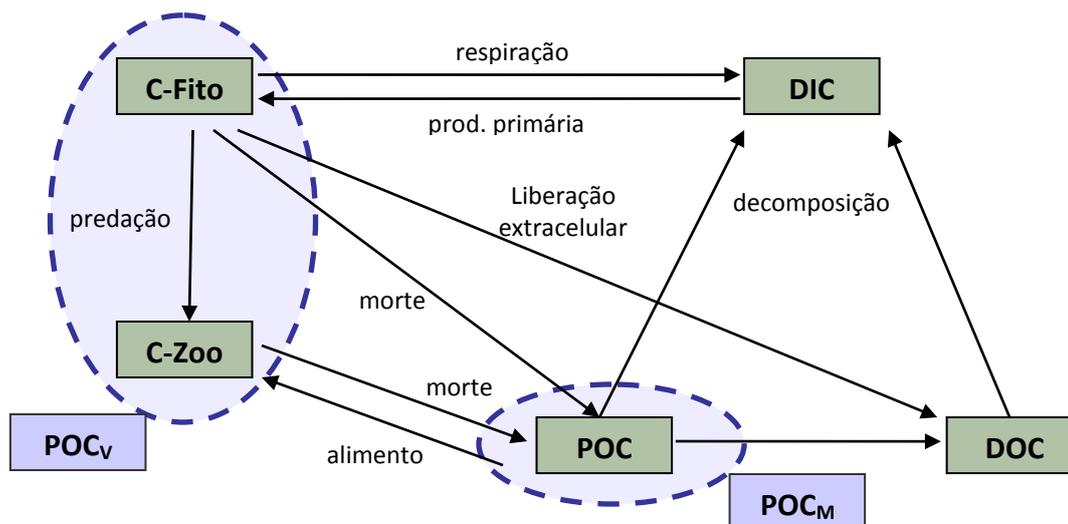


Figura 7.4 – Ciclo do carbono no reservatório relacionados com o fitoplâncton e zooplâncton.

Tabela 7.1 – Dados de entrada do Modelo BCR.

Dados Morfológicos	Dados Hidrobioquímicos		Dados Meteorológicos
	Lago	Vazão entrada	
Curva cota-área	Transparência	POC DOC DIC O <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> pH	Temperatura do ar Velocidade do vento Radiação solar Pressão atmosférica Umidade

As Figuras 7.5 e 7.6 apresentam uma representação esquemática, similar à apresentada na Figura 7.2, com o objetivo de comparar as estratégias computacionais (Zeng *et al.*, 2006; Islam *et al.*, 2012) adotadas com o modelo BCR, em especial, dos processos de interação da matéria orgânica na coluna de água. Observa-se a maior complexidade da estrutura de simulação de processo, destacando que as principais reações são comuns em todos os modelos, considerando a ótica dos processos biogeoquímicos e o balanço de massa das espécies químicas.

## 7.5 DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO BCR

A taxa de variação temporal de um escalar na coluna de água é expressa como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \sum_j T_x^j + \sum_i R^i \quad (7.1)$$

na qual  $T_x^j$  representa um tipo de processo físico de transporte da variável escalar  $X$  e  $R^i$  representa uma reação biogeoquímica sobre a variável  $X$ . Os termos do lado direito da equação 7.1 representam, respectivamente, a soma dos processos de transporte e a soma das reações.

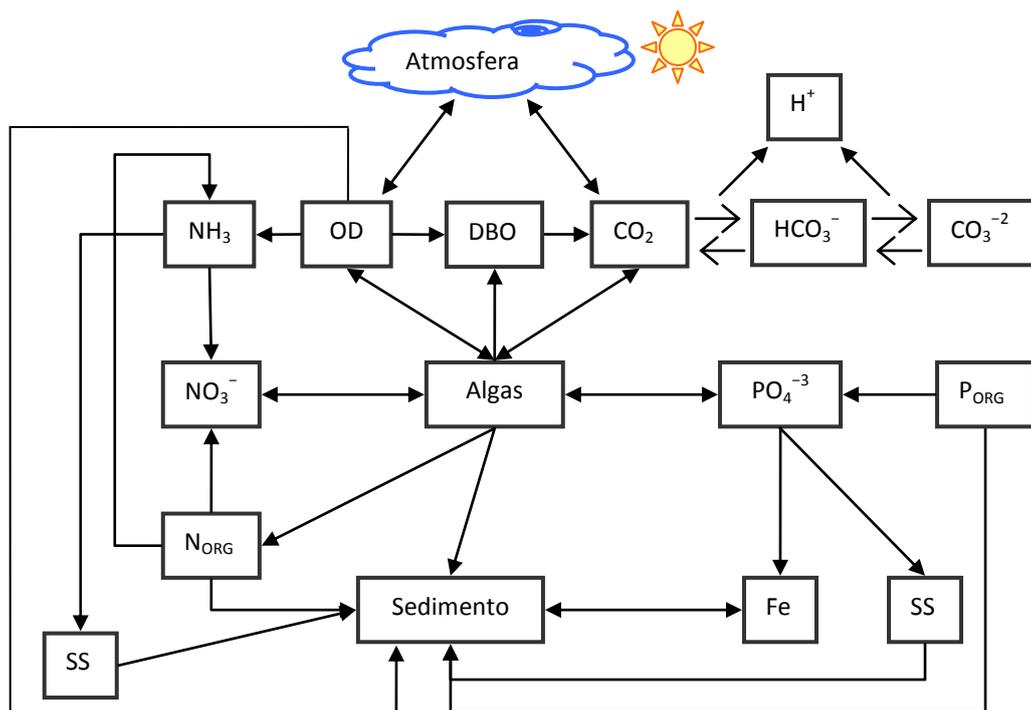


Figura 7.5 – Modelo biogeoquímico de Zeng *et al.* (2006).

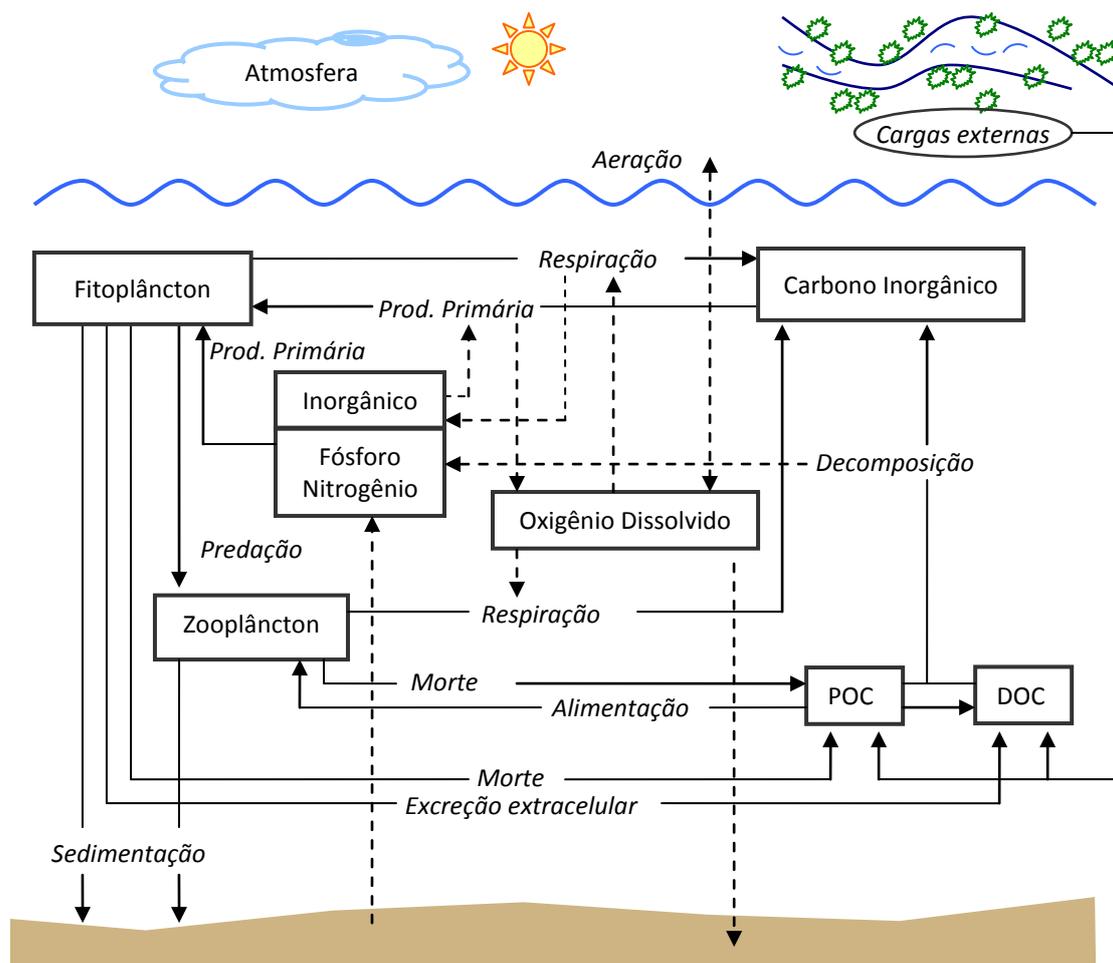
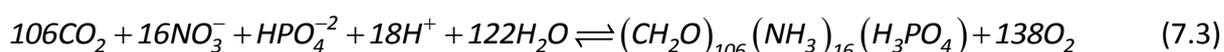


Figura 7.6 – Modelo biogeoquímico de Islam *et al.* (2012).

No modelo desenvolvido o termo referente aos processos físicos,  $T_x$ , considera o transporte difusivo turbulento e as entradas e saídas, como sendo:

$$T_x = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z A \frac{\partial X}{\partial z} \right) + \frac{Q_{in} X_{in}}{V} - \frac{Q_{out} X}{V} \quad (7.2)$$

Na equação 7.2 o primeiro termo do lado direito da igualdade representa o transporte difusivo na vertical. O segundo termo representa a carga de entrada, na qual  $Q_{in}$  é a vazão volumétrica de entrada,  $X_{in}$  é a concentração da variável  $X$  na entrada e  $V$  é o volume do reservatório. O terceiro termo representa a carga de saída da variável  $X$ , na qual  $Q_{out}$  representa a vazão volumétrica de saída. No termo de transporte não é considerada a parcela relativa à advecção. A equação geral que define a estequiometria das reações de metabolismo do fitoplâncton e a degradação da matéria orgânica foi definida conforme a aproximação de Redfield *et al.* (1963), também apresentada por Zeng *et al.* (2006):



Com base na equação 7.3, a relação de transformação molar de carbono é 1:1, a relação entre carbono e oxigênio é 106 C:138:O<sub>2</sub> e da alcalinidade é de 106 C:18 H<sup>+</sup>.

As equações 7.4 a 7.10 representam a taxa de variação de cada uma das variáveis consideradas no modelo.

$$\frac{\partial DOC}{\partial t} = T_{DOC} + K_{excr} POC_V - K_{resp}^{DOC} DOC \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial POC_V}{\partial t} = T_{POC_V} + PP - K_{excr} POC_V - K_{morte}^{POC_V} POC_V \\ - K_{resp}^{POC_V} POC_V - V_{sed}^{POC_V} \frac{\partial POC_V}{\partial z} \end{aligned} \quad (7.5)$$

$$\frac{\partial POC_M}{\partial t} = T_{POC_M} + K_{morte}^{POC_V} POC_V - K_{resp}^{POC_M} POC_M - V_{sed}^{POC_M} \frac{\partial POC_M}{\partial z} \quad (7.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial O_2}{\partial t} = T_{O_2} + \left( PP - K_{resp}^{DOC} DOC - K_{resp}^{POC_V} POC_V - K_{resp}^{POC_M} POC_M \right) \times \frac{138}{106} \\ - 2K_{CH_4} \frac{OD}{K_{half}^{OD} + OD} \frac{CH_4}{K_{half}^{CH_4} + CH_4} \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$\frac{\partial CO_2}{\partial t} = T_{CO_2} - PP + K_{resp}^{DOC} DOC + K_{resp}^{POC_V} POC_V + K_{resp}^{POC_M} POC_M + K_{CH_4} \frac{OD}{K_{half}^{OD} + OD} \frac{CH_4}{K_{half}^{CH_4} + CH_4} \quad (7.8)$$

$$\frac{\partial CH_4}{\partial t} = T_{CH_4} - K_{CH_4} \frac{OD}{K_{half}^{OD} + OD} \frac{CH_4}{K_{half}^{CH_4} + CH_4} \quad (7.9)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = T_{N_2} \quad (7.10)$$

Nas equações 7.4 a 7.10,  $POC_V$  representa o carbono orgânico particulado vivo e  $POC_M$  o carbono orgânico particulado morto.

### 7.5.1 Condições de Contorno na Superfície

As condições de contorno na superfície de cada uma das variáveis envolvem fluxo nulo para as espécies dissolvidas e fluxo difusivo, conforme a lei de Fick, para os gases. Desta forma têm-se:

$$-AKz \frac{\partial DOC}{\partial t} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.11)$$

$$-AKz \frac{\partial POC_V}{\partial t} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.12)$$

$$-AKz \frac{\partial POC_M}{\partial t} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.13)$$

$$-AKz \frac{\partial CO_2}{\partial t} \Big|_{z=0} = k_{CO_2}(u)(CO_2 - CO_{2eq})A \quad (7.14)$$

$$-AKz \frac{\partial O_2}{\partial t} \Big|_{z=0} = k_{O_2}(u)(O_2 - O_{2eq})A \quad (7.15)$$

$$-AKz \frac{\partial CH_4}{\partial t} \Big|_{z=0} = k_{CH_4}(u)(CH_4 - CH_{4eq})A \quad (7.16)$$

$$-AKz \frac{\partial N_2}{\partial t} \Big|_{z=0} = k_{N_2}(u)(N_2 - N_{2eq})A \quad (7.17)$$

nas quais  $k_{gas}$  representa a velocidade de transferência do respectivo gás, o subscrito “*eq*” se refere à concentração de equilíbrio do gás na água sob determinada temperatura e  $u$  é a velocidade do vento.

### 7.5.2 Condições de Contorno Inferior

No contorno inferior as variáveis de qualidade da água interagem com o sedimento por meio de um coeficiente de difusão e o gradiente de concentração entre as substâncias dissolvidas na água e na água intersticial do sedimento. Considerou-se que o carbono lábil no sedimento  $C_L^{sed}$  se transfere para a água apenas na forma de *DOC*. As formas de carbono particulado, vivo e morto apenas sedimentam e não são ressuspensos de nenhuma forma.

As condições de contorno na interface com o sedimento, em  $z = H$ , são:

$$-AKz \left. \frac{\partial DOC}{\partial t} \right|_{z=H} = K_{diff} (DOC - C_L^{sed}) A \quad (7.18)$$

$$-AKz \left. \frac{\partial POC_V}{\partial t} \right|_{z=H} = V_{sed}^{POC_V} POC_V A \quad (7.19)$$

$$-AKz \left. \frac{\partial POC_M}{\partial t} \right|_{z=H} = V_{sed}^{POC_M} POC_M A \quad (7.20)$$

$$-AKz \left. \frac{\partial CO_2}{\partial t} \right|_{z=H} = K_{diff} (CO_2 - CO_{2sed}) A \quad (7.21)$$

$$-AKz \left. \frac{\partial O_2}{\partial t} \right|_{z=H} = K_{diff} (O_2 - O_{2sed}) A \quad (7.22)$$

$$-AKz \left. \frac{\partial CH_4}{\partial t} \right|_{z=H} = K_{diff} (CH_4 - CH_{4sed}) A \quad (7.23)$$

$$-AKz \left. \frac{\partial N_2}{\partial t} \right|_{z=H} = K_{diff} (N_2 - N_{2sed}) A \quad (7.24)$$

nas quais,  $K_{diff}$  representa um coeficiente de difusão entre a água e a água intersticial do sedimento, e  $A$  é a área.

### 7.5.3 O Modelo do Sedimento

No sedimento são consideradas duas formas de carbono orgânico, lábil ( $C_{LAB}$ ) e refratário ( $C_{REF}$ ) como em Penha-Lopes *et al.* (2012), não fazendo distinção entre formas particuladas e dissolvidas. A diferença entre as formas reside na escala de tempo dos processos de transformação. As demais espécies foram consideradas dissolvidas na água intersticial do sedimento.

No sedimento, o metano é produzido por metanogênese (DITORO, 2001):



e pode ser consumido por organismos metanotróficos (DITORO, 2001):



Na presença de oxigênio a matéria orgânica também pode ser oxidada aerobicamente (DITORO, 2001):



A produção de  $CH_4$  é inibida na presença de oxigênio. De acordo com Arah e Stephen (1998) a produção de metano pode ser modelada na forma:

$$P_{CH_4} = P_{CH_4,MAX} / (1 + \xi O_2) \quad (7.28)$$

na qual  $P_{CH_4,MAX}$  ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) é a produção máxima de  $CH_4$  em um ambiente anóxico para cada tipo de carbono (refratário e lábil) e  $\xi$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) cujo valor é  $400 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ .

A oxidação de  $CH_4$  depende da sua própria concentração e da concentração de oxigênio dissolvido no sedimento. Esta dependência é descrita na forma de reações de saturação:

$$O_{CH_4} = O_{CH_4,MAX} \frac{CH_4}{K_{ox,CH_4} + CH_4} \frac{O_2}{K_{ox,O_2} + O_2} \quad (7.29)$$

na qual  $O_{CH_4,MAX}$  ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) é a taxa máxima de oxidação do metano,  $K_{ox,CH_4}$  e  $K_{ox,O_2}$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) são as constantes de Michaelis-Menten para  $CH_4$  e  $O_2$ , respectivamente.

O consumo de  $O_2$  devido à respiração e oxidação do metano é descrito matematicamente como:

$$C_{O_2} = 2P_{CH_4} + k_{R,CO_2} \frac{O_2}{K_{O_2,ox}^R + O_2} C_{REF} + k_{L,CO_2} \frac{O_2}{K_{O_2,ox}^L + O_2} C_{LAB} \quad (7.30)$$

na qual  $k_{R,CO_2}$  e  $k_{L,CO_2}$  são a taxa máxima de respiração quando  $O_2$  não é limitante do carbono refratário e lábil, respectivamente e  $K_{O_2,ox}^L$  e  $K_{O_2,ox}^R$  são as constantes de saturação de Michaelis-Menten respectivamente para o carbono lábil e refratário.

O  $CO_2$  é produzido na metanogênese, na metanotrofia e devido à respiração aeróbica, de forma que:

$$P_{CO_2} = P_{CH_4} + C_{O_2} - O_{CH_4} \quad (7.31)$$

A Figura 7.2 apresenta os compartimentos considerados no modelo do sedimento, de volume  $V_s$ , profundidade  $H_s$  e porosidade  $\theta$ . As equações 7.32 a 7.37 representam as taxas de variação das variáveis consideradas no sedimento.

$$\frac{dC_{REF}}{dt} = \left( -k_{RL} - \frac{1}{2} k_{R,CH_4} \frac{1}{1 + \zeta O_2} - k_{R,CO_2} \frac{1}{K_{O_2,ox}^R + O_2} \right) C_{REF} \quad (7.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{LAB}}{dt} = & k_{RL} C_{REF} + \left( -k_{L,CH_4} \frac{1}{1 + \zeta O_2} - k_{L,CO_2} \frac{O_2}{K_{O_2,ox}^L + O_2} \right) C_{LAB} \\ & + \frac{1}{H_s} \left[ V_{sed}^V POC_V(H) + V_{sed}^M POC_M(H) \right] \end{aligned} \quad (7.33)$$

$$\begin{aligned} \theta \frac{dDIC^{sed}}{dt} = & \left( k_{R,CO_2} \frac{O_2}{K_{O_2,ox}^R + O_2} + \frac{1}{2} k_{R,CH_4} \frac{1}{1 + \zeta O_2} \right) C_{REF} + \frac{K_{diff}}{H_s} (CO_2(H) - CO_{2,sed}) \\ & + \left( k_{L,CO_2} \frac{O_2}{K_{O_2,ox}^L + O_2} + \frac{1}{2} k_{L,CH_4} \frac{1}{1 + \zeta O_2} \right) C_{LAB} + O_{CH_4} \theta - Eb_{CO_2} \end{aligned} \quad (7.34)$$

$$\theta \frac{dCH_4^{sed}}{dt} = \frac{1}{2} k_{R,CH_4} \frac{C_{REF}}{1 + \zeta O_2} + \frac{1}{2} k_{L,CH_4} \frac{C_{LAB}}{1 + \zeta O_2} - O_{CH_4} \theta + \frac{K_{diff}}{H_s} (CH_4(H) - CH_4^{sed}) - Eb_{CH_4} \quad (7.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{dO_2^{sed}}{dt} = & -k_{R,CO_2} \frac{O_2}{K_{O_2,ox}^R + O_2} C_{REF} - k_{L,CO_2} \frac{O_2}{K_{O_2,ox}^L + O_2} C_{LAB} \\ & - 2O_{CH_4} \theta + \frac{K_{diff}}{H_s} (O_2(H) - O_2^{sed}) - Eb_{O_2} \end{aligned} \quad (7.36)$$

$$\frac{dN_2^{sed}}{dt} = \frac{K_{diff}}{H_S} (N_2(z=H) - N_2^{sed}) - Eb_{N_2} \quad (7.37)$$

#### 7.5.4 O Algoritmo de Ebulição

Tang *et al.* (2010) modelaram as emissões de CH<sub>4</sub> em wetlands pela descrição dos processos de produção, oxidação e transporte, considerando para este último processo três mecanismos de transporte do gás: (i) difusão molecular, (ii) transporte através de plantas e (iii) ebulição. Para Tang *et al.* (2010), apenas com a modelagem completa do sistema é possível capturar os episódios de emissão induzidos pela redução de pressão atmosférica e redução da coluna de água.

Para formação de bolhas são considerados quatro gases no sistema: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, desprezando outros gases traço. A Figura 7.7 ilustra um esquema do modelo de liberação de bolhas. Considerou-se que a ebulição ocorre quando a pressão total dos gases dissolvidos excede a pressão hidrostática imposta pela coluna de água somada à pressão atmosférica. Desta forma, o critério para ebulição é:

$$P_S = \sum_i P_{Si} = \sum_i \frac{[gás]_i}{H_i} \geq P_{atm} + \int_0^H \rho g dz = P_H \quad (7.38)$$

na qual  $P_S$  é a pressão total dos gases,  $P_{Si}$  é a pressão parcial e  $H_i$  é o coeficiente de Henry para o gás  $i$ . Nesta abordagem não são considerados os efeitos de forma e tamanho das bolhas, e o número de bolhas, os quais interferem na tensão superficial entre a bolha e a interface líquida e, conseqüentemente, no critério de ebulição.

Uma vez que a pressão total dos gases exceda a pressão hidrostática (equação 7.38) ocorrerá ebulição. A contribuição de cada gás na ebulição é calculada como:

$$Eb_i = HF(P_S - P_H) \times (P_S - P_H) \frac{P_{Si}}{P_S} H_i \quad (7.39)$$

na qual  $HF$  é a função Heaviside e  $Eb_i$  é concentração do gás  $i$  que foi removida via ebulição. A nova concentração do gás no sedimento, após o evento ebulitivo, é calculada subtraindo do valor atual o total que foi transportado para fora via ebulição.

Tang *et al.* (2010) consideraram ainda, por meio de um algoritmo probabilístico, a re-dissolução das bolhas e trocas gasosas durante o trajeto ascensional até a atmosfera. Neste modelo, esse processo não é considerado.

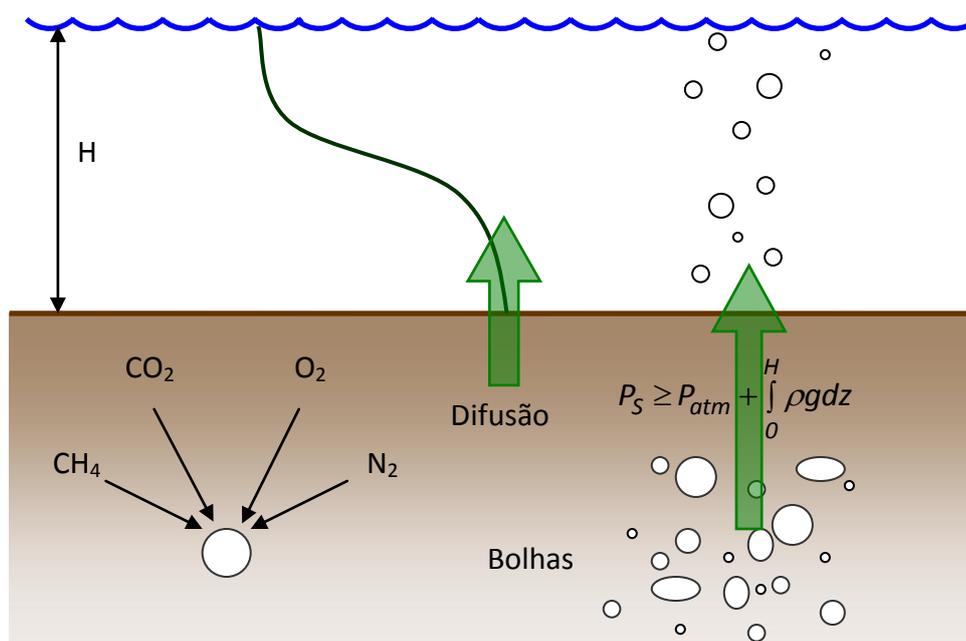


Figura 7.7 – Esquema do modelo de ebulição no sedimento.

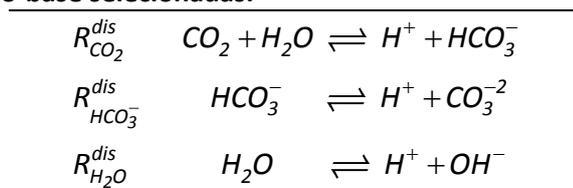
### 7.5.5 O Modelo do pH

O impacto dos processos biogeoquímicos na alcalinidade e no pH é importante para uma modelagem adequada dos processos e uma ferramenta para compreensão da dinâmica do pH nos sistemas aquáticos, em especial sua relação com diversos equilíbrios químicos.

Há dois problemas com a modelagem do pH. O primeiro é a diversidade de técnicas ou aproximações. O segundo é a complexidade natural do sistema. Isso se deve às diferentes escalas de tempo envolvidas nos processos biológicos e físicos, com escala de dias, enquanto reações químicas apresentam escala de frações de segundo (HOFMANN *et al.*, 2008).

A seleção das reações ácido-base é que determinará a qualidade da simulação do pH. Todavia, considerando que os modelos devem ser os mais simples possíveis e que a modelagem do pH adiciona esforço computacional, a incorporação de reações que não afetam a dinâmica do pH deve ser evitada. Considerando apenas as reações ácido-base do sistema carbonato apresentadas na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Reações ácido-base selecionadas.



A construção de um modelo de pH começa com a formulação conceitual do modelo, para as espécies químicas envolvidas:  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HCO_3^{2-}$  e  $H^+$ . Considerou-se a equação 7.1, na qual a variável escalar  $X$  é a concentração do íon hidrogênio ( $H^+$ ). Desta

forma, as equações para cada variável, considerando os processos de transporte, reações biogeoquímicas e reações de dissociação de cada espécie, tem-se:

$$\frac{\partial \text{CO}_2}{\partial t} = T_{\text{CO}_2} + \sum R_{\text{bio}} - R_{\text{CO}_2}^{\text{dis}} \quad (7.40)$$

$$\frac{\partial \text{HCO}_3^-}{\partial t} = T_{\text{HCO}_3^-} + R_{\text{CO}_2}^{\text{dis}} - R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} \quad (7.41)$$

$$\frac{\partial \text{CO}_3^{2-}}{\partial t} = T_{\text{CO}_3^{2-}} + R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} \quad (7.42)$$

$$\frac{\partial \text{H}^+}{\partial t} = T_{\text{H}^+} + R_{\text{CO}_2}^{\text{dis}} + R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} - \frac{18}{106} \sum R_{\text{bio}} \quad (7.43)$$

$$\frac{\partial \text{OH}^-}{\partial t} = T_{\text{OH}^-} + R_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{dis}} \quad (7.44)$$

A solução direta das equações 7.40 a 7.44 requer expressões para as reações de dissociação. Por exemplo, para a  $R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}}$  as formulações de dissociação para cada direção da reação são:

$$\left( R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} \right)_{\text{frente}} = k_f \left[ \text{HCO}_3^- \right] \quad (7.45)$$

$$\left( R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} \right)_{\text{trás}} = k_t \left[ \text{H}^+ \right] \left[ \text{CO}_3^{2-} \right] \quad (7.46)$$

na qual,  $k_f$  e  $k_t$  são as taxas de reação para frente e para trás, respectivamente, e a reação de dissociação líquida é  $R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} = \left( R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} \right)_{\text{frente}} - \left( R_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dis}} \right)_{\text{trás}}$ .

Existem duas limitações para a solução do sistema de equações 7.40 a 7.44. A primeira é o conhecimento das taxas de reação. A segunda é o custo computacional, motivado pelo fato de que os processos modelados ocorrem em escalas de tempo muito espaçadas, variando de microsegundos para as reações químicas até dias para os processos biológicos. O processo com a menor escala de tempo define o passo de tempo para a integração numérica. Desta forma, a solução direta do sistema é impraticável, porém não impossível.

A alternativa para a solução deste sistema é considerar que se um processo é suficientemente rápido comparado com o outro, este pode ser considerado em equilíbrio

local na escala de tempo do processo mais lento. Desta forma os processos podem ser agrupados em processos cinéticos mais lentos e de equilíbrio rápido, cuja cinética é negligenciada, isto é, assume-se que o equilíbrio local é atingido instantaneamente em qualquer instante de tempo.

A compreensão matemática desta condição pode ser atingida reformulando-se a expressão para as reações de dissociação, por exemplo, para o bicarbonato:

$$R_{HCO_3^-}^{dis} = k_f \left( [HCO_3^-] - \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_{HCO_3^-}} \right) \quad (7.47)$$

na qual  $K_{HCO_3^-}$  é a constante de equilíbrio química definida pela razão  $k_f/k_t$ .

A reação de dissociação é uma quantidade não nula e depende das concentrações de reagentes e produtos. Sob a condição de equilíbrio local o equilíbrio é atingido instantaneamente, o que significa que  $k_f \rightarrow \infty$ . Logo, para que a reação de dissociação seja uma quantidade finita o segundo termo do lado direito da igualdade da equação 7.46 deve tender a zero, definindo a condição de equilíbrio:

$$[HCO_3^-] - \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_{HCO_3^-}} = 0 \quad (7.48)$$

Matematicamente a consideração de equilíbrio local ocorre quando as taxas de reação das variáveis de equilíbrio são infinitas.

Somando-se as equações 7.40, 7.41 e 7.42 obtém-se:

$$\frac{\partial CO_2}{\partial t} + \frac{\partial HCO_3^-}{\partial t} + \frac{\partial CO_3^{2-}}{\partial t} = T_{CO_2} + T_{HCO_3^-} + T_{CO_3^{2-}} + \sum R_{bio} \quad (7.49)$$

E somando-se a equação 7.41 com 2 vezes a equação 7.42 e a equação 7.44 e, subtraindo a equação 7.43 obtém-se:

$$\frac{\partial HCO_3^-}{\partial t} + 2 \frac{\partial CO_3^{2-}}{\partial t} + \frac{\partial OH^-}{\partial t} - \frac{\partial H^+}{\partial t} = T_{HCO_3^-} + 2T_{CO_3^{2-}} + T_{OH^-} - T_{H^+} - \frac{18}{106} \sum R_{bio} \quad (7.50)$$

Pode-se definir duas invariantes do equilíbrio químico:

$$DIC = CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-} \quad (7.51)$$

$$TA = HCO_3^- + 2CO_3^{2-} + OH^- - H^+ \quad (7.52)$$

A equação 7.51 representa a concentração total de carbono inorgânico dissolvido (*DIC*), enquanto a equação 7.52 representa a alcalinidade. A definição de alcalinidade neste caso foi determinada matematicamente e não definida quimicamente a priori, porém, as formulações são idênticas.

As equações 7.49 e 7.50 podem ser reescritas como:

$$\frac{\partial DIC}{\partial t} = T_{DIC} + \sum R_{bio} \quad (7.53)$$

$$\frac{\partial TA}{\partial t} = T_{HCO_3^-} + 2T_{CO_3^{2-}} + T_{OH^-} - T_{H^+} - \frac{18}{106} \sum R_{bio} \quad (7.54)$$

A alcalinidade (equação 7.52) é função de quatro variáveis:  $TA = f(HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-, H^+)$ . Uma vez que  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  são funções do *DIC* e  $H^+$ , e  $OH^-$  é função de  $H^+$ , podendo reduzir a dependência da alcalinidade como função de apenas duas variáveis:  $TA = f(DIC, H^+)$ . Tomando, portanto, a derivada da alcalinidade com respeito ao tempo e isolando a derivada de  $H^+$  têm-se:

$$\frac{\partial H^+}{\partial t} = \left( \frac{\partial TA}{\partial t} - \frac{\partial DIC}{\partial t} \frac{\partial TA}{\partial DIC} \right) / \frac{\partial TA}{\partial H^+} \quad (7.55)$$

As derivadas para solução da equação 7.55 são apresentadas no Apêndice 4. A solução da equação 7.55 em simulações experimentais se demonstrou complexa e instável, mesmo na discretização implícita, provavelmente devido a não-linearidade em  $H^+$ . Desta forma, optou-se por resolver o problema de forma alternativa. Inicialmente resolve-se a equação 7.53, na sequência, partindo do resultado de *DIC* resolve-se a equação 7.54 para a alcalinidade. O cálculo do pH é feito pela solução iterativa da equação 7.52 pelo método de Newton-Raphson, por exemplo. A descrição desta rotina de cálculo é descrita no Apêndice 4.

### 7.5.6 Condições de Contorno do Modelo do pH

Para o íon hidrogênio as condições de contorno são fluxo nulo na superfície do reservatório e fluxo difusivo na interface com o sedimento. Matematicamente têm-se, respectivamente:

$$-AKz \frac{\partial H^+}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.56)$$

$$-AKz \frac{\partial H^+}{\partial z} \Big|_{z=H} = K_{diff} (H^+ - H_{sed}^+) A \quad (7.57)$$

Analogamente para o  $HCO_3^-$ ,  $HCO_3^{-2}$  e  $OH^-$  tem-se:

$$-AKz \frac{\partial HCO_3^-}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.58)$$

$$-AKz \frac{\partial HCO_3^-}{\partial z} \Big|_{z=H} = K_{diff} (HCO_3^- - HCO_{3\,sed}^-) A \quad (7.59)$$

$$-AKz \frac{\partial CO_3^{-2}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.60)$$

$$-AKz \frac{\partial CO_3^{-2}}{\partial z} \Big|_{z=H} = K_{diff} (CO_3^{-2} - CO_{3\,sed}^{-2}) A \quad (7.61)$$

$$-AKz \frac{\partial OH^-}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.62)$$

$$-AKz \frac{\partial OH^-}{\partial z} \Big|_{z=H} = K_{diff} (OH^- - OH_{sed}^-) A \quad (7.63)$$

## 7.6 EQUAÇÕES AUXILIARES

Além dos diversos parâmetros do modelo, algumas equações específicas são necessárias. Elas incluem o cálculo da produtividade primária e as equações de transferência de gases na interface água-ar.

Considerou-se que a produtividade primária ( $PP$ ) é influenciada apenas pela intensidade da radiação em cada profundidade, desprezando o efeito limitante de nutrientes dissolvidos na água como fósforo e nitrogênio. A  $PP$ , influenciada pelo  $POC_V$ , pela concentração de DIC na forma de reação de saturação e por uma função da luz é dada pela equação de Steele (1965):

$$PP = K_{MAX}^{PP} \frac{I}{I_S} \exp \left[ 1 - \frac{I}{I_S} \right] \cdot \frac{DIC}{K_{half}^{DIC} + DIC} \cdot POC_V \quad (7.64)$$

na qual,  $I_s$  ( $W\ m^{-2}$ ) é a intensidade de saturação da luz na taxa máxima de fotossíntese,  $I$  ( $W\ m^{-2}$ ) é a intensidade da luz disponível e  $K_{half}^{DIC}$  ( $M\ L^{-3}$ ) é a constante de meia saturação com relação ao DIC e  $K_{MAX}^{PP}$  ( $T^{-1}$ ) é a taxa máxima de crescimento.

O número de Schmidt ( $Sc$ ), definido como a razão entre a viscosidade cinemática do fluido (no caso a água) e a difusividade molecular do soluto (no caso os gases), pode ser calculado, em função da temperatura, uma vez que as duas propriedades são funções desta, através da expressão empírica (WANNINKHOF, 1992):

$$Sc = A - Bt + Ct^2 - Dt^3 \quad (7.65)$$

na qual,  $t$  é a temperatura em  $^{\circ}C$  e os parâmetros A, B, C e D são apresentados na Tabela 7.3.

A temperatura e a salinidade influenciam a solubilidade dos gases e o número de Schmidt, impactando na velocidade de transferência dos gases. Para alguns gases de relevância biogeoquímica como  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  e  $N_2O$  a solubilidade cai tipicamente aproximadamente 50 % entre 0 e  $25^{\circ}C$  e o número de Schmidt pode cair 3 vezes entre 0 e  $20^{\circ}C$ . Desta forma a temperatura é muito importante para definir a solubilidade e a velocidade de transferência e o conhecimento da estrutura térmica e de salinidade do corpo hídrico possui implicações importantes na quantificação da transferência de gases (UPSTILL-GODDARD, 2006).

**Tabela 7.3 – Parâmetros do número de Schmidt.**

	A	B	C	D
$O_2$	1800,6	120,10	3,7818	0,047608
$CH_4$	1897,8	114,28	3,2902	0,039061
$CO_2$	1911,1	118,11	3,4527	0,041320
$N_2$	1970,7	131,45	4,1390	0,052106

Fonte: Wanninkhof (1992)

O fluxo de gás por unidade de área,  $q$ , entre a água e a atmosfera, que atua como condição de contorno dos gases na interface água-ar nas equações 7.14 a 7.17 é descrito como (JACOBS *et al.*, 1995):

$$q = K_i (C_{wi} - C_{ei}) \quad (7.66)$$

na qual  $q$  é o fluxo ( $ML^{-2}T^{-1}$ ),  $K_i$  é o coeficiente de transferência ( $LT^{-1}$ ),  $C_{ei}$  ( $ML^{-3}$ ) é a concentração de equilíbrio do gás  $i$  na água com o ar e  $C_{wi}$  ( $ML^{-3}$ ) é a concentração do gás  $i$  na água. A concentração de equilíbrio é dada por (STUMM e MORGAN, 1995):

$$C_{ei} = H_i C_i \quad (7.67)$$

na qual  $C_i$  ( $ML^{-3}$ ) é a concentração do gás no ar e  $H_i$  é o coeficiente de Henry adimensional. O coeficiente de Henry dimensional ( $K_H, mol L^{-1} atm^{-1}$ ) é relacionado com o coeficiente adimensional pela relação  $H = K_H RT$  (STUMM e MORGAN, 1995), dado que  $R$  é a constante universal dos gases ( $R=8,3144621 J mol^{-1} K^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura em Kelvin. O valor de  $K_H$  varia com a temperatura é dado pela expressão (SANDER, 2012):

$$K_H = K_{H,298} \cdot \exp \left[ A \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] \quad (7.68)$$

Os valores de  $A$  e  $K_{H,298}$  são apresentados na Tabela 7.4.

**Tabela 7.4 – Parâmetros da dependência térmica do coeficiente de Henry.**

	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
A (K)	1500	1600	2400	1300
$K_{H,298}$ ( $mol L^{-1} atm^{-1}$ )	0,0013	0,0014	0,034	0,00061

Fonte: Sander (2012)

## 7.7 DISCRETIZAÇÃO EM VOLUME FINITOS

Considerando a forma geral das equações de transporte de escalares como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z A \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \sum_j \sum_r k_{r,j}^r C_j - v_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{Q_{in} C_{in}}{V} - \frac{Q_{out} C_i}{V} \quad (7.69)$$

onde o  $C_i$  representa a concentração da variável de índice  $i$ , o primeiro termo do lado direito representa o transporte difusivo da variável  $C_i$ , o terceiro termo representa a soma de todas as reações que interferem na variável  $C_i$ , o terceiro termo representa a sedimentação do escalar  $C_i$  e os dois últimos representam as cargas de entrada e saída.

A discretização pelo método dos volumes finitos conduz a:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_i}{\partial t} dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left[ \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z A \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \sum_j \sum_r k_{r,j}^r C_j - v_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{Q_{in} C_{in}}{V} - \frac{Q_{out} C_i}{V} \right] dz dt \quad (7.70)$$

$$\int_w^e (C_{i,P}^{t+\Delta t} - C_{i,P}^t) dz = \int_t^{t+\Delta t} \left\{ \frac{1}{A} \left[ K_e A_e \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_e - K_w A_w \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_w \right] + \left( \sum_j \sum_r k_{r,j}^\theta C_{j,P}^\theta + \frac{Q_{in}^\theta C_{in}^\theta}{V} - \frac{Q_{out}^\theta C_{i,P}^\theta}{V} \right) \Delta z - v_i (C_{i,e}^\theta - C_{i,w}^\theta) \right\} dt \quad (7.71)$$

Considerando o método de Crank-Nicholson, no qual  $\theta = \frac{1}{2}$ , e tomando as concentrações nas interfaces como a média das concentrações nos elementos centrais do volume:

$$C_e^\theta = \frac{C_E^\theta + C_P^\theta}{2} \quad (7.72)$$

$$C_w^\theta = \frac{C_W^\theta + C_P^\theta}{2} \quad (7.73)$$

Desta forma a diferença entre as concentrações na interface também é dada por:

$$C_e^\theta - C_w^\theta = \frac{C_E^\theta - C_W^\theta}{2} \quad (7.74)$$

$$\begin{aligned} (C_{i,P}^{t+\Delta t} - C_{i,P}^t) \Delta z &= \frac{1}{A} \left[ K_e^{t+\Delta t} A_e \frac{(C_{i,E}^{t+\Delta t} - C_{i,P}^{t+\Delta t})}{2\Delta z} - K_w^{t+\Delta t} A_w \frac{(C_{i,W}^{t+\Delta t} - C_{i,P}^{t+\Delta t})}{2\Delta z} \right. \\ &\quad \left. + K_e^t A_e \frac{(C_{i,E}^t - C_{i,P}^t)}{2\Delta z} - K_w^t A_w \frac{(C_{i,W}^t - C_{i,P}^t)}{2\Delta z} \right] \Delta t \\ &+ \left( \sum_j \sum_r K_{r,j}^{t+\Delta t} C_{j,P}^{t+\Delta t} + \frac{Q_{in}^{t+\Delta t} C_{in}^{t+\Delta t}}{V} - \frac{Q_{out}^{t+\Delta t} C_{i,P}^{t+\Delta t}}{V} \right) \frac{\Delta t \Delta z}{2} \\ &+ \left( \sum_j \sum_r K_{r,j}^t C_{j,P}^t + \frac{Q_{in}^t C_{in}^t}{V} - \frac{Q_{out}^t C_{i,P}^t}{V} \right) \frac{\Delta t \Delta z}{2} - \left[ v_i \frac{(C_{i,W}^{t+\Delta t} - C_{i,W}^t)}{4} + v_i \frac{(C_{i,W}^t - C_{i,W}^t)}{4} \right] \Delta t \end{aligned} \quad (7.75)$$

Simplificando a notação, na qual se omite o superíndice  $t + \Delta t$  para o passo futuro e os valores com superescrito  $t$  representam o valor conhecido do passado com o superíndice "0". A equação 7.75 é reorganizada na forma:

$$C_{i,P} a_P = C_{i,E} a_E + C_{i,W} a_W + b \quad (7.76)$$

onde:

$$a_E = \frac{A_e K_e \Delta t}{A 2\Delta z^2} - \frac{v_i \Delta t}{4\Delta z} \quad (7.77)$$

$$a_W = \frac{A_w K_w \Delta t}{A 2\Delta z^2} + \frac{v_i \Delta t}{4\Delta z} \quad (7.78)$$

$$a_p = 1 + a_E + a_W - \frac{\Delta t}{2} \left[ \sum_r k_{r,i} - \frac{Q_{out}}{\Psi} \right] \quad (7.79)$$

$$b = C_{i,p}^0 b_p + C_{i,E}^0 b_E + C_{i,W}^0 b_W + b' \quad (7.80)$$

$$b_E = \frac{1}{A} \frac{A_e K_e^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} - \frac{v_i \Delta t}{4 \Delta z} \quad (7.81)$$

$$b_W = \frac{1}{A} \frac{A_w K_w^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} + \frac{v_i \Delta t}{4 \Delta z} \quad (7.82)$$

$$b_p = 1 - b_E - b_W + \frac{\Delta t}{2} \left[ \sum_r k_{r,i}^0 - \frac{Q_{out}^0}{\Psi} \right] \quad (7.83)$$

$$b' = \frac{\Delta t}{2} \left[ \sum_j^{j \neq i} \sum_r k_{r,j} C_{j,p} + \frac{Q_{in} C_{in}}{\Psi} + \sum_j^{j \neq i} \sum_r k_{r,j}^0 C_{j,p}^0 + \frac{Q_{in}^0 C_{in}^0}{\Psi} \right] \quad (7.84)$$

### 7.7.1 Condições de Contorno Superior

No contorno superior para as variáveis cuja condição de contorno é de fluxo nulo na interface água-ar, tem-se a condição de contorno expressa na forma discreta como:

$$-AK_0 \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{z=0} = 0 \quad (7.85)$$

A equação 7.85 escrita na forma da equação 7.76 fornece os seguintes coeficientes:

$$a_E = 1 \quad (7.86)$$

$$a_W = 0 \quad (7.88)$$

$$a_p = 1 \quad (7.89)$$

$$b = 0 \quad (7.89)$$

Para as variáveis gasosas a condição de contorno na interface água-ar é fluxo. Neste caso, considerando a forma geral da condição de contorno como:

$$-AKz \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{z=0} = -k_C (C - C_{eq}) A \quad (7.90)$$

na qual,  $k_C$  é a velocidade de transferência para a variável  $C$  e  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio com o ar do gás  $C$ .

A discretização em volumes finitos considerando um volume fictício além da interface  $e$ , que o valor  $C_e$  na interface “ $e$ ” é a média aritmética dos valores nos elementos  $E$  e  $P$  ( $C_E$  e  $C_P$ ), fornece:

$$K_0 \frac{(C_E - C_P)}{\Delta z} = k_C \left( \frac{C_E + C_P}{2} - C_{eq} \right) \quad (7.91)$$

Na forma da equação 7.76 os coeficientes são:

$$a_E = K_0 - \frac{k_C \Delta z}{2} \quad (7.92)$$

$$a_W = 0 \quad (7.93)$$

$$a_P = K_0 + \frac{k_C \Delta z}{2} \quad (7.94)$$

$$b = k_C \Delta z C_{eq} \quad (7.95)$$

A Figura 7.8 ilustra a aplicação da condição de contorno na superfície para fluxo nulo e fluxo difusivo.

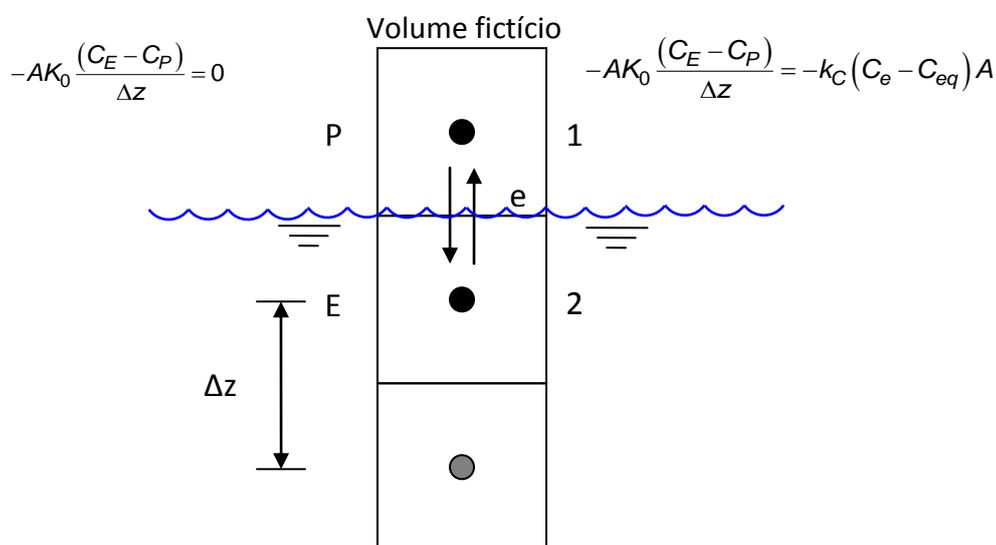


Figura 7.8 – Esquema da condição de contorno superior.

### 7.7.2 Condições de Contorno Inferior

No bordo inferior há três tipos de condições de contorno, dependendo da variável. Para algumas o fluxo é nulo, para outras o fluxo é igual à taxa de sedimentação e para outras há fluxo difusivo entre água e a água intersticial do sedimento. A Tabela 7.5 resume as três condições de contorno e os respectivos coeficientes conforme a equação 7.76.

**Tabela 7.5 – Condições de Contorno Inferior.**

Condições de contorno na forma diferencial		
	$-AKz \frac{\partial C}{\partial t} \Big _{z=H} =$	
$= 0$	$= v_{sed}^C C(z=H)A$	$= K_{diff} (C(z=H) - C_{sed})A$
Condições de contorno na forma discretizada		
	$-AK_{z=H} \frac{(C_P - C_W)}{2} =$	
$= 0$	$= v_{sed}^C \frac{(C_P + C_W)}{2} A$	$= K_{diff} \left( \frac{C_P + C_W}{2} - C_{sed} \right) A$
$a_E = 0$	$a_E = 0$	$a_E = 0$
$a_W = 1$	$a_W = 1$	$a_W = 1 - \frac{K_{diff} \Delta z}{2K_{z=H}}$
$a_P = 1$	$a_P = 1 + \frac{v_{sed}^C \Delta z}{K_{z=H}}$	$a_P = 1 + \frac{K_{diff} \Delta z}{2K_{z=H}}$
$b = 0$	$b = 0$	$b = K_{diff} \Delta z C_{sed}$

### 7.8 PARÂMETROS DO MODELO

As descrições dos processos no modelo BCR são similares às encontradas na literatura, com simplificações ou alterações. A Tabela 7.6 resume um conjunto de parâmetros de modelos ou parametrizações similares encontrados na literatura para processos com a mesma descrição. Cabe destacar que a simplificação da produção primária em termos de  $POC_V$  não foi relatada na literatura. A magnitude deste parâmetro foi comparada à relacionada ao crescimento de fitoplâncton. O mesmo vale para processos de respiração e extinção desta variável.

Tabela 7.6 – Parâmetros de modelos similares extraídos da literatura.

PARÂMETRO	VALOR	AUTOR	PARÂMETRO	VALOR	AUTOR	
$K_{resp}^{DOC}$ ( $d^{-1}$ )	0,005	Hanson <i>et al.</i> (2004)	$V_{sed}^{POC_V}$ $V_{sed}^{POC_M}$ ( $m d^{-1}$ )	0,12	Hanson <i>et al.</i> (2004)	
	0,01-0,04			0,003-0,008 (fitoplâncton e POC)	Weiping <i>et al.</i> (2011)	
	0,004 (fotooxidação)	Keller e Hood (2011)		0,05-0,5	Saloranta e Andersen (2007)	
	0,023 (MO)	Jingqiao <i>et al.</i> (2008)		0,23-1,52 (epilímnio)	Karagounis <i>et al.</i> (1993)	
	0,005.exp(0,0693.T)	Taguchi (2009)		1,1-3,0 (hipolímnio)	Karagounis <i>et al.</i> (1993)	
0,002	Islam (2012)	1,5		Gruber <i>et al.</i> (2000)		
0,002	Islam (2012)	0,2 (algas)		Omlin <i>et al.</i> (2001)		
$K_{resp}^{POC}$ ( $d^{-1}$ )	0,05	Hanson <i>et al.</i> (2004)		0,15 (detrito)	Jingqiao <i>et al.</i> (2008)	
	0,01.exp(0,0693.T) (detrito)	Taguchi (2009)		0,432	Taguchi (2009)	
	0,02	Gruber <i>et al.</i> (2000)		0,17 (fitoplâncton)	Taguchi (2009)	
	0,05	Islam (2012)		0,24	Islam (2012)	
$k_{L,CO_2}$ ( $d^{-1}$ )	0,005	Hanson <i>et al.</i> (2004)		0,2	Zeng <i>et al.</i> (2006)	
	0,00000184	Weiping <i>et al.</i> (2011)	$K_{diff}$ ( $d^{-1}$ )	0,00001	Weiping <i>et al.</i> (2011)	
	0,003	Zamboni (1992)		$K_{CH_4}$ ( $mol L^{-1} d^{-1}$ )	9.10 <sup>-6</sup>	Tang <i>et al.</i> (2010)
$K_{resp}^{POC_M}$ ( $d^{-1}$ )	0,02	Weiping <i>et al.</i> (2011)	$K_{half}^{CH_4}$ ( $mol L^{-1}$ )		0,44	Tang <i>et al.</i> (2010)
	0,12 - 0,34 (epilímnio)	Karagounis <i>et al.</i> (1993)		$K_{half}^{OD}$ ( $mol L^{-1}$ )	0,33	Tang <i>et al.</i> (2010)
	0,07	Kara <i>et al.</i> (2012)	$K_{half}^{DIC}$ ( $mg L^{-1}$ )		0,70	Zeng <i>et al.</i> (2006)
	0,014 - 0,083 (hipolímnio)	Karagounis <i>et al.</i> (1993)		$\xi$ ( $L mol^{-1}$ )	400000	Tang <i>et al.</i> (2010)
0,4 (fitoplâncton)	Weiping <i>et al.</i> (2011)	$K_{MAX}^{PP}$ ( $d^{-1}$ )	0,77*exp(0,883*TP)		Hanson <i>et al.</i> (2004)	
$K_{resp}^{POC_V}$ ( $d^{-1}$ )	0,1-0,3 (fitoplâncton)		Saloranta e Andersen (2007)	1-1,5	Saloranta e Andersen (2007)	
	0,05 (resp alga)		Omlin <i>et al.</i> (2001)	1,1 (algas)	Omlin <i>et al.</i> (2001)	
	0,03.exp(0,0524.T)		Taguchi (2009)	1,28	Jingqiao <i>et al.</i> (2008)	
	0,1-0,4 (algas)		Zeng <i>et al.</i> (2006)	(0,4-0,59)*exp(0,085*T) (fito)	Taguchi (2009)	
	0,03		Islam (2012)	2,4	Islam (2012)	
$K_{morte}^{POC_V}$ ( $d^{-1}$ )	0,03 (epilímnio) 0,9 (hipolímnio)		Hanson <i>et al.</i> (2004)	1,15	Hu (2006)	
	0,11 (fitoplâncton)		Weiping <i>et al.</i> (2011)	1-3	Zeng <i>et al.</i> (2006)	
	0,03 (algas)		Omlin <i>et al.</i> (2001)	1,5	Weiping <i>et al.</i> (2011)	
	0,27 (fitoplâncton)		Jingqiao <i>et al.</i> (2008)	$I_S$ ( $W m^{-2}$ )	110 – 330	Zeng <i>et al.</i> (2006)
	0,12 (zooplâncton)		Jingqiao <i>et al.</i> (2008)		1,0 – 3,0	Osidele e Beck (2004)
	0,10 (fitoplâncton)		Hu (2006)			
	0,04 (zooplâncton)	Hu (2006)				
0-1	Zeng <i>et al.</i> (2006)					

# CAPÍTULO 8

## RESULTADOS DA MODELAGEM

*“Development of a carbon cycling model for lakes would therefore not only be beneficial for a wider understanding of the role of lakes for the CO<sub>2</sub> exchange between the atmosphere and the hydrosphere but also improve the lake management in general.”*

*Weiping et al. (2011)*

Este capítulo compila os procedimentos e resultados dos processos de calibração do modelo de evolução térmica e do modelo BCR, com a apresentação dos resultados das simulações e a comparação com os dados de campo compilados no Capítulo 6.

### 8.1 MODELAGEM E CALIBRAÇÃO DA EVOLUÇÃO TÉRMICA

Os modelos de qualidade da água são caracterizados por relações muitas vezes complexas e com um grande número de parâmetros, com objetivo de reproduzir o sistema. A calibração manual, por tentativa e erro, consome tempo e depende da experiência e conhecimento do modelador a respeito dos processos e dinâmicas do modelo. Enquanto a calibração automática supera as limitações do método manual, requer também maior esforço computacional. Todavia, a definição de uma função objetivo para calibração de modelos hidrodinâmicos e de qualidade da água não é trivial, uma vez que os processos são interdependentes (AFSHAR *et al.*, 2013). Optou-se, nesta pesquisa, por realizar a calibração de forma manual com o intuito de ganhar sensibilidade aos parâmetros.

O modelo de evolução térmica descrito nos Apêndices 1 e 2 foi calibrado com base nos parâmetros  $C_w$ ,  $\sigma$  e  $n$  que estão relacionados ao modelo paramétrico da difusividade vertical e  $\eta$ , que representa o coeficiente de atenuação da radiação solar na coluna de água. O período de calibração foi de 21/07/2012 até 01/12/2012. Este período foi escolhido em função das características peculiares do modelo em reproduzir apenas processos hidrodinâmicos unidimensionais.

Adicionalmente, um desafio interessante foi a grande redução de nível da água observada a partir de dezembro de 2012 (Figura 7.3) em função de uma manutenção programada no vertedouro e comportas (FEDALTO, 2012). Conforme a Figura 7.1, foi um período com poucas precipitações, reflexo demonstrado no perfil de temperatura ilustrado na Figura 7.3. A condição inicial (em 21/07/2012 as 00:00) foi considerada a partir do perfil de temperatura medido em campo por meio da plataforma flutuante. Durante a calibração da evolução térmica, atenção especial foi dada no trecho superior da coluna de água, em

função da sua maior importância nos processos convectivos de mistura e transferência de gases, foco do modelo BCR.

Cabe destacar a realização de aproximadamente 70 simulações compreendendo diversas combinações dos parâmetros  $C_W$ ,  $\sigma$  e  $n$ . A discretização utilizada foi  $\Delta z = 0,1$  m e  $\Delta t = 120$  s. O conjunto de parâmetros que melhor representou os perfis de temperatura é apresentado na Tabela 8.1. O valor de  $\beta$ , que representa a fração da radiação solar absorvida na superfície líquida, foi fixado em 0,4 conforme Dake e Halerman (1969) e também utilizado por Antonopoulos e Gianniou (2003). Variações deste valor resultaram em resultados piores no modelo.

**Tabela 8.1 – Parâmetros calibrados do modelo de evolução térmica.**

Parâmetro	$C_W$ (-)	$\sigma$ (-)	$n$ (-)	$\eta$ ( $m^{-1}$ )
Valor	0,004	0,01	1,0	0,60

Babajimopoulos e Papadopoulos (1986) obtiveram para o mesmo modelo de difusividade turbulenta valores dos parâmetros de  $C_W = 0,012$ ,  $\sigma = 0,005$  e  $n = 0,5$ . Antonopoulos e Gianniou (2003) calibraram dois anos distintos e obtiveram o primeiro  $C_W = 0,01$ ,  $\sigma = 0,007$  e  $n = 0,62$ , e para o segundo  $C_W = 0,07$ ,  $\sigma = 0,012$  e  $n = 0,95$ . Enquanto que Sundaram e Rehm (1973) obtiveram  $C_W = 0,028$ ,  $\sigma = 0,1$  e  $n = 1,0$ . A maior diferença encontrada foi com relação ao parâmetro  $C_W$ , valor inferior aos obtidos por Babajimopoulos e Papadopoulos (1986) e Sundaram e Rehm (1973). Quanto ao valor de  $\beta$ , quanto maior seu valor, menor a temperatura no hipólímnio, mostrando portanto, significativa influência. O parâmetro  $\eta$  também controla a taxa de aquecimento das camadas profundas, quando menor seu valor, maior a energia solar absorvida nas camadas mais profundas. Os parâmetros  $\sigma$  e  $n$  determinam a forma do perfil de difusividade turbulenta vertical com relação o número de Richardson.

A descrição do transporte turbulento apor meio de um coeficiente de difusividade turbulenta agrega o efeito de processos individuais, como a turbulência produzida pelo vento, mistura convectiva e ondas internas. A combinação de todos os processos em uma única e simples parametrização é específica do lago e dos processos atuando em um dado momento. Portanto, como limitação pode não apresentar uma interpretação física real.

Apesar das limitações, como a negligência da advecção horizontal e ausência do efeito do movimento de ondas internas (em alguns modelos como o DYRESM e o SIMSTRAT há parametrizações para considerar este e outros efeitos tridimensionais), o modelo é capaz de prever a evolução sazonal dos perfis térmicos com precisão razoável. O modelo em muitos casos subestima a mistura vertical. Aparentemente uma parametrização para os efeitos de ondas internas é fundamental para aumentar o valor da difusividade e melhoria do modelo. Não obstante, devido à incapacidade de modelos unidimensionais reproduzirem todos os processos em lagos/reservatórios, ocorrem grandes diferenças em alguns eventos.

Comparações entre diferentes modelos foram realizadas por Stepanenko *et al.* (2010) e Perroud *et al.* (2009). A comparação entre os modelos de Hostetler (HOSTETLER e BARTLEIN, 1990), FLAKE (MIRONOV, 2008; MIRONOV *et al.*, 2010), MINLAKE (RILEY e HEINZ, 1987; RILEY e HEINZ, 1988), SIMSTRAT (GOUDSMIT *et al.*, 2002; PETTERS *et al.*, 2002) e DYRESM (HAMILTON e SHALADOW, 1997), demonstrou, em alguns casos, significativas diferenças e erros em relação aos valores observados. No entanto, o desempenho geral é bom e similar ao do modelo proposto nesta pesquisa.

A Figura 8.1 ilustra a comparação entre o resultado da temperatura simulada e medida durante o período de calibração. Observa-se que o modelo reproduz a variação diária e sazonal da temperatura. Em alguns períodos observa-se um desvio mais significativo entre o valor medido e o simulado. Estes momentos são claramente definidos na Figura 8.1. Por exemplo, a mistura provocada no início de agosto devido ao vento (ver Figura 8.2) foi simulada de maneira mais intensa pelo modelo. No final de setembro ocorreu uma mistura significativa devido à redução da temperatura do ar, provocando mistura convectiva até 5 m de profundidade. Este fenômeno não foi reproduzido pelo modelo. A temperatura próxima ao fundo não foi bem reproduzida a partir de novembro, em virtude do aumento da temperatura média da vazão afluente, que pode criar uma corrente de fundo e aumentar a quantidade de energia adicionada nas camadas profundas. As diferenças na superfície se devem aos complexos processos de transferência de energia, muitos dos quais parametrizados em função de variáveis meteorológicas (Apêndice 1).

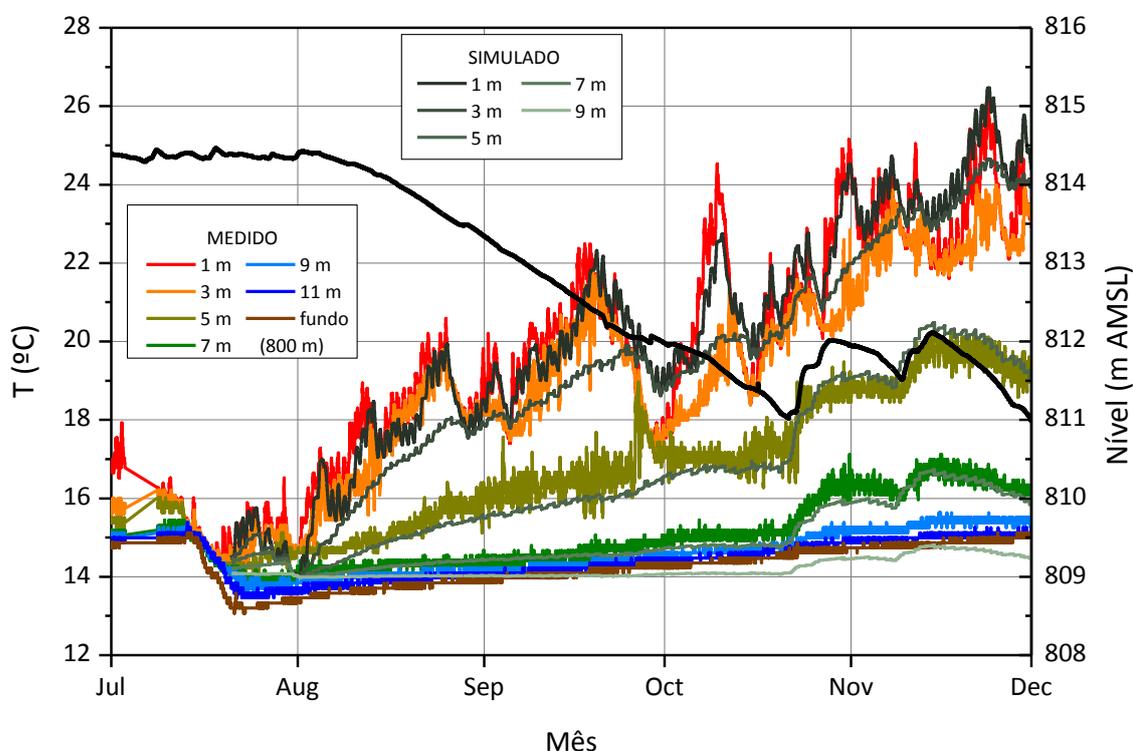


Figura 8.1 – Comparação da temperatura simulada e medida durante o período de calibração.

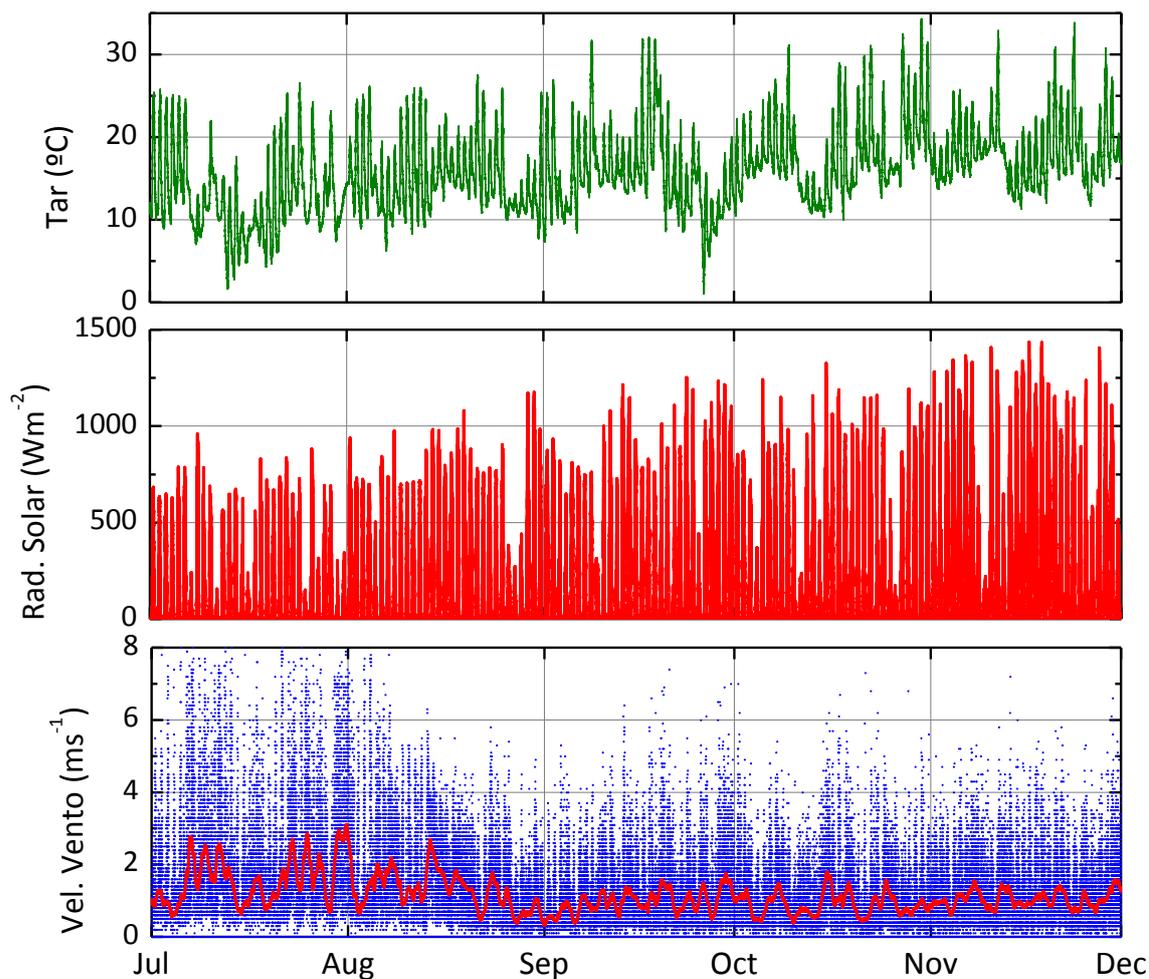


Figura 8.2 – Principais forçantes meteorológicas durante o período de calibração.

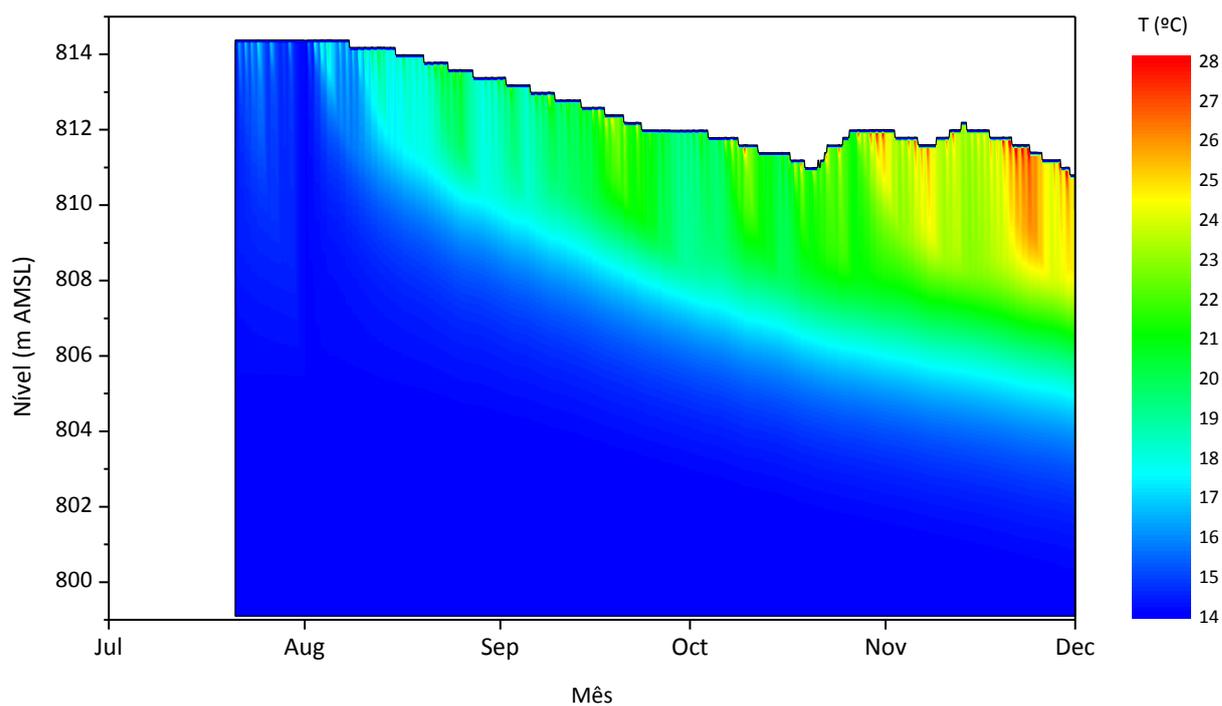


Figura 8.3 – Gráfico de contorno do resultado da calibração do modelo de evolução térmica.

Sob outra perspectiva gráfica, a Figura 8.3 ilustra a evolução térmica do reservatório Vossoroça durante o período de calibração. De modo comparativo à Figura 6.4, o modelo reproduziu as variações de longo prazo, enquanto as flutuações de curto prazo e oscilações devido a processos hidrodinâmicos tridimensionais não foram capturadas.

Cabe destacar que os dados da simulação, apresentados na Figura 8.1, são os dados interpolados para os níveis dos sensores de temperatura instalados em campo. Apesar disso, os dados simulados ( $T_{SIM}$ ) foram comparados aos valores observados ( $T_{OBS}$ ) nas respectivas posições verticais ( $z_j$ ) e no tempo ( $t_i$ ), pelo cálculo dos erros em relação aos dados medidos. As formulações matemáticas no cálculo dos erros são:

$$Erro(t_i, z_j) = T_{SIM}(t_i, z_j) - T_{OBS}(t_i, z_j) \quad (8.1)$$

$$T_{ME} = \frac{1}{\sum_{j=1}^n m_j} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_j} Erro(t_i, z_j) \quad (8.2)$$

$$\sigma_T^2 = \frac{1}{\sum_{j=1}^n m_j - 1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_j} [Erro(t_i, z_j) - T_{ME}]^2 \quad (8.3)$$

$$T_{EQM} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{j=1}^n m_j} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_j} Erro(t_i, z_j)^2} \quad (8.4)$$

onde,  $Erro$  representa o erro absoluto,  $T_{ME}$  é o erro médio,  $\sigma_T^2$  é a variância do erro e  $T_{EQM}$  é o erro quadrático médio.

A Tabela 8.2 apresenta os resultados dos cálculos estatísticos dos erros, dados pelas equações 8.1 a 8.4. Os resultados são comparáveis aos obtidos por Perroud *et al.* (2009) para quatro modelos distintos. Os autores compararam o desempenho de vários modelos com os dados reais, observando que o  $T_{EQM}$  é menor nas regiões mais profundas e, na camada de 0-10 m pode atingir valores entre 2 e 7, dependendo do modelo e do mês. Vale ressaltar que esses dados foram comparados em escala bimestral. O  $T_{ME}$ , dos resultados de Perroud *et al.* (2009), variou entre -5 e 3, enquanto os resultados desta pesquisa variaram entre -2,5 e 2.

**Tabela 8.2 – Parâmetros estatísticos dos erros do modelo de evolução térmica.**

Parâmetro	$T_{ME}$ (°C)	$\sigma_T$ (°C)	$T_{EQM}$ (°C)
Valor	0,493	0,177	0,420

A Figura 8.4 apresenta um perfil típico dos resultados simulados em comparação com os dados coletados pela cadeia de termistores (ver seção 5.2). Observa-se, em geral o aquecimento na superfície devido à radiação solar e no final de outubro, as maiores diferenças no fundo.

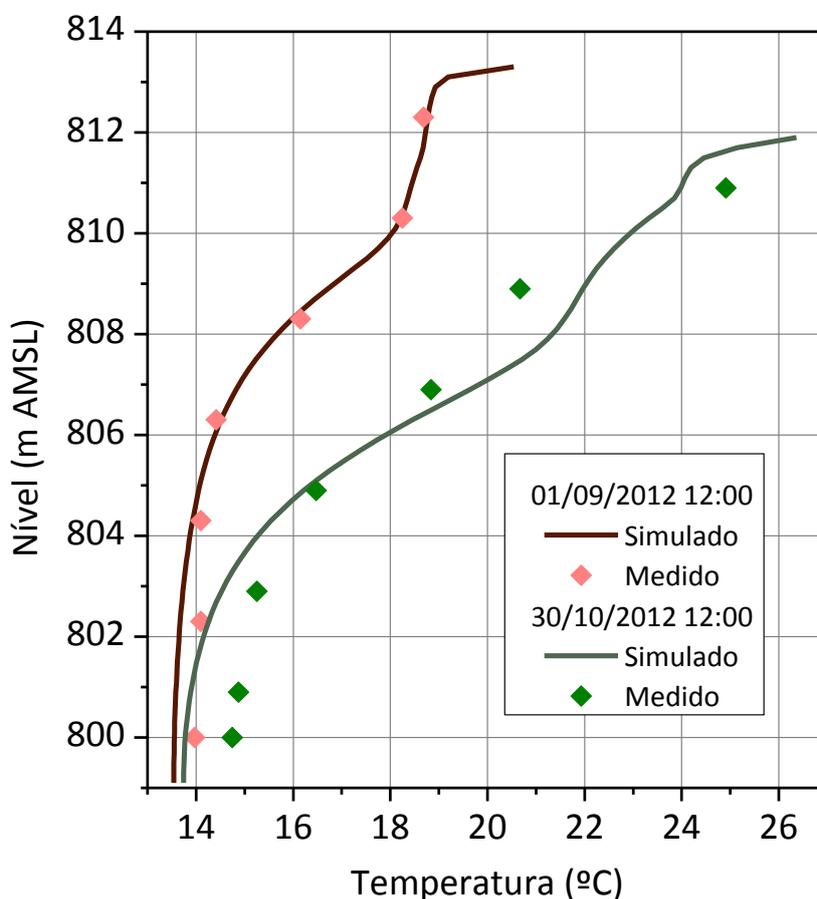


Figura 8.4 – Gráfico de contorno do resultado da calibração do modelo de evolução térmica.

## 8.2 SIMULAÇÕES DO MODELO DE DINÂMICA DO CARBONO

### 8.2.1 Verificação do Modelo

Com o objetivo de validar e avaliar o modelo BCR com relação à resposta e às condições iniciais, de contorno e variação de nível foram realizados seis experimentos com um escalar conservativo ( $N_2$ ), conforme apresentado na Tabela 8.3.

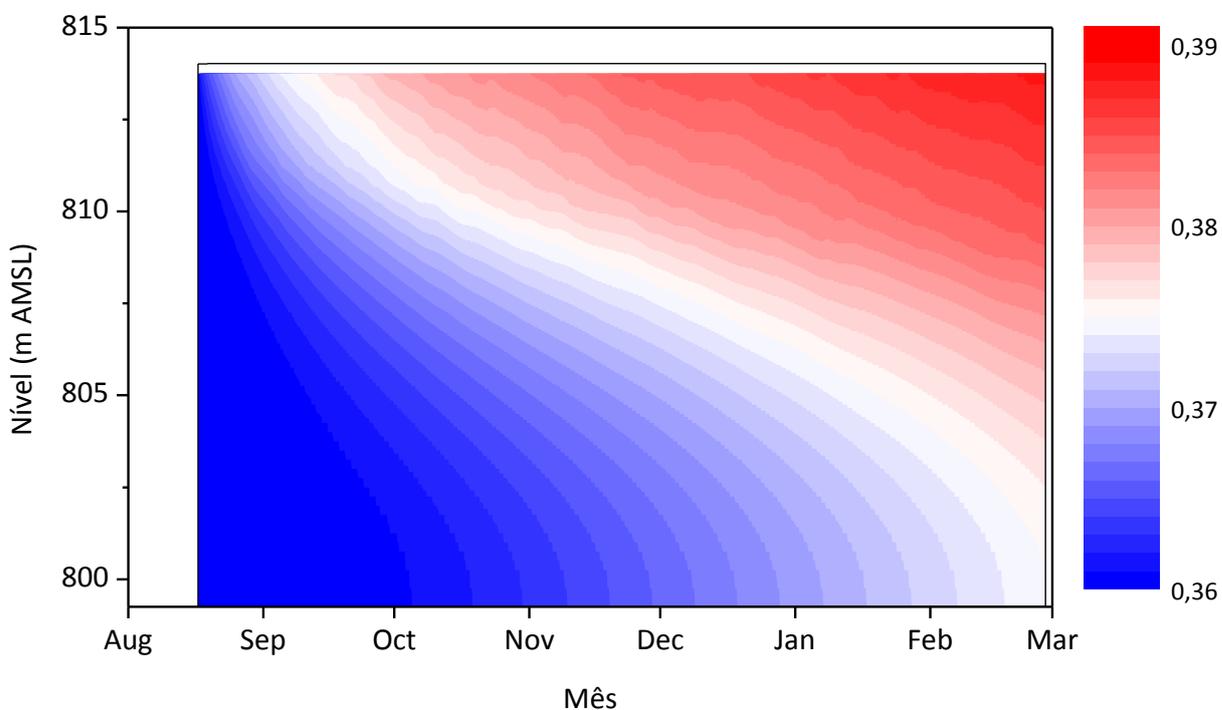
Tabela 8.3 – Relação das simulações básicas para um escalar conservativo.

Experimento <sup>a</sup>	Vazão de entrada	Contorno Superior <sup>b</sup>	Contorno Inferior <sup>b</sup>	Difusividade
E1c / E1v	0	constante	constante	constante
E2c / E2v	0	variável	constante	constante
E3c / E3v	0	variável	variável	variável

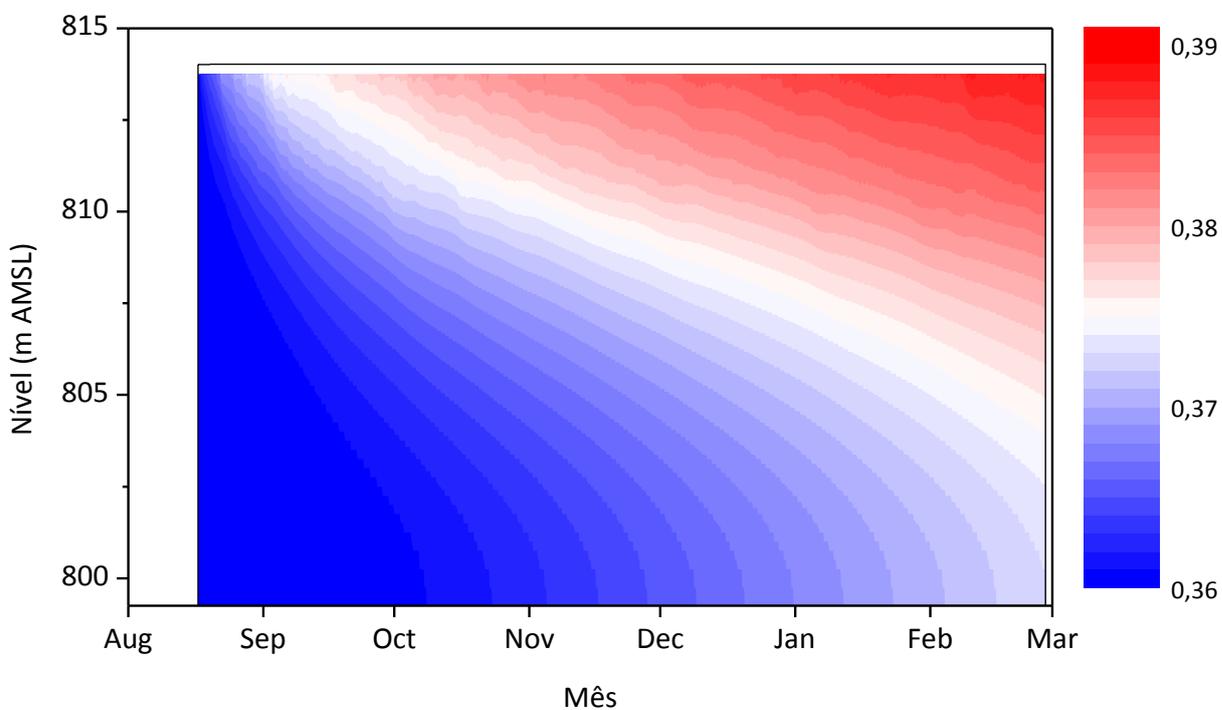
a: c – nível constante; v – nível variável

b: gradiente

Estes experimentos computacionais, realizados sob condições controladas, nas quais são conhecidas a solução do problema ou a variação esperada do resultado, permitiram validar a solução numérica e estão compilados nas Figuras 8.5 a 8.7.

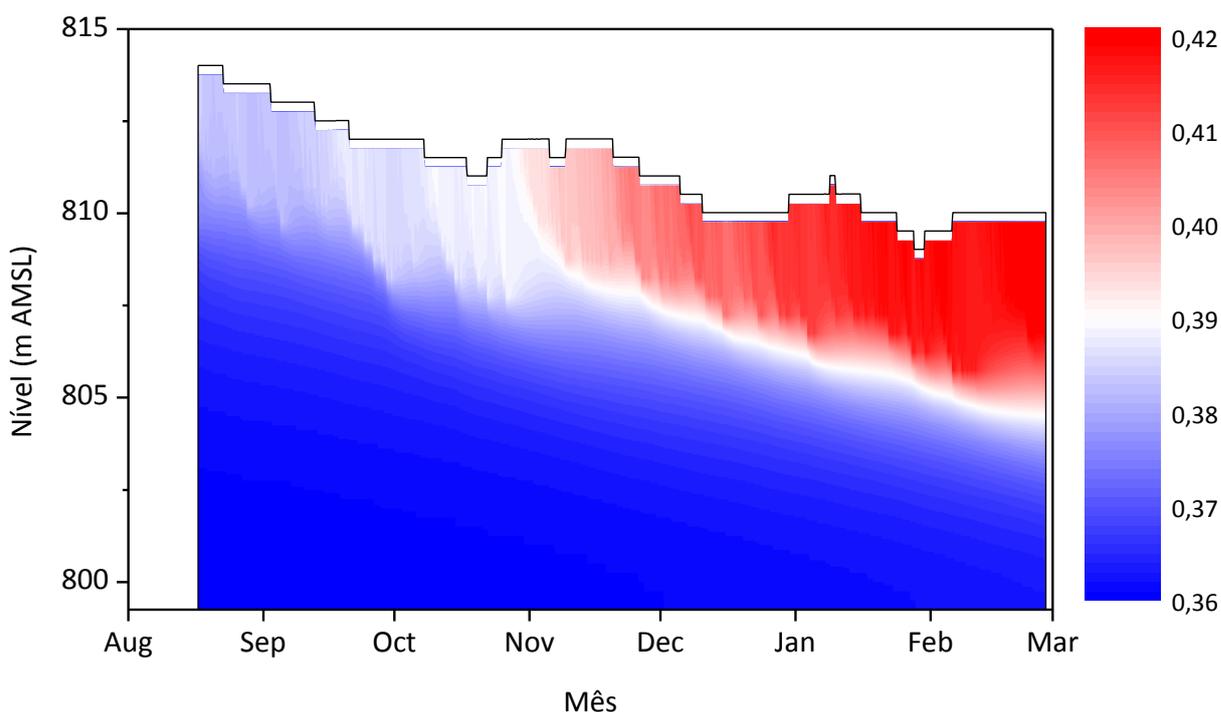


**Figura 8.5 – Experimento de validação E1c.**



**Figura 8.6 – Experimento de validação E2c.**

A Figura 8.5 ilustra o resultado para a simulação do  $N_2$  nas condições do experimento E1c com condição inicial uniforme de  $0,36 \text{ mmol L}^{-1}$ , na qual se observa a evolução temporal para atingir um novo estado estacionário. A Figura 8.6 apresenta os resultados do ensaio E2c, cuja diferença em relação ao anterior é a variação da condição de contorno superior com os dados meteorológicos, porém ainda com difusividade constante. E a Figura 8.7 ilustra o experimento E3v, permitindo a interação com todas as condições, exceto a vazão de entrada. Neste experimento, a condição inicial é o perfil de concentração do gás em equilíbrio com a atmosfera nas respectivas temperaturas iniciais em cada profundidade.



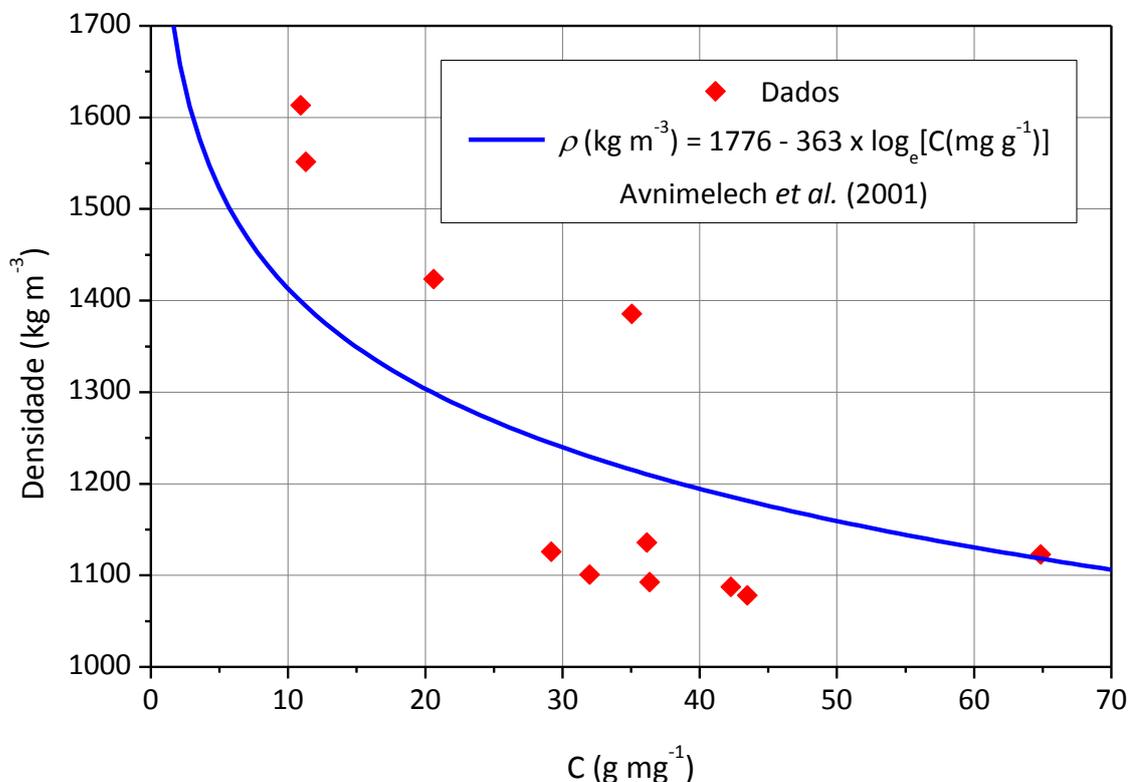
**Figura 8.7 – Experimento de validação E3v.**

Por meio destes experimentos computacionais é possível verificar a consistência do modelo frente a simulações de condições controladas e constantes.

### 8.2.2 Simulações do Modelo BCR

A condição inicial do sedimento do reservatório foi obtida através dos dados coletados por Hilgert (2012) e Kiemle (2012). A Figura 8.8 apresenta resultados de Hilgert (2012) e Kiemle (2012) para a densidade do sedimento e o conteúdo de carbono no Reservatório Vossoroca. Os dados obtidos se encontram similares ao ajuste empírico proposto por Avnimelech *et al.* (2001), realizado com mais de 850 amostras de sedimento. O conteúdo de carbono variou entre  $3,6$  e  $64,8 \text{ mg g}^{-1}$  e o valor médio, considerando 38 amostras retiradas com dragas e testemunhos, foi de  $28,7 \text{ mg g}^{-1}$  ( $\sigma = 12,7$ ). Considerando este valor, determinou-se a densidade média do sedimento como  $1225 \text{ kg m}^{-3}$  e considerando as aproximações de Avnimelech *et al.* (2001) a porosidade foi calculada como

0,46. Valores similares foram encontrados por Souza et al. (2011a) ( $30,4 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $\sigma = 10,1$ ;  $n = 8$ ) e por Souza (2011b) ( $28,5 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $\sigma = 11,1$ ;  $n = 5$ ), para o Reservatório Vossoroca. Desta forma considerou-se o carbono no sedimento com concentração de  $29 \text{ mg g}^{-1}$ , sendo, destes, 15 % na forma lábil e 85 % refratária.



**Figura 8.8 – Variação da densidade do sedimento com relação ao conteúdo de carbono.**

O modelo de dinâmica do carbono também foi calibrado de forma manual, após calibração independente do modelo de evolução térmica. O procedimento adotado foi similar, realizando um conjunto de aproximadamente 150 simulações, variando os parâmetros que representam taxas das cinéticas de reações, e destacados na Tabela 8.4. Devido à quantidade de parâmetros, à complexidade do modelo e ao conjunto restrito de dados de campo, a estratégia foi tentar reproduzir magnitudes compatíveis com as observadas em campo, em janeiro de 2013.

A Tabela 8.4 apresenta o conjunto dos parâmetros do modelo BCR que foram calibrados. Cabe destacar que a magnitude dos parâmetros adotados foi similar à encontrada na literatura. A simulação foi iniciada em 17/08/2012 as 00:00 com as condições iniciais obtidas na campanha de agosto de 2012 (seção 7.3.1) e a verificação das informações ocorrendo com os dados desta campanha e da campanha de janeiro de 2013 (seção 7.3.2).

As Figuras 8.9 e 8.10 ilustram a comparação entre os fluxos de  $\text{CO}_2$  medidos com câmaras e simulados. Durante a campanha de agosto observa-se a mesma inconsistência com os dados obtidos via equações paramétricas (Figura 7.8), cujo resultado é esperado devido ao fato da simulação ter iniciado no mesmo período da campanha com os dados

iniciais de qualidade da água. A comparação em janeiro de 2013 apresenta consistência entre o modelo e os dados de campo para o parâmetro que representa elevada produtividade primária ( $K_{MAX}^{PP} = 0,8d^{-1}$ ) todavia, com magnitudes distintas, porém dentro da faixa de medidas da câmara e com uma amplitude de  $500 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Em contrapartida, para produtividade primária inferior, o reservatório se comportou como emissor de carbono para a atmosfera.

**Tabela 8.4 – Parâmetros do modelo BCR.**

Água		Sedimento	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$K_{resp}^{DOC}$ ( $d^{-1}$ )	0,05	$k_{RL}$ ( $d^{-1}$ )	0,00001
$K_{excr}$ ( $d^{-1}$ )	0,10	$k_{R,CH_4}$ ( $d^{-1}$ )	0,00001
$K_{resp}^{POCM}$ ( $d^{-1}$ )	0,05	$k_{R,CO_2}$ ( $d^{-1}$ )	0,001
$K_{resp}^{POCV}$ ( $d^{-1}$ )	0,05	$k_{L,CH_4}$ ( $d^{-1}$ )	0,00001
$K_{morte}^{POCV}$ ( $d^{-1}$ )	0,03	$k_{L,CO_2}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,01
$V_{sed}^{POCV}$ ( $\text{m d}^{-1}$ )	0,10	$K_{O_2,ox}^R$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )	0,01
$V_{sed}^{POCM}$ ( $\text{m d}^{-1}$ )	0,20	$K_{O_2,ox}^L$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )	0,01
$K_{MAX}^{PP}$ ( $d^{-1}$ )	0,80	$P_{CH_4,MAX}$ ( $d^{-1}$ )	0,0001
$K_{CH_4}$ ( $d^{-1}$ )	0,001	$\xi$ ( $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	400
$K_{half}^{OD}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,05	$O_{CH_4,MAX}$ ( $d^{-1}$ )	0,0001
$K_{half}^{CH_4}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,005	$K_{ox,CH_4}$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )	0,44
$K_{MAX}^{PP}$ ( $d^{-1}$ )	0,80	$K_{ox,O_2}$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )	0,33
		$K_{diff}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	0,00001

Não foram observadas diferenças entre as simulações com distintos parâmetros (Figura 8.9) por se tratar do início da simulação e, portanto, ainda relacionadas às condições iniciais. Estas características sugerem um comportamento razoável do modelo em reproduzir as características de fluxo na interface água-ar, porém, requer calibração adequada.

Os resultados indicam que o modelo tende a produzir diferenças significativas no início da simulação (Figura 8.9), tipicamente por efeito de condições iniciais em modelagem de qualidade da água em reservatórios, tendendo a se ajustar dentro dos limites de erro das medições na 2ª parte da simulação. Um aspecto importante a se destacar, Figura 8.10, é o impacto do estado trófico na produtividade primária e com resultados de modelo muito expressivos e dentro da faixa de erros da câmara.

A Tabela 8.5 apresenta a comparação dos fluxos médios obtidos pelo modelo BCR e das medições com câmaras e das equações paramétricas (ver seção 5.5). Observa-se que os resultados apontam para uma diferença significativa entres valores estimados por equações paramétricas, câmara e o modelo BCR, corroborando os resultados da literatura atual e já

discutida anteriormente (Capítulo 6). No entanto, como o modelo capturou o sinal de sequestro de carbono para produtividade primária relevante na estrutura do reservatório, com bom sinal de calibração térmica e de qualidade da água, entende-se que a formulação derivada possui potencial ainda de aperfeiçoamento.

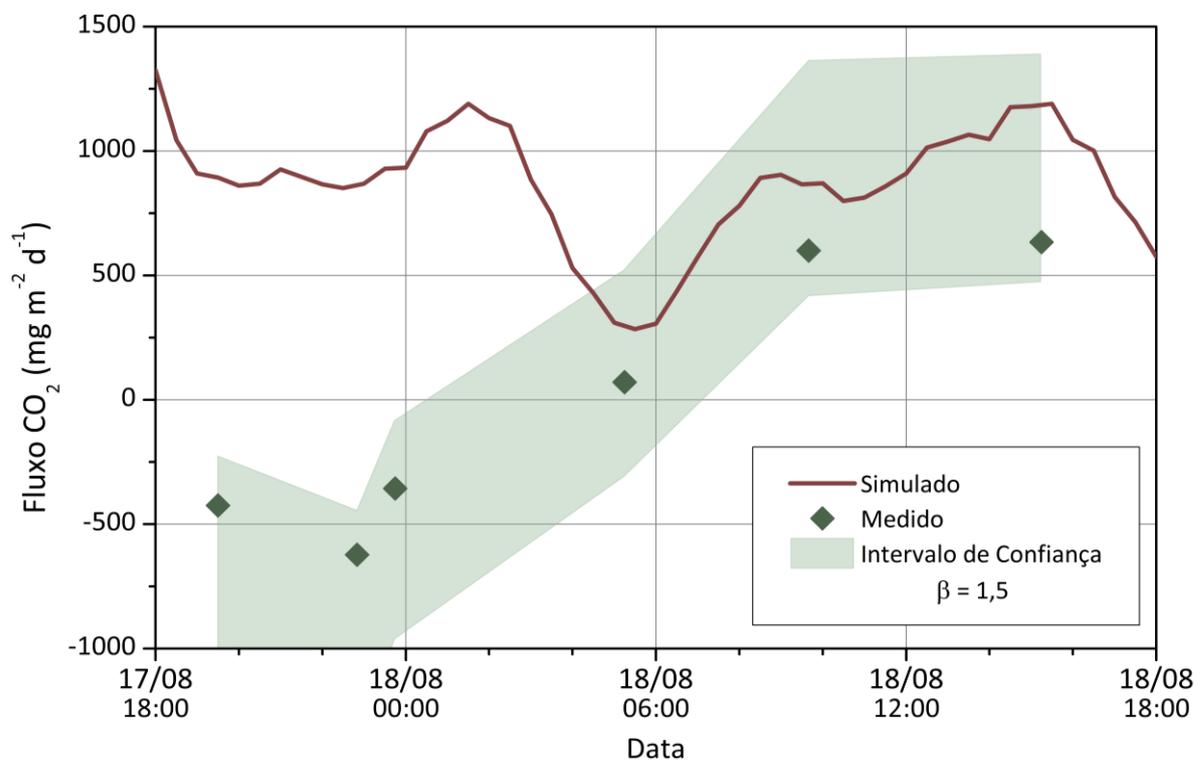


Figura 8.9 - Simulação e medição fluxo de  $\text{CO}_2$  durante a campanha de agosto de 2012.

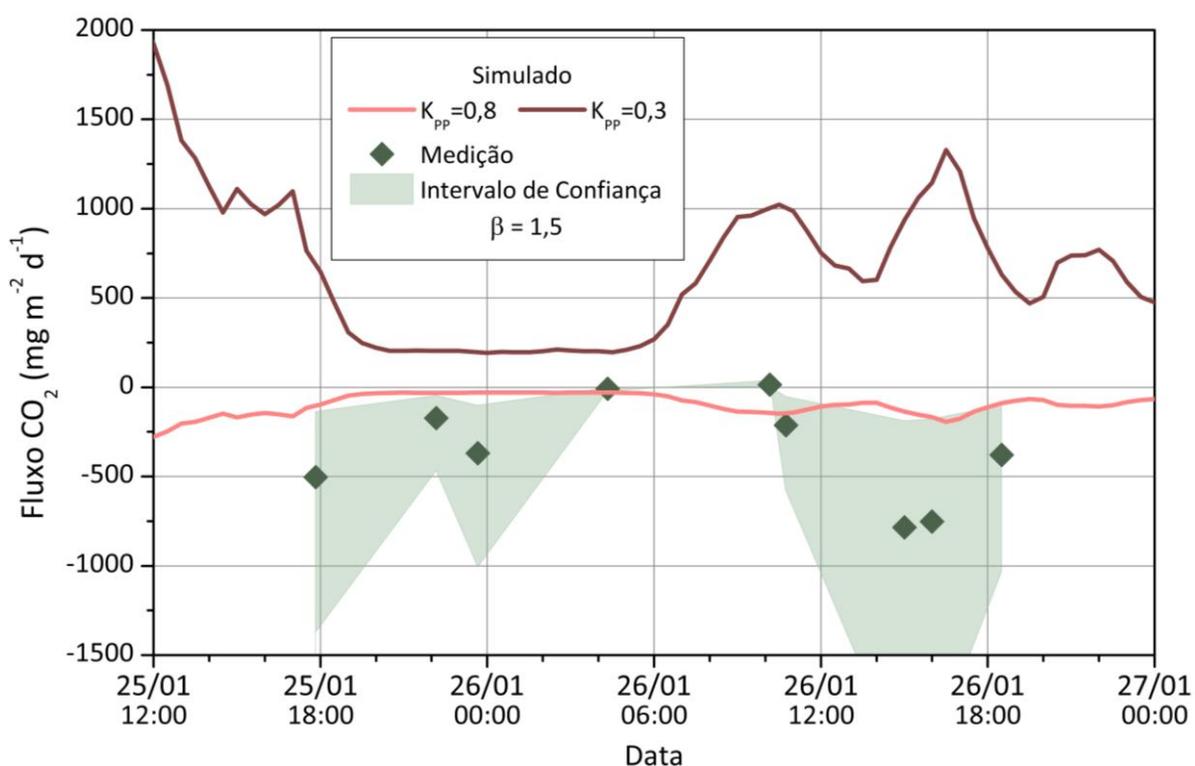
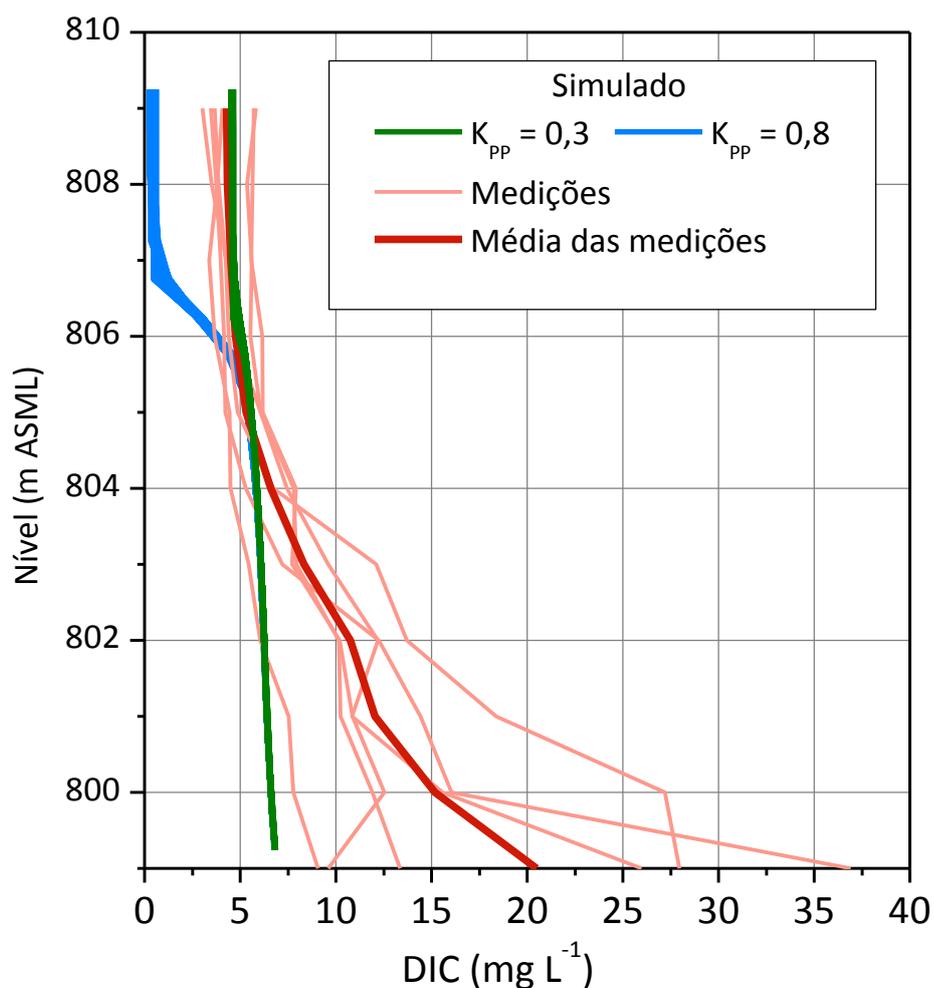


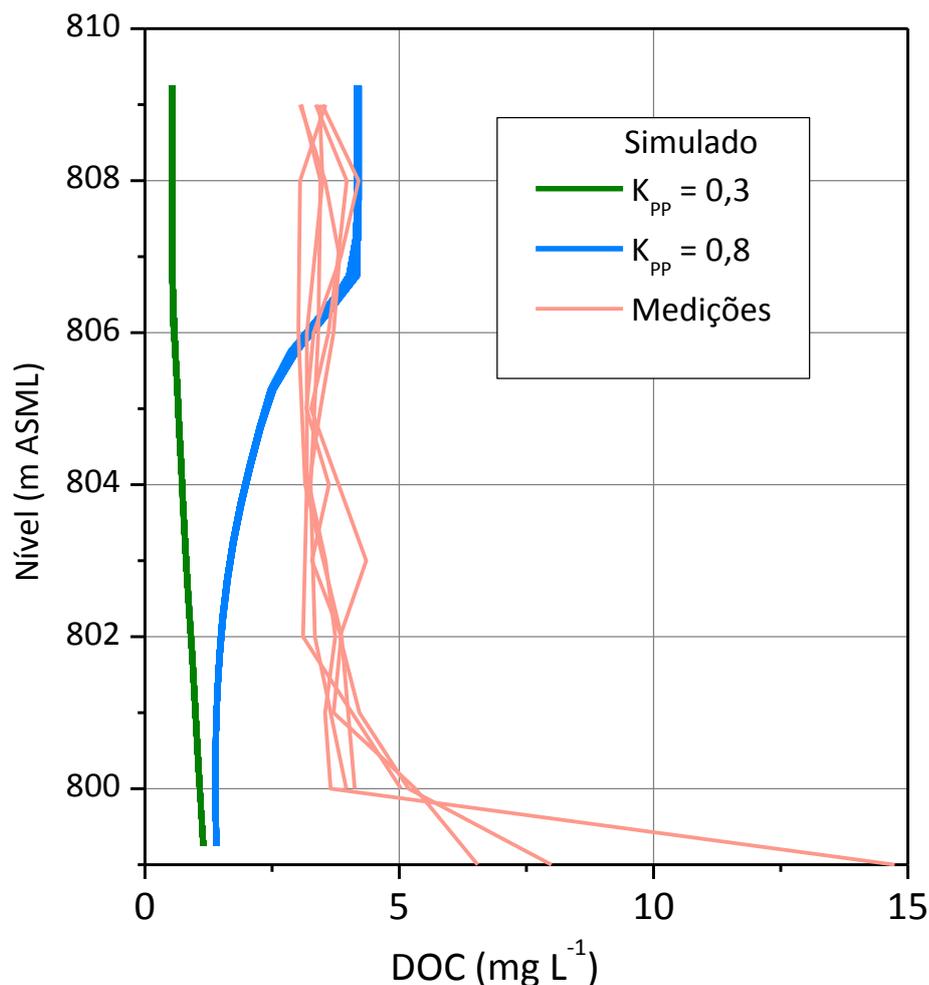
Figura 8.10 - Simulação e medição fluxo de  $\text{CO}_2$  durante a campanha de janeiro de 2013.

Tabela 8.5– Comparação de fluxos médios ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

		Agosto de 2012	Janeiro de 2013
Equações Paramétricas	Cole e Coraco (1998)	627	95,9
	Crusius e Wanninkhof (2003)	1640	283
	Wanninkhof e McGillis (1999)	116	16
Modelo	$K_{MAX}^{PP} = 0,3 \text{d}^{-1}$	744	607
	$K_{MAX}^{PP} = 0,8 \text{d}^{-1}$	735	-90
Câmaras		$-17 \pm 1091$	$-352 \pm 333$

As Figuras 8.11 e 8.12 apresentam a comparação dos perfis de DIC e DOC simulados com os dados de janeiro de 2013. Observa-se que o modelo desenvolve bem o gradiente de concentração destes parâmetros. Todavia, as diferenças marcantes, em especial junto ao sedimento, apontam necessidade de melhoria nas relações sedimento-água e da decomposição da MO lábil.

Figura 8.11 – Comparação entre DIC ( $\text{mg L}^{-1}$ ) simulado e medido em janeiro de 2013.



**Figura 8.12 – Comparação entre DOC ( $\text{mg L}^{-1}$ ) simulado e medido em janeiro de 2013.**

As Figuras 8.13 a 8.16 apresentam alguns perfis de saída do modelo BCR, como DIC, DOC,  $\text{CH}_4$  e OD. O perfil de DIC desenvolve forte gradiente, reproduzindo as tendências observadas em campo (seção 6.3), porém, com valores diferentes. Na parte inferior, são observadas diferenças de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e na parte superior da ordem de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta importante variável, associada ao pH, determina a direção dos fluxos na superfície e requer fundamental atenção na calibração.

O perfil modelado de DOC, por sua vez, reproduz muito bem os resultados observados na parte superior com diferenças da ordem de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, não captura as variações observadas na parte inferior ao longo da coluna. Cabe destacar que, embora com estas diferenças, no que concerne aos fluxos superficiais, não são impactantes na estimativa de curto prazo (Figura 8.10).

O  $\text{CH}_4$  apresentou concentração elevada junto ao sedimento, região de produção e grande redução de concentração na região com elevado OD. Tais resultados são consistentes com as observações relatadas na literatura.

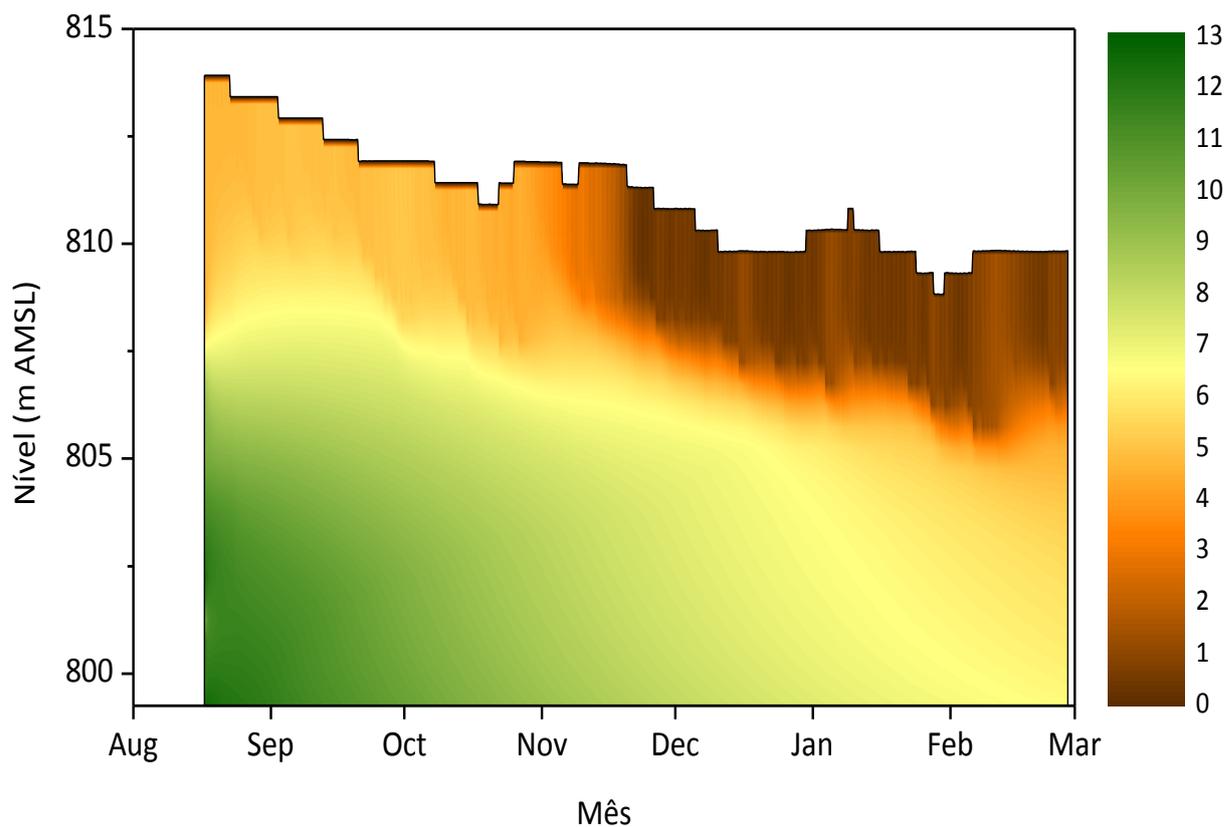


Figura 8.13 – Variação temporal do DIC ( $\text{mg L}^{-1}$ ) simulado.

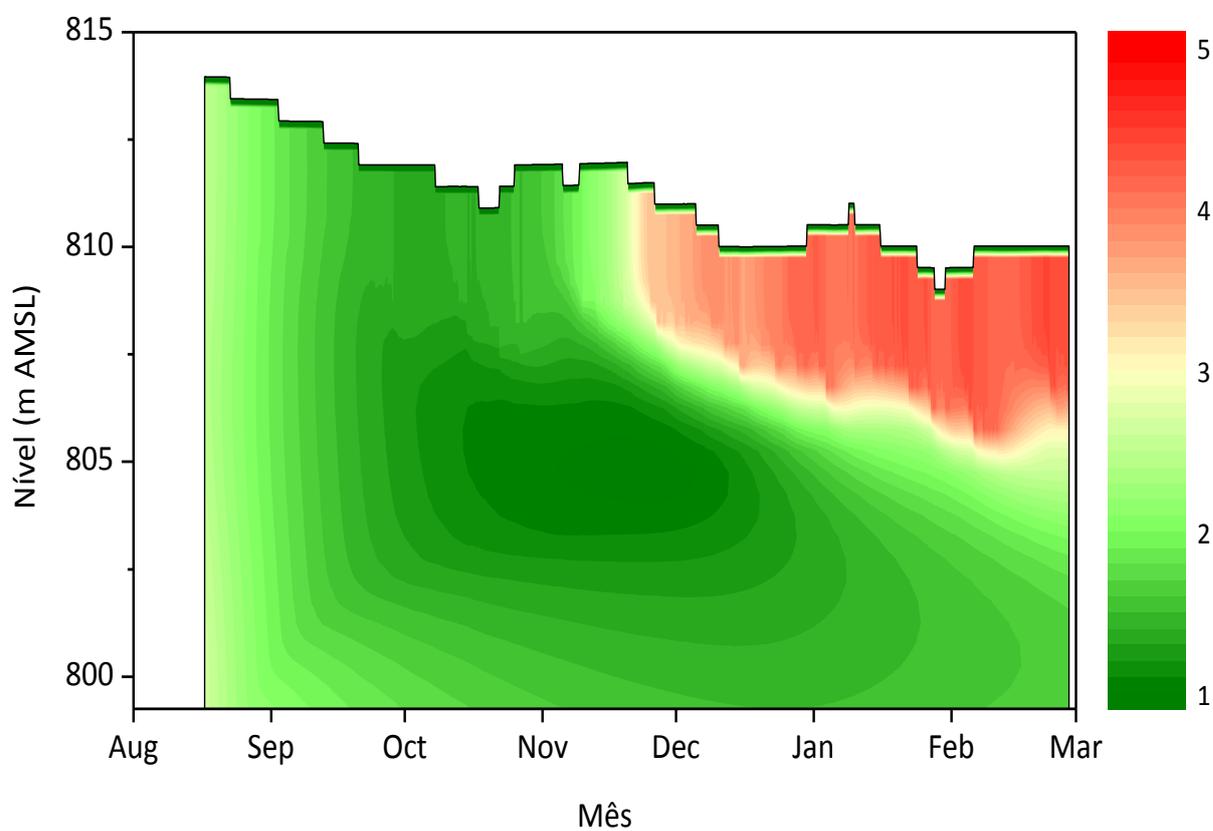


Figura 8.14 - Variação temporal do DOC ( $\text{mg L}^{-1}$ ) simulado.

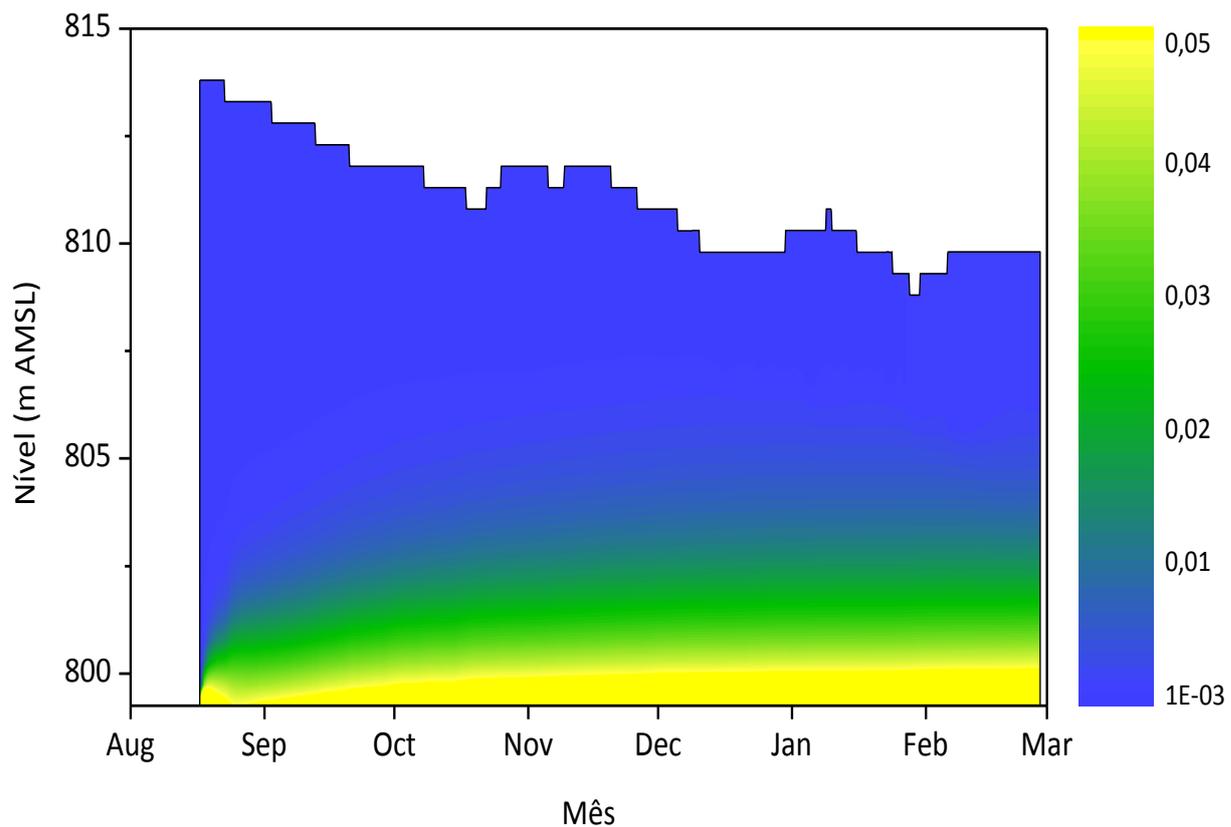


Figura 8.15 - Variação temporal do  $\text{CH}_4$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) simulado.

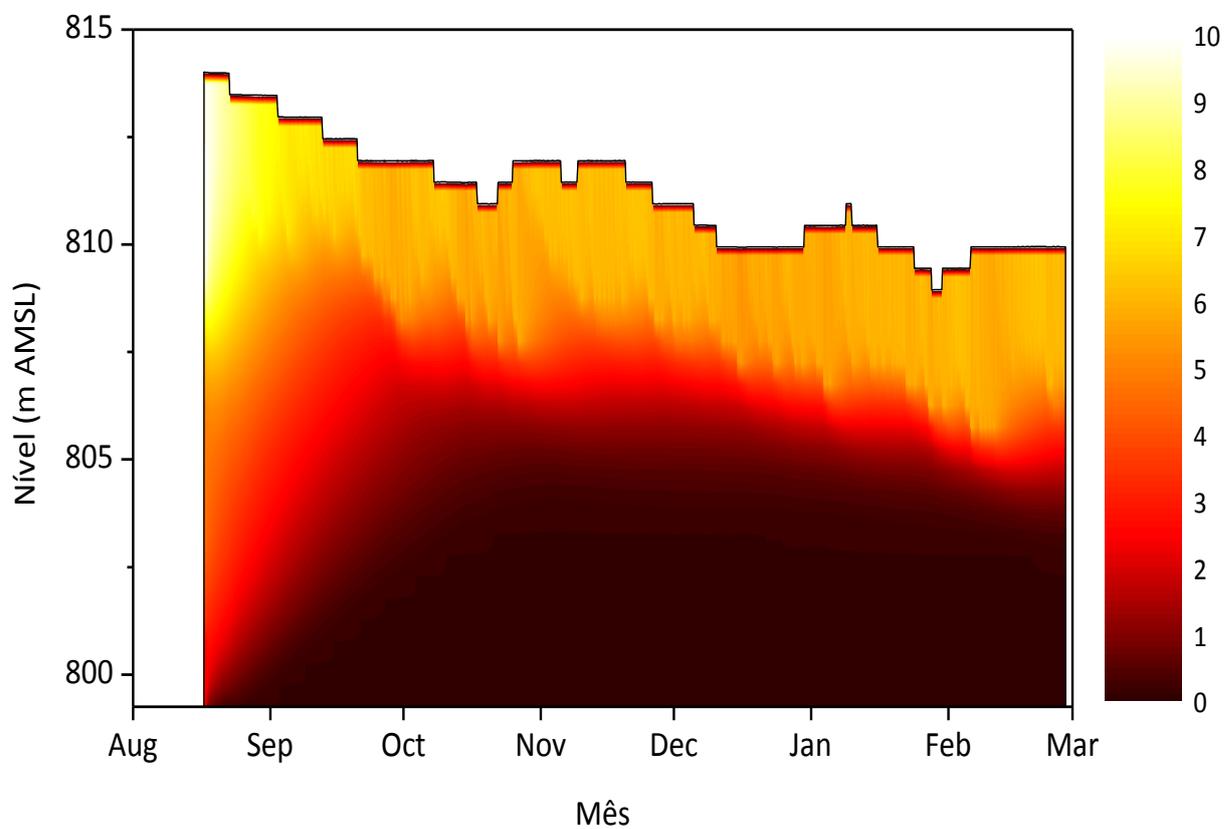


Figura 8.16 - Variação temporal do OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) simulado.

### 8.3 DISCUSSÃO

O modelo BCR foi concebido sob a ótica da dinâmica da matéria orgânica, que sintetiza todos os processos biológicos que ocorrem no reservatório, e com forçantes determinadas pelas condições hidrológicas e meteorológicas. O número de variáveis simuladas, e a interação entre as espécies químicas de carbono presentes (orgânica e inorgânica) apresentam contribuições com respeito à simplicidade no balanço do carbono a partir de grandezas que são de medição mais simples (DOC, DIC, POC). No entanto, no estágio atual o modelo não distingue a matéria orgânica lábil e refratária, afetando a modelagem de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

A hipótese da formulação da matéria orgânica ser constante como proposto por Redfield (1963) pode não ser verdadeira, conforme já destacado por Anderson e Pondaven (2003). Daly *et al.* (1999) também afirmam que a variabilidade da relação C:N:P se deve à complexidade e à variabilidade temporal da influência dos processos biológicos nos fluxos biogeoquímicos, os quais são específicos de cada ecossistema. Desta forma, a relação fixada na estequiometria dos processos é uma causa adicional para as diferenças encontradas entre o modelo e os dados observados.

O modelo BCR pode ser utilizado para estudo da distribuição temporal dos perfis de concentração de GEE dissolvidos e fluxos na interface ar-água. Seu uso também pode ser estendido para aperfeiçoar estratégias de monitoramento e análise com respeito às características das distribuições temporais e espaciais de cada reservatório.

A análise combinada de medições e da modelagem numérica confirmam a hipótese da marcante variabilidade temporal, induzida especialmente pelas forçantes meteorológicas e a dinâmica térmica no reservatório.

O modelo foi simulado e alimentado com forçantes com resolução temporal de 120 s. Kara *et al.* (2012) demonstraram a dependência na escala de tempo das simulações numéricas de qualidade da água. As estimativas de temperatura são bem correlacionadas com medições de alta frequência em campo, enquanto que OD e concentração de clorofila não foram reproduzidas pelo modelo. Esse resultado sugere que processos não modelados nesta pesquisa podem ser importantes dada a identificação, para o caso do Reservatório Vossoroça, da natureza de MO autóctone de seu ecossistema. Apesar da magnitude e variações sazonais serem reproduzidas, os ciclos de curto período foram difíceis de reproduzir pelo modelo BCR.

Os resultados obtidos sugerem algumas limitações do modelo. O forte gradiente de alguns parâmetros sugere que a difusividade no hipolímnio deveria ser maior. Todavia, isto teria consequências no perfil térmico. Sob este aspecto, a calibração multi-objetiva é recomendada, ao contrário da estratégia adotada nesta pesquisa de realizar a calibração individual da modelagem hidrodinâmica e da qualidade da água. As concentrações de CH<sub>4</sub> não foram medidas no Reservatório Vossoroça por falha no equipamento. Todavia, as

magnitudes de concentração são compatíveis com as observadas no Reservatório Capivari (Apêndice 8).

As simplificações dos processos e a quantidade limitada de variáveis simuladas claramente repercutem na simulação das variáveis de interesse. Com respeito ao sedimento, a consideração de uma camada única é a provável responsável pela dificuldade de reprodução de processos ebulitivos e da dinâmica de transferência de escalares na interface sedimento-água. Futuramente é imperativo considerar o modelo do sedimento em camadas, como em DITORO (2001), ou como um meio contínuo, desenvolvendo perfis de concentração de gases dissolvidos, nutrientes e formas orgânicas e inorgânicas de carbono, com em Arha e Stephen (1998) e Tang *et al.* (2010).

O OD demonstrou, no modelo BCR, ser um parâmetro de difícil reprodução. Os termos de fonte e consumo interagem de tal modo que a difusividade turbulenta é insuficiente para descrever um perfil mais suave, como observado em campo. Os demais parâmetros também apresentaram discrepâncias com os valores observados. Estas diferenças são fruto, em especial, da calibração, da dependências entre as variáveis relacionadas ao OD, à velocidade de sedimentação de POC e interações com o sedimento. Isto posto, as parametrizações, a calibração e a quantidade de processos descritos deve ser revista.

A calibração do modelo usando pH pode melhorar a confiança no modelo porque o pH é altamente sensível a muitos processos e a correta interpretação da estrutura do modelo e parametrizações é melhor se o pH simula bem as observações.

Apesar do esforço na construção de um modelo de ebulição, tais eventos não ocorreram durante a simulação. O resultado é compatível à ausência de observação deste fenômeno nas regiões mais profundas do Reservatório Vossoroca. No entanto, o aumento da taxa de produção de CH<sub>4</sub> no sedimento aliado a uma baixa oxidação deste pode aumentar os fluxos difusivos e porventura os ebulitivos.

A estratégia de futuro para reprodução dos fluxos na interface água-ar está relacionada a mudanças na forma de modelagem dos processos de mistura na vertical. Modelos unidimensionais na vertical, como o apresentado por Goudsmit *et al.* (2002) e Petters *et al.* (2002), combinam o modelo de turbulência  $k-\epsilon$  com efeitos dos processos de mistura convectiva e ondas internas. Modelos como estes, que utilizam formulações para a dinâmica de produção e dissipação de energia cinética turbulenta possuem potencial aplicação para melhoria da simulação da dinâmica de transferência de gases. Uma vez que, em muitos outros modelos, as parametrizações das trocas gasosas em interfaces são tradicionalmente realizada com a velocidade do vento, os fluxos apresentam a dinâmica similar à de  $u^*$ . Considerando a importância, salientada por Vachon *et al.* (2010), da parametrização do coeficiente de transferência em função da taxa de dissipação de energia cinética turbulenta, os modelos poderão prever melhor o fluxo em situações de calmaria dos ventos, mas com processos convectivos induzidos, por exemplo, pela diminuição da

temperatura superficial, a qual aumenta o nível de turbulência e conseqüentemente as trocas gasosas.

As propriedades da dinâmica da turbulência na camada superficial variam temporal e espacialmente e são controladas pela radiação solar, que atua induzindo a estratificação, enquanto o vento e a perda de energia térmica na superfície atuam desestabilizando a estratificação e aprofundando a camada de mistura (READ *et al.*, 2012). Read *et al.* (2012) e MacIntyre *et al.* (2010) observaram que a contribuição do processo convectivo no coeficiente de transferência de gases é significativo, especialmente em lagos pequenos (READ *et al.*, 2012). Eugester *et al.* (2003) também observaram a importância da convecção nos processos de transferência de gases. Os modelos da literatura (seção 8.3) não apresentam características para simular este comportamento. Conseqüentemente, este deve ser um foco adicional de novos modelos que contemplem os processos de transferências de gases.

A intensidade da turbulência próxima à superfície controla a taxa de transferência de gases na interface água-ar (READ *et al.*, 2012; ZAPPA *et al.*, 2007). A compreensão dos processos físicos que determinam a dinâmica da turbulência na camada de mistura superficial é fundamental para estimativas precisas dos fluxos de gases, como por exemplo, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O fluxo pode ser calculado pelo produto da taxa de transferência do gás ( $K_L$ ) e a diferença entre a concentração do gás na superfície da água e a concentração de equilíbrio com o ambiente (MACINTERY *et al.*, 2010).  $K_L$  apresenta forte dependência de  $\epsilon$  (taxa de dissipação de energia cinética turbulenta) e pode variar com vento, ondas, convecção e precipitação (ZAPPA *et al.*, 2007). Apesar destas variáveis, a maioria das estimativas de  $K_L$  é realizada com base apenas na velocidade do vento. Uma vez que a convecção é uma componente importante de  $K_L$  a dependência diurna e sazonal é ausente na maioria das estimativas de fluxo. Uma vez que a maioria dos lagos/reservatórios são pequenos, e muitas vezes protegidos da ação do vento, a componente convectiva da turbulência superficial deve ser considerada nos cálculos de  $K_L$ . A maioria dos modelos de transferência de gás é parametrizada pela velocidade do vento, conseqüentemente apresentando um padrão de comportamento temporal similar à dinâmica da velocidade de atrito  $u_*$ . Estes modelos podem ser mais apropriados para lagos grandes, nos quais a contribuição convectiva à turbulência é menor, mas para lagos menores nos quais a contribuição convectiva é significativa eles podem não reproduzir adequadamente a dinâmica temporal de  $K_L$  (READ *et al.*, 2012).

# CAPÍTULO 9

## CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

*“Temos que ter o cuidado para que um manual não vire um cristalizador de métodos.”*

*(Informação verbal)<sup>1</sup>*

*“Não devemos permitir que os métodos fossilizem. Devemos continuar a procurar métodos novos.”*

*(Informação verbal)<sup>2</sup>*

*“The climate is what you expect, the weather is what you get.”*

*Mark Twain<sup>3</sup>*

O desafio de estimar emissões de Gases de Efeito Estufa a partir de reservatórios de água doce e lagos tem um destaque relevante para a comunidade científica no sentido de produzir conhecimento com uma abordagem quantitativa justa para avaliação e proposição de alternativas para a mitigação de seus potenciais impactos.

As contribuições da literatura sugerem que as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> variam (i) entre reservatórios (em função das características da bacia de drenagem, morfologia, clima, etc.); (ii) dentro do reservatório (ao longo de gradientes longitudinais entre os afluentes e a barragem); e (iii) ao longo do tempo (com a idade do reservatório, sazonalidade, variações nictemerais e condições de operação) (IHA, 2010). Claramente, ênfase tem sido dada no sentido de garantir instrumentos para que as estimativas das emissões incorporem estas variabilidades. Pelo menos 85 reservatórios distribuídos pelo mundo foram estudados com foco nas emissões de GEE (BARROS et al., 2011), número pequeno comparado à quantidade de reservatórios – mais de 37.600 com altura superior a 15 m segundo ICOLD (2011). Destes estudos, a maioria foi realizada no Canadá, Brasil, EUA, Suíça, Suécia, Finlândia, China e Laos (MENDONÇA et al., 2012).

Apesar da reconhecida variabilidade temporal, muito esforço tem sido dispendido para se produzirem métodos consistentes e universais de avaliação a partir de medições sistemáticas em reservatórios. Um outro aspecto relevante, muito embora a percepção da variabilidade de fluxos em escala horária, é o fato de que poucas pesquisas realizam a conexão entre a variabilidade do fluxo na superfície e a dinâmica de curto prazo dos

---

<sup>1</sup> Frase de Paulo Cesar Colonna Rosman, proferida em reunião do projeto BALCAR no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - Cepel no Rio de Janeiro – RJ em dezembro de 2012.

<sup>2</sup> Frase de Bodan Matvienko, proferida em reunião do projeto BALCAR no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - Cepel no Rio de Janeiro – RJ em dezembro de 2012.

<sup>3</sup> <<http://quoteinvestigator.com/2012/06/24/climate-vs-weather/>>

parâmetros de qualidade da água relacionados ao potencial de emissões de GEE e sintetizados na tabela 9.1.

**Tabela 9.1 – Fatores temporais e espaciais que afetam as emissões de GEE em reservatórios.**

Escala ↓	Tipo Emissão →	Difusão		Ebulição
	Variação ↓	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
Temporal	Nictemeral	Fotossíntese e Fotooxidação	Oxidação por organismos metanotróficos	
	Variáveis meteorológicas	Vento, ondas, precipitação, pressão atmosférica e desestratificação que pode transportar água rica em CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> para superfície		
	Sazonal (ciclo hidrológico)	Tempo de residência, alterações entre estações úmidas e secas, desestratificação		
Espacial	Profundidade		Aumenta probabilidade de oxidação	Pressão hidrostática e relação com anoxia no sedimento
	Vegetação inundada e estoque de MO no solo	Disponibilidade de MO e nutrientes		
	Estratificação		OD afeta taxa de oxidação de CH <sub>4</sub>	
	Tempo de residência	Acúmulo de gases em regiões de alto tempo de residência		

Fonte: Adaptado de UNFCCC (2007).

Portanto, dentro do escopo desta pesquisa entende-se que a contribuição científica se constrói a partir de uma preocupação com variações de fluxos em escala temporal de curto prazo, a partir da interação entre variáveis termodinâmicas e meteorológicas condicionando dentro de uma compartimentação ar-água-sedimento mecanismos indutores de emissão de gases. O foco desta pesquisa é a proposição de um modelo unidimensional de balanço de carbono, representativo das complexas interações de suas formas orgânicas e inorgânicas típicas de um ecossistema.

A estratégia de produção de conhecimento se fundamentou em esforços para estabelecimento de um método de medição de CO<sub>2</sub> com câmara, associados ao entendimento da dinâmica vertical de qualidade da água, que permitiu compreensão de processos para a proposição do modelo matemático de estimativa de fluxos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

### Câmaras Flutuantes

As câmaras flutuantes representam um método direto de medição de fluxo amplamente utilizado em virtude de sua simplicidade e baixo custo operacional. A partir do estado-da-arte, foi desenvolvida uma câmara acoplada a um sensor de CO<sub>2</sub>, que possibilita a medição contínua e autônoma do gás em seu interior, permitindo análise em campo e melhor descrição da evolução temporal da concentração, ao contrário da tradicional coleta manual de aproximadamente 5 amostras de gás. A robustez da câmara desenvolvida nesta

pesquisa permite medição à deriva, com o intuito de reduzir sua influência sobre a dinâmica turbulenta da camada limite aquática.

Ainda com relação às câmaras flutuantes, estimou-se a influência das medições da mudança da concentração no interior da câmara com dependência da solubilidade do gás, do coeficiente de transferência que reflete o grau de turbulência na água, da razão de aspecto (área/volume) e do tempo de monitoramento.

Para as câmaras flutuantes, uma contribuição ainda não apresentada na literatura, definiu-se uma relação para o cálculo do erro das estimativas de fluxo com base em suas características geométricas, nas propriedades do gás de interesse, no tempo de medição, nas diferenças entre a turbulência na camada limite aquática interna e externa à câmara e na precisão dos sensores ou técnicas de análise de concentração dos gases. Tal análise destacou a importância e o efeito destas características, a importância da correção dos erros e a necessidade de definição de uma câmara com dimensões padronizadas, conforme destacado por Teodoru *et al.* (2012). Apesar do erro na estimativa, uma característica importante da câmara é a detecção correta do sinal do fluxo, ou seja, do sentido do fluxo.

#### Integração Térmica e Qualidade da Água

A referida variabilidade temporal, em especial a de curto prazo, está intimamente relacionada aos processos biológicos e de transporte turbulento. Em lagos e reservatórios, a estratificação térmica representa um processo importante, o qual define a dinâmica de transporte vertical. Para avaliar estes processos, foi desenvolvida uma plataforma flutuante de baixo custo para o monitoramento térmico em diferentes profundidades no Reservatório Vossoroca. A plataforma foi equipada com um painel solar e *data-logger*, que conferem autonomia e capacidade de monitoramento com resolução temporal de 15 minutos. Associado a isso, a estação meteorológica instalada confere informações com resolução temporal de 2 minutos. Os resultados demonstraram a estratificação que se desenvolve, em especial a partir do início da primavera, e a influência das forçantes meteorológicas nas misturas convectivas ocorridas na coluna de água.

As medições em campo, realizadas no Reservatório Vossoroca e no Reservatório Capivari, envolveram monitoramento nictemeral de parâmetros limnológicos ao longo da coluna de água e dos fluxos de CO<sub>2</sub> na superfície. Os métodos para estimativas de fluxos de gases na interface água-ar (câmaras flutuantes e equações paramétricas), exploradas nesta pesquisa, apresentaram inconsistências entre si, similares às observadas por Eugester *et al.* (2003) e Anderson *et al.* (1999), por exemplo. A definição inadequada do método utilizado ou a violação de suas restrições ou limitações pode conduzir a erros significativos nas estimativas dos fluxos.

Adicionalmente, os perfis de pH, DIC e, conseqüentemente, de CO<sub>2</sub>, apresentaram grande variação na região do hipolímnio. Todavia, convergem para um valor aproximadamente uniforme na camada de mistura superficial. Os demais parâmetros

monitorados, inclusive o fluxo na interface água-ar, não explicam o sentido e magnitude destas variações.

Estas variações potencialmente podem estar associadas à dinâmica de produtividade primária em regiões mais profundas, com a presença de material de característica lábil e atividade de fotomineralização.

#### Modelo BCR (Balanço de Carbono em Reservatórios)

O modelo BCR, desenvolvido nesta pesquisa, apresentou um tratamento diferenciado em relação às variáveis do carbono orgânico, inorgânico e metano e sua dinâmica com o OD, pH e alcalinidade, comparativamente aos modelos existentes na literatura. Uma característica adicional é a proposição de uma formulação para o sedimento, condição de contorno de fundo do modelo aquático, envolvendo produção e oxidação do CH<sub>4</sub> e um algoritmo de ebulição baseado nas pressões parciais de gases dissolvidos (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), além de separação de frações lábeis e refratárias, que permitem a descrição da dinâmica de longo prazo de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nas emissões.

As emissões de CO<sub>2</sub> na interface água-ar, obtidas por meio do modelo BCR, apresentaram as mesmas discrepâncias que as equações paramétricas com relação às medições com câmaras. Tal resultado é mais um indício de que as medições com câmaras devem ser revistas.

Com relação aos perfis dos escalares, os resultados do modelo apresentam consistência com os dados observados, apesar do esforço em produzir uma calibração de forma consistente e com minimização de erros.

O modelo de evolução térmica, ao qual o modelo BCR foi acoplado, e que define as condições de transporte apresentou, resultado satisfatório, com erro quadrático médio de 0,42°C em relação aos dados observados. No entanto, entende-se que a representação do transporte turbulento a partir da difusividade turbulenta, parametrizada em função da velocidade de atrito na superfície e do número de Richardson na coluna de água, pode ser aprimorada.

Adicionalmente, conforme Gunkel (2009), aos impactos ambientais devem ser medidos também os benefícios dos reservatórios, como produção de energia e controle de inundações. Fato este que está sendo desconsiderado nas publicações recentes e métodos de pesquisa, de forma que esta visão parcial dos impactos e benefícios acaba atribuindo um fardo adicional aos reservatórios na consideração de não-neutralidade nas emissões de GEE.

### **9.1 RECOMENDAÇÕES FUTURAS**

As contribuições desta pesquisa promoveram avanços científicos e originaram novos questionamentos que requerem estudos. Desta forma, recomendam-se atividades de pesquisa futuras a fim de elucidar estas questões:

### Câmaras Flutuantes

Com relação aos resultados do Capítulo 4, demonstra-se, analiticamente, a influência dos processos de turbulência nos erros conceituais da utilização de câmaras flutuantes para estimativa dos fluxos. Todavia, esta questão e a magnitude de sua interferência ainda são pouco exploradas na literatura. Considerando este aspecto, a utilização das câmaras requer estudo profundo para definição de uma projeto padrão e os efeitos de suas características geométricas na indução ou atenuação da turbulência. Uma vez também definida a relação entre a turbulência em seu interior e no ambiente externo, é possível corrigir os dados oriundos de sua utilização e usufruir das suas vantagens. Para tanto, são necessários estudos similares aos desenvolvidos por Vachon *et al.* (2010).

A definição de uma câmara padrão e as condições de medição que podem ser alteradas entre diferentes medidas, notadamente o tempo de monitoramento, podem constituir um estudo de minimização dos erros, considerando as equações propostas nesta pesquisa.

### Variabilidade Temporal

A análise nictemeral dos fluxos de CO<sub>2</sub> na interface água-ar e a variação dos perfis de DIC e CO<sub>2</sub>, apresentados no Capítulo 6, reforçam a importância destes efeitos nas estratégias de monitoramento e cálculo das emissões dos reservatórios. As variações marcantes, esperadas em escala sazonal ou devido a eventos extremos de característica meteorológica, foram também observadas em escala intra-dia sob condições normais (hidrológicas e meteorológicas). Adicionalmente, os processos de transporte, notadamente observados pelos perfis verticais de temperatura, apresentam forte influência e relação com os processos de emissão. O monitoramento contínuo destas variáveis é recomendado para pesquisas futuras.

### Modelagem Unidimensional

A melhoria na simulação da evolução térmica do reservatório por um modelo unidimensional vertical está condicionada aos processos tridimensionais não incorporados nas parametrizações da difusividade vertical. Trabalhos futuros devem incorporar os efeitos de ondas internas e entradas e saídas, os quais interferem na produção e dissipação de energia cinética turbulenta e, conseqüentemente, na difusividade turbulenta.

Algumas reações foram consideradas com cinéticas de primeira ordem. Em processos de oxidação, em especial sob baixas concentrações de oxigênio dissolvido, as reações não apresentam esta dinâmica. Desta forma, recomenda-se a transformação destas cinéticas em reações de saturação, do tipo de Monod.

A vantagem da simplificação exige cuidados com respeito à desconexão com relação ao ciclo de nutrientes importantes à cinética microbiológica, em especial nitrogênio

e fósforo. É necessário incorporar estas dinâmicas e sua interferência no ciclo do carbono entre suas distintas formas.

A interface da água com o sedimento apresentou ser a condição de maior importância no modelo. Portanto, recomenda-se medições mais completas nos sedimentos, as quais são fundamentais para melhorar a calibração do modelo. Adicionalmente, recomenda-se realizar uma análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo e definir os parâmetros mais importantes na modelagem.

## 9.2 RECOMENDAÇÕES DE NATUREZA METODOLÓGICA

A estratégia tradicional de monitoramento das emissões de GEE em reservatórios, e apresentada por IHA (2011) consiste: (i) na estimativa dos fluxos na interface água-ar através, por exemplo, por meio das câmaras flutuantes, (ii) medição das emissões ebullitivas pela coleta e análise do gás de funis, e (iii) estimativa da degaseificação a jusante do reservatório, pela passagem da água através de turbinas e outros dispositivos hidráulicos de descarga. Esta abordagem possui o foco na quantificação de todos os fluxos e foi explorada nesta pesquisa.

A maioria das estimativas apresentadas na literatura até o presente momento, foram realizadas conforme descrito, e representam o estado da arte no monitoramento das emissões de GEE em reservatórios e lagos. Contudo, as condições descritas apresentam a peculiaridade de fornecer uma informação instantânea dos fluxos. Adicionalmente, os desafios da variabilidade temporal e espacial dos parâmetros de qualidade da água, dos processos de transporte e transformação da matéria orgânica e, conseqüentemente, dos fluxos, geram incertezas nas estimativas do potencial de emissões de GEE em reservatórios, justamente pela dificuldade de considerar todas as variações.

Portanto, existe um paradoxo entre a estratégia de monitoramento e a interpretação e análise dos dados, uma vez que a referida variabilidade é contemplada apenas com poucas campanhas ao longo do ano e limitada distribuição espacial. Isso posto, as estimativas de fluxos médios e cálculos das emissões líquidas de GEE geram insegurança quanto a representatividade dos resultados.

Considerando as dificuldades inerentes na coleta de informações representativas que incorporem os efeitos das marcantes variabilidades temporais e espaciais das referidas grandezas, uma abordagem alternativa, considerando a variação da massa de carbono estocada no sistema (sedimento + massa líquida) pode ser adotada. Em outras palavras, a variação temporal do estoque de carbono no sedimento e na coluna d'água integra a variabilidade dos processos em transferências líquidas do carbono.

A equação 9.1 representa, o balanço do carbono no reservatório, considerando os aportes e saídas das espécies orgânicas e inorgânicas do carbono (TOC, DIC, CH<sub>4</sub>) no sistema. O sistema é formado pela massa de carbono no sedimento ( $C_{SED}$ ) e dissolvido ou particulado na coluna d'água.

$$\left. \frac{dM}{dt} \right|_{\text{SISTEMA}} = Q_E (TOC + DIC + CH_4) \Big|_E - Q_S (TOC + DIC + CH_4) \Big|_S + (F_{EB} + F_{DIF}) \times A \quad (9.1)$$

onde o subíndice 'E' representa as entradas e o subíndice 'S' representa as saídas,  $F_{EB}$  é o fluxo ebulitivo,  $F_{DIF}$  o fluxo difusivo e  $M$  é a massa do sistema.

A estratégia tradicional adotada de avaliação dos fluxos considera, portanto, estimar as variáveis do lado direito da igualdade da equação 9.1. A estimativa do transporte de carbono envolve, portanto, a medição das cargas de entrada e saída e o fluxo na interface água-ar, tanto ebulitivo quanto difusivo. Considerando a variabilidade temporal (ABRIL *et al.*, 2005; TEODORU *et al.*, 2012) e espacial (TEODORU *et al.*, 2011) dos fluxos, o desafio na estimativa correta destas variáveis demanda um grande esforço no monitoramento. Existem muitas incertezas oriundas desta dinâmica as quais são agravadas pela incerteza das técnicas de medição utilizadas.

Uma nova proposta de monitoramento vislumbra concentrar o problema na quantificação da variável massa ( $M$ ) total de carbono no sistema, definida no lado esquerdo da equação 9.1. A massa total de carbono no sistema é a soma da massa do sedimento e a massa do carbono inorgânico (DIC) e orgânico (TOC e  $CH_4$ ) na coluna de água. Esta abordagem alternativa possui como virtudes a necessidade de menor esforço de monitoramento, uma vez que a questão temporal pode ser analisada de acordo com a necessidade e objetivos do monitoramento. Em contrapartida, a distribuição espacial ainda requer boa resolução. Como consequência do monitoramento intervalos de tempo maiores, as variabilidades diurnas e sazonais são envolvidas na estimativa do fluxo líquido durante o período. Isto posto, sob a ótica do gestor de reservatórios, esta estratégia parece ser, em termos dos objetivos de avaliação das emissões de GEE e dos aspectos de custos e logística de monitoramento, a solução mais atraente. Adicionalmente, esta estratégia alternativa, objetiva estimativas líquidas das emissões de GEE durante um determinado período, enquanto a anteriormente citada oferece apenas uma informação instantânea. Destaca-se, portanto, que esta nova abordagem foca também no balanço do carbono no reservatório, evidenciando a variação do estado e não do fluxo.

A estimativa da massa de carbono no sistema é então dividida entre os compartimentos água e sedimento. Na água deve-se realizar a medição de perfis de concentração de TOC, DIC e  $CH_4$  em distintas regiões do reservatório e realizar a integração destas variáveis em toda massa líquida. No compartimento sedimento deve ser determinado o estoque total de carbono.

A Figura 9.1 ilustra as grandezas apresentadas na equação 9.1 com destaque para as espécies de carbono que apresentam fluxo de massa no sistema e que representam também o estado do sistema, em termos dos perfis de concentração de DOC, POC, DIC e  $CH_4$ .

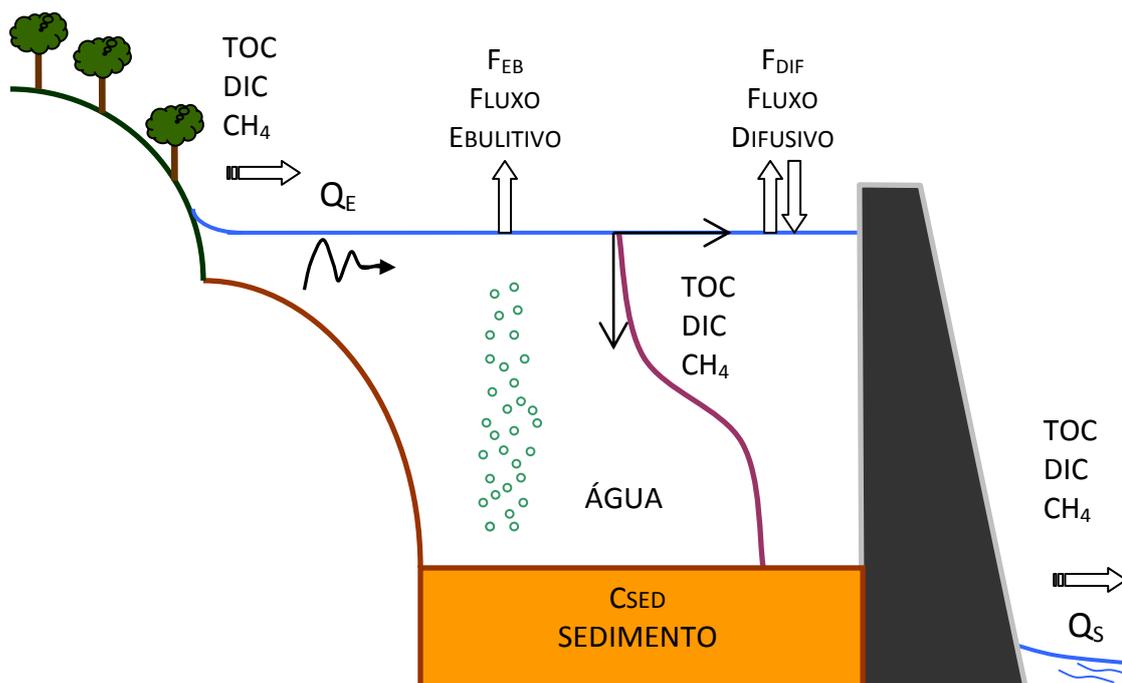


Figura 9.1 – Esquema de reservatório, fluxos de carbono e variáveis de estado do sistema.

Destaca-se o fato de que o sedimento deve ser incluído no volume de controle de análise. Caso não seja, isto é, se o sistema analisado consiste apenas da massa líquida, os fluxos de carbono na interface água-sedimento devem ser considerados, aumentando ainda mais a dificuldade da análise completa do sistema. Estes fluxos compreendem sedimentação, ressuspensão, difusão de substâncias dissolvidas e de gases. Desta forma, incluindo-se o sedimento no volume de controle, a medição dos fluxos na interface com o sedimento são desnecessários, uma vez que este efeito é contemplado na dinâmica de todo o sistema. A Figura 9.2 ilustra a comparação das superfícies de controle dos dois volumes de controle possíveis na análise de reservatórios.

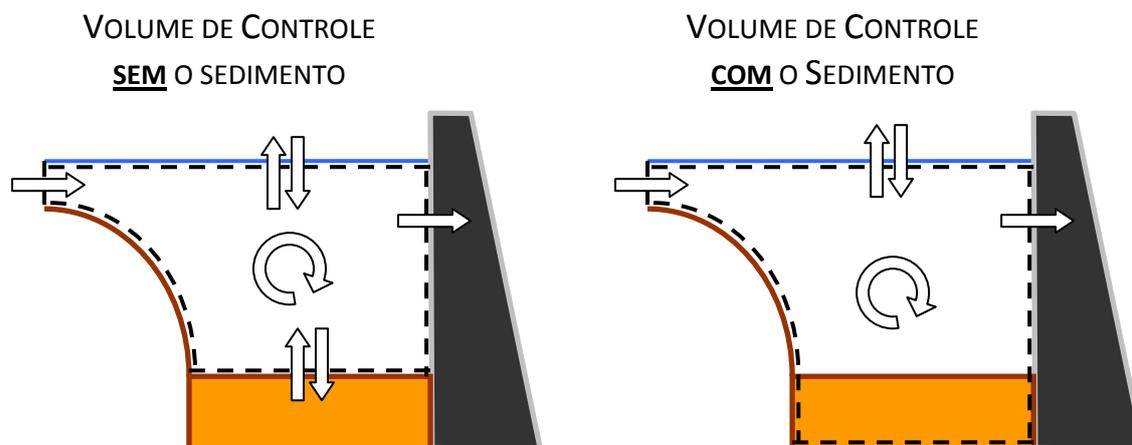
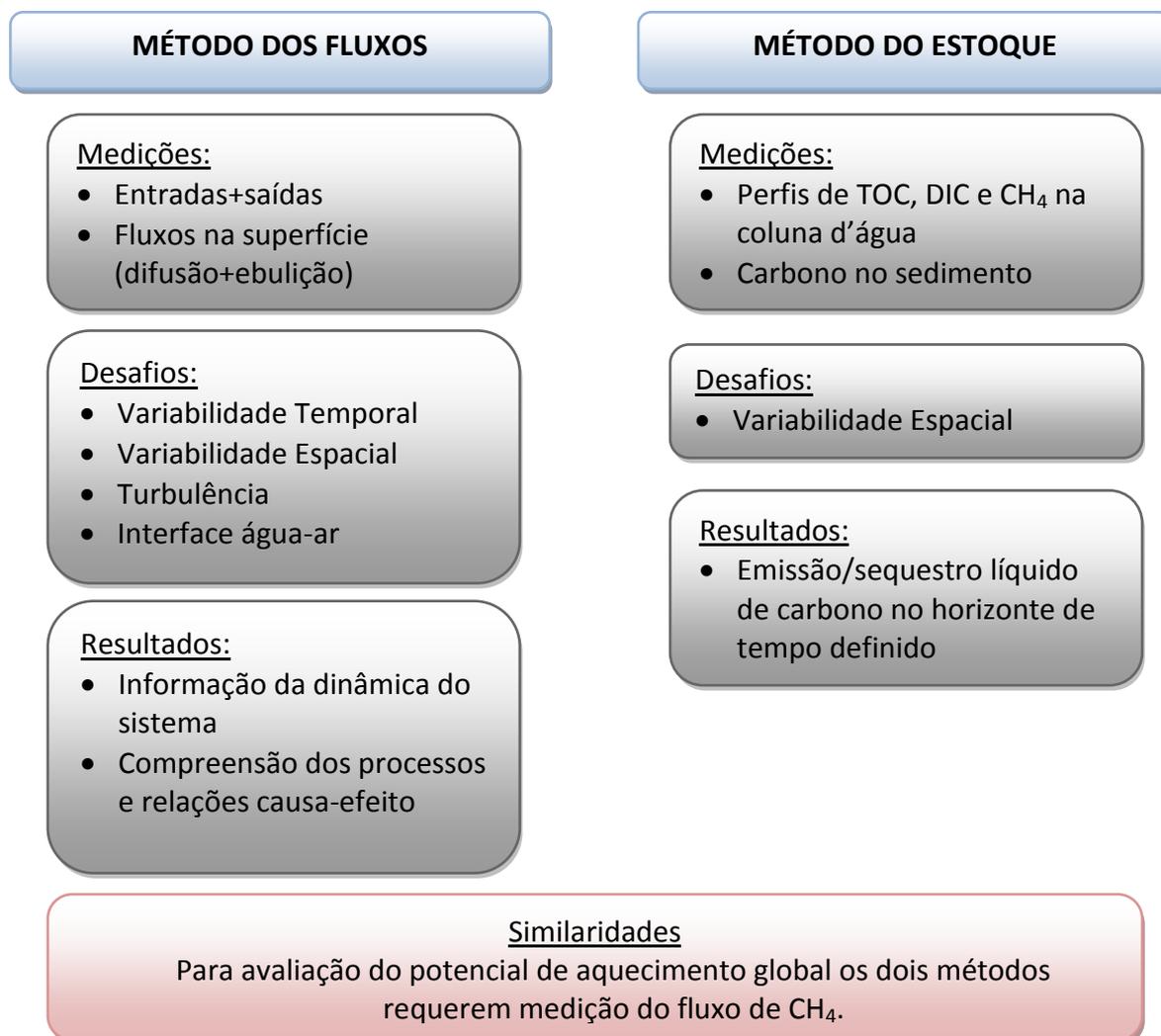


Figura 9.2 – Diferença entre medições necessárias considerando volumes de controle distintos.

A Figura 9.3 apresenta a comparação entre os métodos para avaliar o balanço de carbono e do potencial de efeito estufa das emissões de GEE em reservatórios. O

denominado método dos fluxos considera a estratégia convencional de medição dos fluxos enquanto o método do estoque consiste na estratégia de medição do conteúdo de carbono na água e no sedimento.



**Figura 9.3 – Comparação entre as estratégias de monitoramento do conteúdo de carbono em reservatórios.**

Alguns resultados da literatura encorajam a referida abordagem alternativa. Teodoru *et al.* (2013) observou taxas de sedimentação de POC médios de  $211 \pm 46 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  os quais são aproximadamente 2,7 vezes superiores ao fluxo observado em lagos. Isto é, os sistemas lênticos criados pelo homem apresentam sequestro de carbono diferente de ambientes naturais.

O carbono orgânico estocado nos sedimentos de 122 lagos boreais da região da Finlândia variaram entre 2,1 e 91  $\text{kgC m}^{-2}$ , apresentando espessuras de sedimento de 0,4 a 3,8 m (KORTELAINEN *et al.*, 2004). Estes valores de estoque de carbono no sedimento são comparáveis e muitas vezes superiores aos valores em biomas de florestas tropicais (equatoriais, sazonais, secas), florestas quentes de coníferas e florestas temperadas, variando entre 5,5 e 20  $\text{kgC m}^{-2}$  (GIBBS *et al.*, 2007). Kunz *et al.* (2011) também apresenta

comparações de medições de carbono orgânico no sedimento, cujos resultados sugerem aumento do conteúdo de carbono no sedimento do reservatório em comparação com medições antes da inundação e na calha do rio. Adicionalmente, Dean e Gorham (1998) sugerem valores de captura de carbono no sedimento de aproximadamente  $1100 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , valores que corroboram com estimativas anteriores de Mulholland e Elwood (1982).

Destacam-se estoques de carbono no solo e na vegetação menores ou da ordem de grandeza dos sedimento. Asner *et al.* (2010) obteve para a região da floresta amazônica valores máximos de  $12,5 \text{ kgC m}^{-2}$  de estoque de carbono no solo. Uma compilação de valores típicos de diversos biomas é apresentado por Blais *et al.* (2005) com valores entre 8,7 e  $16,4 \text{ kgC m}^{-2}$  entre solos de florestas boreais, temperadas e tropicais. O estoque de carbono acima do solo varia bastante entre os biomas, entre 0,8 e  $12,3 \text{ kgC m}^{-2}$  em florestas boreais, de 2,1 a  $17,7 \text{ kgC m}^{-2}$  em florestas temperadas e de 5,8 a  $31,9 \text{ kgC m}^{-2}$  em florestas tropicais (BLAIS *et al.*, 2005).

## REFERÊNCIAS

*“ A mais alta das torres começa no solo.”  
Provérbio Chinês*

ABE, D.S.; ADAMS, D.D.; SIDAGIS GALLI, C.V.; SIKAR, E.; TUNDISI, J.G. Sediment greenhouse gases (methane and carbon dioxide) in the Lobo-Broa Reservoir, São Paulo State, Brazil: Concentrations and diffuse emission fluxes for carbon budget considerations. *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, 10, 201-209. 2005.

ÅBERG, J.; BERGSTRÖM, A-K.; ALGESTEN, G.; SÖDERBACK, K.; JANSSON, M. A comparison of the carbon balances of a natural lake (L. Östräsket) and a hydroelectric reservoir (L. Skinmuddselet) in northern Sweden. *Water Research*, v.38, pp.531-538. 2004.

ABRIL, G.; GUÉRIN, F.; RICHARD, S.; DELMAS, R.; GALY-LACAUX, C.; GOSSE, P.; TREMBLAY, A.; VARFALVY, L.; SANTOS, M. A.; Matvienko, B. Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-years old tropical reservoir (Petit-Saut, French Guiana), *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB 4007, doi:10.1029/2005GB002457. 2005.

ABRIL G.; RICHARD, S.; GUÉRIN, F. In situ measurements of dissolved gases (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrador. *Science of the Total Environment*, v.354, pp.246-251. 2006.

ABTEW, W. Evaporation estimation for Lake Okeechobee in south Florida. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, ASCE, v.127, n.3, pp.140-146. 2001.

AFSHAR, A.; SHOJAEI, N.; SAGHARJOOGHIFARAHANI, M. Multiobjective calibration of reservoir water quality modeling using multiobjective particle swarm optimization (MOPSO). *Water Resources Management*, doi: 10.1007/s11269-013-0263-x, 2013

ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; SAAD, A. R.; ALVARENGA, M. C. Considerações acerca dos impactos ambientais decorrentes da implantação de reservatórios hidrelétricos com ênfase nos efeitos concorrentes dos aquíferos livres e suas consequências. *Geociência*, v.29, n.3, pp. 355-367. 2010.

ALDAMA, A. A.; HARLEMAN, D. R. F.; ADAMS, E. E. Hypolimnetic Mixing in a Weakly Stratified Lake. *Water Resources Research*, v.25(5), pp.1014-1024. 1989.

ALGESTEN, G.; SOBEK, S.; BERGSTRÖM, A. K.; JONSSON, A.; TRANVIK, L. J.; JANSSON, M. Contribution of Sediment Respiration to Summer CO<sub>2</sub> Emission from Low Productive Boreal and Subarctic Lakes. *Microbial Ecology* v.50, pp. 529-535. 2005.

ALI, S.; GHOSH, N. C.; SINGH, R. Evaluating best evaporation estimate model for water surface evaporation in semi-arid region, India. *Hydrological Processes*, v.22, pp.1093-1106. 2008.

ANDERSON, T. A.; PONDAVEN, P. Non-redfield carbon and nitrogen cycling in the Sargasso Sea: pelagic imbalances and export flux. *Deep-Sea Research I*, v.50, pp.573-597. 2003.

ANDERSON, D. E.; STRIEGL, R. G.; STANNARD, D. I.; MICHMERHUIZEN, C. M. Estimating lake-atmosphere CO<sub>2</sub> exchange. *Limnology and Oceanography*, v.44, n.4, pp.998-1001. 1999.

ANDERSSON, E.; SOBECK, S. Comparison of mass balance and ecosystem model approach when evaluating the carbon cycling in lake ecosystem. *Ambio*, v. 35, n. 8, pp.476-483. 2006.

ANEJA, V. P.; BLUNDEN, J.; CLAIBORN, C. S.; ROGERS, H. H. Dynamic Chamber System to Measure Gaseous Compounds Emissions and Atmospheric-Biospheric Interactions. pp. 97-109. Inc: BARNES, I.; RUDZINSKI, K. J. *Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes*. 469 pp. Ed. Springer. 2006.

ANTONOPOULOS, V. Z.; GIANNIOU, S. K. Simulation of water temperature and dissolved oxygen distribution in Lake Vegoritis, Greece. *Ecological Modelling*, v.160, pp.39-53. 2003.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th. ed. Washington, DC: APHA, 1998.

ARAH, J. R. M.; STEPHEN, K. D. A model of the processes leading to methane emission from peatland. *Atmospheric Environment*, v.32, n.19, pp.3257-3264. 1998.

ARHONDITIS, G. B.; BRETT; M. T. Eutrophication model for Lake Washington (USA) Part I. Model description and sensitivity analysis. *Ecological Modelling*, v.187, pp.140–178, 2005.

ASNER, G. P.; POWELL, G. V. N.; MASCARO, J.; KNAPP, D. E.; CLARK, J. K.; JACOBSON, J.; KENNEDY-DOWDOIN, T.; BALAJI, A.; PAEX-ACOSTA, G.; VICTORIA, E.; SECADA, L; VALQUI, M.; HUGHES, R. F. High-resolution forest carbon stocks and emissions in the Amazon. *PNAS*, v.107, n.38, pp.16738-16742, 2010.

AUFDENKAMPE, A. K.; MAYORGA, E.; RAYMOND, P. A.; MELACK, J. M.; DONEY, S. C.; ALIN, S. R.; AALTO, R. E.; YOO, K. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Frontiers in Ecology and the Environment*, v.9, pp.53–60. 2011.

AVNIMELECH, Y.; RITVO, G.; MEIJER, L. E.; KOCHBA, M. *Aquacultural Engineering*, v.25, pp.25-33. 2001.

BABAJIMOPOULOS, C.; PAPADOPOULOS, F. Mathematical Prediction of Thermal Stratification of Lake Ostrovo (Vegoritis), Greece. *Water Resources Research*. v.22(11), pp.1590-1596. 1986.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, 2 ed., 2002, 622 pp.

BAKLOUTI, M.; FAURE, V.; PAWLOWSKI, L.; Sciandra, A. Investigation and sensitivity analysis of a mechanistic phytoplankton model implemented in a new modular numerical tool (Eco3M) dedicated to biogeochemical modelling. *Progress in Oceanography*, v.71, pp.34–58. 2006.

BAKLOUTI, M.; DIAZ, F.; PINAZO, C.; FAURE, V.; QUEGUINER, B. Investigation of mechanistic formulations depicting phytoplankton dynamics for models of marine pelagic ecosystems and description of a new model. *Progress in Oceanography*, v.71, pp.1–33, 2006b.

BAMBACE, L.A.W.; RAMOS, F.M.; LIMA, I.B.T.; ROSA, R.R. Mitigation and recovery of methane emissions from tropical hydroelectric dams. *Energy*, 32: 1038-1046. 2007.

BARBOSA, L. G.; BARBOSA, P. M. M. Vertical distribution of phytoplankton functional groups in a tropical shallow lake: driving forces on a diel scale. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.23, n.1, pp.63-73. 2011.

BARROS, N.; COLE, J. J.; TRANVIK, L. J.; PRAIRIE, Y. T.; BASTVIKEN, D.; HUSZAR, V. L. M.; del GIORGIO, P.; ROLAND, F. Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude. *Nature Geoscience*, v.4, pp.593-596, 2011.

BARTLETT, K. B.; CRILL, P. M.; SEBACHER, D. I.; HARRISS, R. C.; WILSON, J. O.; MELACK, J. M. Methane Flux from the Central Amazonian Floodplain. *Journal of Geophysical Research* 93:D2 1571-1582 pp. 1988.

BARRETTE, N.; LAPRISE, R. Numerical modeling tool for studying CO<sub>2</sub> emissions from hydroelectric reservoirs. *Global Biogeochemical Cycles*, v.16, n;4, pp.75.1-75.11. 2002.

BARRETE, N.; LAPRISE, R. A One-Dimensional Model for Simulating the Vertical Transport of Dissolved CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Hydroelectric Reservoirs. pp. 575-635. In A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm, M. Garneaus [eds]. *Greenhouse gas emissions – fluxes and processes: Hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer. 2005.

BASTVIKEN, D.; EKLERTSSON, K; TRANVIK, L. Measurement of methane oxidation in lakes: a comparison of methods. *Environmental Science and Technology*, v.36, pp.3354-3361. 2002.

BASTVIKEN, D.; PERSSON, L.; ODHAM, G.; TRANVIK, L. Degradation of dissolved organic matter in oxic and anoxic lake water. *Limnology and Oceanography*. 49(1): 109-116. 2004a.

BASTVIKEN, D.; COLE, J.; PACE, M.; TRANVIK, L. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*. v.18 GB4009. pp. 1-12. 2004b.

BASTVIKEN, D.; TRANVIK, L. J.; DOWNING, J. A.; CRILL, P. M.; ENRICH-PRAST, A. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, v.331, n.6013, p.50. 2011.

BEDFORD, K. W.; BABAJIMOPOULOS, C. Vertical Diffusivities in areally averaged models. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*. v.103(E1), pp.113-125. 1977.

BELANGER, T. V.; KORZUN, E. A. Critique of floating-dome technique for estimating reaeration rates. *Journal of Environmental Engineering*, v.117, n.1, pp. 144-150, 1991.

BELL, V. A.; GEORGE, D. G.; MOORE, R. J.; PARKER, J. Using a 1-D mixing model to simulate the vertical flux of heat and oxygen in a lake subject to episodic mixing. *Ecological Modelling*, v.190, pp.41–54, 2006.

BELOLIPETSKY, P. V.; BELOLIPETSKII, V. M.; GENOVA, S. N.; MOOIJ, W. M. Numerical Modeling of vertical stratification of Lake Shira in Summer. *Aquatic Ecology*, v.44, pp.561-570. 2010.

BERNARDO, J. W. Y. ; FERNANDES, C. V. S. ; MANNICH, M. ; BLENINGER, T. ; SBRISSIA, R. C. . Aplicabilidade dos métodos de subespaços e dos erros de predição na parametrização de um modelo de emissão de gases de efeito estufa em reservatórios. In: XIX Congresso Brasileiro

de Recursos Hídricos, 2011, Maceió. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Recursos Hídricos, 2011.

BIANCHINI, I. Jr.; CUNHA-SANTINO, M. B. The Decomposition of Drowned Biomass During Filling of Reservoirs. In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. Global Warming and Hydroelectric Reservoirs. Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed level. Rio de Janeiro, August, 2005.

BILLETT, M. F.; MOORE, T. R. Supersaturation and evasion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in surface waters at Mer Bleue peatland, Canada. *Hydrological Processes*, v.22, pp.2044-2054. 2008.

BIRGE, E. A.; JUDAY, C. Particulate and dissolved organic matter in inland lake. *Ecological Monographs*. v. 4, pp.440-474. 1934. Disponível em: < <http://www.jstor.org/stable/pdfplus/1961650.pdf?acceptTC=true>>. Acesso em: 11/05/2011.

BLAIS, A. M.; LORRAIN, S.; PLOURDE, Y.; VARFALVY, L. Organic Carbon Densities of Soils and Vegetation of Tropical, Temperate and Boreal Forest. In A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm, M. Garneaus [eds]. *Greenhouse gas emissions – fluxes and processes: Hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer, 2005.

BLENINGER, T.; FROEHLER, S.; MANNICH, M.; FERNANDES, C. V. S.; FUCHS, S.; MORCK, T.; KNAPIK, H. G. Preliminary field measurements in a subtropical reservoir to determine greenhouse gas emissions. *Eos Trans. AGU*, 91(26), Meeting of Americas Suppl. 2010.

BLUM, C. T.; POSONSKI, M.; HOFFMANN, P. M.; BORGIO, M. Espécies vegetais invasoras em comunidades florestais nativas nas margens da Represa do Vossoroca, APA de Guaratuba, Paraná, Brasil. In: I Simpósio Brasileiro sobre Espécies Exóticas Invasoras, Brasília, Brasil. 2005.

BOWIE, G. L.; MILLS, W. B.; PORCELLA, D. B.; CAMPBELL, C. L.; PAGENKOPF, J. R.; RUPP, G. L.; JOHNSON, K. M.; CHAN, P. W. H.; GHERINI, S. A. Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling. 2ª ed. Athens: United States Environmental Protection Agency, 1985.

BRAGA, A. S.; BRAGA, S. M.; FERNANDES, C. V. S. Procedimentos para Calibração de Estação Meteorológica Automática. In: 18 EVINCI UFPR, 2010, Curitiba. Evento de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Curitiba: UFPR, 2010. v. 1. pp. 241-241.

BRAGA, A. S. Manual de operação e montagem das estações meteorológicas do projeto Climasil. pp.22. Universidade Federal do Paraná. 2011. (não publicado).

BOEHRER, B.; SCHULTZE, M. Stratification of Lakes. *Reviews of Geophysics*, v.46, RG2005. 2008.

BONNET, M. P.; POULIN, M.; DEVAUX, J. Numerical modeling of thermal stratification in a lake reservoir. *Methodology and case study. Aquatic Sciences*, v.62, pp.105–124. 2000.

BONNET, M. M. P.; POULIN, M. DyLEM-1D: a 1D physical and biochemical model for planktonic succession, nutrients and dissolved oxygen cycling Application to a hyper-eutrophic reservoir. *Ecological Modelling*, v.180, pp.317–344. 2004.

BRIMBLECOMBE, P. *Air Composition & Chemistry*. 2 ed. Cambridge University Press, 1996, 253 pp. Cambridge.

BRUCE, L. C.; HAMILTON, D.; IMBERGER, J.; GAL, G.; GOPHEN, M.; ZOHARY, T.; HAMBRIGHT, K. D. A numerical simulation of the role of zooplankton in C, N and P cycling in Lake Kinneret, Israel. *Ecological Modelling*, v.193, pp.412–436. 2006.

CANCELLI, D. M. Um Modelo para a Evolução Térmica de Lagos Profundos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 214p. Curitiba. 2006

CARROLL, J. J.; SLUPSKY, J. D.; MATHER, A. E. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 20, n. 6, 1991.

CASPER, P.; MABERLY, S.C.; HALL, G.H.; FINLAY, P.J. Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere, *Biogeochemistry*, v.49, pp.1-19. 2000.

CHANTON, J.P.; MARTENS, C.S.; KELLEY, C.A. Gas transport from methane-saturated tidal freshwater and wetland sediments. *Limnology and Oceanography*, v.34, pp.807–819. 1989.

CHANUDET, V.; DESCLOUX, S.; HARBY, A.; SUNDT, H.; HANSEN, B. H.; BRAKSTAD, O.; SERÇA, D.; GUERIN, F. Gross CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from the Nam Ngum and Nam Leuk sub-tropical reservoirs in Lao PDR. *Science of the Total Environment*, v.409, pp.5382-5391. 2011.

CHAO, X.; JIAA, Y.; SHIELDS Jr.; F. D.; WANG, S. S. Y.; COOPER, C. M. Numerical modeling of water quality and sediment related processes. *Ecological Modelling*, v.201, pp.385–397. 2007.

CHAPRA, S. C.; DOBSON, H. F. H. Quantification of the lake trophic typologies of Naumann (Surface Quality) and Thienemann (Oxygen) with special reference to the Great Lakes. *Journal of Great Lakes Research*, v.7(2), pp.182-193. 1981.

CHEN, T. C.; MILLERO, F. J. The use and misuse of pure water PVT properties for lake water. *Nature*, v.266, pp.707-708. 1977.

CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J. A.; BOOKSH, K. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra of Dissolved Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, v.37, pp.5701-5710. 2003.

CHILINGAR, G. V.; SOROKHTIN, O. G.; KHILYUK, L.; GORFUNKEL, M. V. Greenhouse gases and greenhouse effect. *Environmental Geology*, v. 58, pp.1207-1213, 2009.

CHOI, K.; KIM, B.; LEE, U. H. Characteristics of Dissolved Organic Carbon in Three Layers of a Deep Reservoir, Lake Soyang, Korea. *International Review of Hydrobiology*, v.1, pp.63-76. 2001.

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, v.51, pp.325-346. 1996.

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

COLEMAN, H. W.; STEELE, W. G. Experimentation and uncertainty analysis for engineers. 2a ed. John Wiley & sons. New York. 1998.

CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Relator: Marina Silva. Diário Oficial da União, Brasília, 18 de março de 2005.

CRAWFORD, T. D.; DUCHON, C. E. An Improved Parameterization for Estimating Effective Atmospheric Emissivity for Use in Calculating Daytime Downwelling Longwave Radiation. *Journal of Applied Meteorology*, v.38, pp. 474-480. 1999.

CRILL, P. M.; BARTLETT, K. B.; WILSON, J. O.; SEBACHER, D. I.; MELACK, J. M.; MACINTYRE, S.; LESACK, L. MORRIL, L. S. Tropospheric Methane from an Amazonian Floodplain Lake. *Journal of Geophysical Research*, v.93:D2, pp.1564-1570, 1988.

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

CULLENWARD, D.; VICTOR, D.G. The Dam Debate and its Discontents: An Editorial Comment. *Climatic Change*, v.75, pp.81–86, 2006.

DAKE, J. M. K.; HALERMAN, D. R. F. Thermal Stratification in Lakes: Analytical and Laboratory Studies. *Water Resources Research*, v.5(2). pp.484-495. 1969.

DALY, K. L.; WALLACE, D. W. R.; SMITH JR.; W. O.; SKOOG, A.; LARA, R.; GOSSELIN, M.; FALCK, E.; YAGER, P. L. Non-Redfield carbon and nitrogen cycling in the Arctic: Effects of ecosystem structure and dynamics. *Journal of Geophysical Research*, v.104, n.C2, pp.3185-3199. 1999.

DARWISH, M. Process-Based Aerodynamic Roughness Model for Evaporation Predictions from Free Water Surfaces. Tese de Doutorado. Texas Tech University. 209p. 1998.

DEAN, W. E.; GORHAM, E. Magnitude and Significance of Carbon Burial in Lakes, Reservoirs, and Peatlands. *Geology*, v.26(6), pp. 535-538, 1998.

DELSONTRO, T.; MCGINNIS, D. F.; SOBEK, S.; OSTROVSKY, I.; WEHRLI, B. Extreme Methane Emissions from a Swiss Hydropower Reservoir: Contribution from Bubbling Sediments. *Environmental Science & Technology*, v.44(7), pp. 2419-2425, 2010.

DEMARTY, M.; BASTIEN, J.; TREMBLAY, A. Carbon dioxide and methane annual emissions from two boreal reservoirs and nearby lakes in Quebec, Canada. *Biogeosciences Discussions*, v.6, pp.2939-2963, 2009.

DEMARTY, M.; BASTIEN, J. GHG emissions from hydroelectric reservoirs in tropical and equatorial regions: Review of 20 years of CH<sub>4</sub> emission measurements. *Energy Police*, v.39, pp.4197-4206. 2011.

DEVOL, A.H.; RICHEY, J.E.; FORSBERG, B.R.; MARTINELLI, L.A. Seasonal dynamics in methane emissions from the Amazon River floodplain to the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, v.95: pp.16,417-16,426. 1990.

DITORO, D. M. Sediment flux modeling. John Wiley & Sons, Inc. New York. 2001.

DUARTE, H. F. Ajuste da radiação líquida em um modelo de transferência solo-vegetação-atmosfera. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Paraná. pp.51. 2004.

DUCHEMIN, E.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; CHAMBERLAND, A. Production of the greenhouse gases CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochemical Cycles*, v.9, n.4, pp.529-540. 1995.

DUCHEMIN, É.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; SOUMIS, N. First assessment of methane and carbon dioxide emissions from shallow and deep zones of boreal reservoirs upon ice brake. *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, v.11 (1), pp. 9–19. 2006.

DUCHEMIN, V. E.; LUCOTTE, M.; CANUEL R. Comparison of Static Chamber and Thin Boundary Layer Equation Methods for Measuring Greenhouse Gas Emissions from Large Water Bodies. *Environmental Science Technology*, v.33, pp.350-357. 1999.

DUIN E. H. S. V.; LIJKLEMA, L, Modelling Photosynthesis and Oxygen in a Shallow Hypertrophic Lake. *Ecological Modelling*, v.45, pp. 243-260. 1989.

DUMESTRE, J.-F.; GUÉZENNEC, J.; GALY-LACAUX, C.; DELMAS, R.; RICHARD, S.; LABROUE, L. Influence of light intensity on methanotrophic bacterial activity in Petit-Saut reservoir, French Guiana, *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, pp.534-539. 1999.

EDINGER, J. H. DUTTWEILER, D. W.; GEYER, J. C. The Response of Water Temperatures to Meteorological Conditions. *Water Resources Research*. v.4(5). pp. 1137-1143. 1968.

ELLER, G.; KÄNEL, L. KRUGER, M. Cooccurrence of Aerobic and Anaerobic Methane Oxidation in the Water Column of Lake Plußsee. *Applied and Environmental Microbiology*, v.71, pp.8925–8928. 2005.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2012: Ano base 2011. Rio de Janeiro. 282p. 2012.

ERVIM, L.; FAVERO, L. O. B. Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência. Rio de Janeiro. LTC, 465 pp. 2009.

ESTEVEZ, F. A. Fundamentos de Limnologia. Interciência. 2ª ed. pp. 662. Rio de Janeiro. 1998

ESTRADA, V.; PARODI, E. R.; DIAZ, M. S. Determination of biogeochemical parameters in eutrophication models with simultaneous dynamic optimization approaches. *Computers and Chemical Engineering*, v.33, pp.1760–1769, 2009.

EUGSTER, W.; KLING, G.; JONAS, T.; McFADDEN, J. P.; WUEST, A.; MACINTYRE, S.; CHAPIN III, F. S. CO<sub>2</sub> exchange between air and water in an Arctic Alaskan and midlatitude Swiss lake: Importance of convective mixing. *Journal of Geophysical Research*, v.108(D12), pp.4362. 2003.

FANG, X.; STEFAN, H. G. Interaction between Oxygen Transfer Mechanisms in Lake Models. *Journal of Environmental Engineering*, v.121, n.6, pp.447-454. 1995.

FARRER, C. (2007). Hydroelectric Reservoirs – the Carbon Dioxide and Methane Emissions of a “Carbon Free” Energy Source. Term Paper in Biogeochemistry and Pollutant Dynamics. Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich.

FAVORETO, R. Z.; PERREIRA FILHO, D. L. B.; BURMASTER, C. L.; HILU, A.; SILVA, S. B.; MINE, M. R. M. Modelagem de eventos de vazão máxima natural no reservatório de Vossoroca utilizado o modelo IPH II. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Curitiba Anais... Curitiba, 2003.

FEARNSIDE, P. M. Hydroelectric dams in the Brazilian Amazon as sources of ‘greenhouse’ gases. *Environmental Conservation*, v. 22, p. 7–19, 1995.

FEARNSIDE, P. M. Greenhouse-gas emissions from Amazonian hydroelectric reservoirs: the example of Brazil's Tucuruí Dam as compared to fossil fuel alternatives. *Environmental Conservation*, v. 24, p. 64–75, 1997.

FEARNSIDE, P. M. Greenhouse gas emissions from a hydroelectric reservoir (Brazil's Tucuruí dam) and the energy policy implications. *Water, Air and Soil Pollution*, v.133, pp.69-96. 2002.

FEARNSIDE, P. M. Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Dams: Controversies Provide a Springboard for Rethinking a Supposedly "Clean" Energy Source: An Editorial Comment. *Climatic Change*, v.66, pp.1–8, 2004.

FEARNSIDE, P. Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Dams: Reply to Rosa *et al.* *Climatic Change*, v.75, pp.103-109, 2006.

FEDALTO, G. Comunicação Pessoal. 2012.

FERNANDES, C. V. S. Comunicação Pessoal. 2010.

FERNANDEZ, R. L.; IRIAT, M. R.; BUSTAMANTE, A. Uso de Indicadores Físicos en la Caracterización Hidrodinámica de Embalses de la Región Central Argentina. In: XXIV Congreso Latinoamericano de Hidráulica, Punta del Este, Uruguay, Noviembre, 2010.

FISCHER, H. B.; LIST, E. J.; KOH, R. C. Y.; IMBERGER, J.; BROOKES, N. H. *Mixing in Inland and Coastal Waters*. Academic Press Inc, San Diego. 1979.

FOFONOFF, N. P.; MILLARD JR, R.C. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. UNESCO technical paper in marine science 44, UNESCO, 1983.

FRANKIGNOULLE, M.; BOURGE, I.; WOLLAST, R. Atmospheric CO<sub>2</sub> fluxes in a highly polluted estuary (The Scheldt), *Limnology and Oceanography*, v.41, n. 2, pp.365-369. 1996.

FRANKIGNOULLE, M.; BIONDO, R.; THÉATE, J.-M.; BORGES, A. V. Carbon Dioxide Daily Variations and Atmospheric Fluxes Over the Open Water of the Great Bahama bank and Norman's Pond Using a Novel Autonomous Measuring System. *Caribbean Journal of Science*, v.39, n.3, pp.257-264. 2003.

FRIEDL, G.; WUEST, A. Disrupting biogeochemical cycles – Consequences of damming. *Aquatic Science*, v.64, pp.55-65. 2002.

- FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.35, pp. 201-216, 1998.
- FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigui na região metropolitana de Curitiba. *Química Nova*, vol.31, n. 8, p. 2020-2026, 2009.
- GAL, G.; ZOHARY, T.; ANTENUCCI, J.; ANIS, A.; ROSENBERG, T. Simulating the thermal dynamics of Lake Kinneret. *Ecological Modelling*, v.162, pp.69–86, 2003.
- GAL, G.; HIPSEY, M. R.; PARPAROV, A.; WAGNER, U.; MAKLER, V.; ZOHARYA, T. Implementation of ecological modeling as an effective management and investigation tool: Lake Kinneret as a case study. *Ecological Modelling*, v.220, pp.1697–1718, 2009.
- GANGON, L.; CHAMBERLAND, A. Emissions from hydroelectric reservoirs and comparison of hydroelectricity, natural-gas and oil. *Ambio*, v. 22(8), pp.568–569, 1993.
- GIANNIOU, S. K.; ANTONOPOULOS, V. Z. Evaporation and energy budget in Lake Vegoritis, Greece. *Journal of Hydrology*, n.345, pp.212-223. 2007.
- GIBBS, H. K.; BROWN, S.; NILES, J. O.; FOLEY, J. A. Monitoring and estimating tropical forest carbon stocks: making REDD a reality. *Environmental Research Letters*, v.2, 2007.
- GILES, J. Methane quashes green credentials of hydropower. *Nature*, v.444, pp.524-525. 2006.
- GOLDENFUM, J. A. Challenges and solutions for assessing the impact of freshwater reservoirs on natural GHG emissions. *Ecohydrology & Hydrobiology*, v.12, pp.115-122. 2012.
- GOODALL, D. W. Building and testing ecosystem models. In: JEFFERS, J. N. J. (Editor), *Mathematical Models in Ecology*, Blackwell, Oxford, pp.173-194. 1978.
- GOUDSMIT, G. -H.; BURCHARD, H.; PEETERS, F.; WUEST, A. Application of k- $\epsilon$  turbulence models to enclosed basins: The role of internal seiches. *Journal of Geophysical Research*, v.107, n.C12, 3230. 2002.
- GRUBER, N.; WEHRLI, B.; WUEST, A. The role of biogeochemical cycling for the formation and preservation of varved sediments in Soppensee (Switzerland). *Journal of Paleolimnology*, v.24, n.3, pp.277-291. 2000.

GUÉRIN, F.; ABRIL, G.; RICHARD, S.; BURBAN, B.; REYNOUARD, C.; SEYLER, P.; DELMAS, R. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers. *Geophysical Research Letter*, v.33, L21407. 2006.

GUÉRIN, F.; ABRIL, G.; SERÇA, D.; DELON, C.; RICHARD, S.; DELMAS, R.; TREMBLAY, A.; VARFALVY, L. Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in a tropical reservoir and its river downstream. *Journal of Marine Systems*, v.66, pp.161–172. 2007.

GUNKEL, G. Hydropower – A Green Energy? Tropical Reservoirs and Greenhouse Gas Emissions. *Clean*, v.37, n.9, pp.726-734. 2009.

HAMILTON, D. P.; SCHLADOW, S. G. Prediction of Water Quality in Lakes and Reservoirs. Part I – Model Description. *Ecological Modelling*, v.96, pp.91-110, 1997.

HANSON, P. C.; POLLARD, A. J.; BADE, D. L.; PREDICK, K.; CARPENTER, S. R.; FOLEY, J. A. A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes. *Global Change Biology*, v.10, pp.1285-1298. 2004.

HARTMANN, J. Determination of gas Exchange velocities based on measurements of air-sea CO<sub>2</sub> partial pressure gradients and direct chamber fluxes in the Duplin river, Sapelo Island, GA. Dissertação (Mestrado) — University of Georgia, USA, 2003. Disponível em: <<http://ugakr-maint.libs.uga.edu/handle/123456789/5235>>. Acesso em: 05/02/2013.

HARBECK, G. E. JR. A Practical Field Technique For Measuring Reservoir Evaporation Utilizing Mass-Transfer Theory. Geological Survey Professional Paper 272-E. US Government Printing Office, Washington, pp.101-105. 1962.

HASS, J.; MINE, M. R. M. Previsão de Vazões de Cheia na Bacia Incremental entre Foz do Areia e Segredo. In: XIV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. ABRH. Aracaju, 2001.

HENDERSON-SELLERS, B. Development and application of “U.S.E.D”: a hydroclimate lake stratification model. *Ecological Modelling*. v.21, pp. 233-246. 1984.

HENDERSON-SELLERS, B. New Formulation of eddy diffusion thermocline models. *Applied Mathematical Modelling*, v.9, pp.441-446. 1985.

HENDERSON-SELLERS, B. Calculating the Surface Energy Balance for Lake and Reservoir Modeling: A Review. *Reviews of Geophysics*, v.24(3), pp.625-649. 1986.

HERTKORN, N.; CLAUS, H.; SCHMITT – KOPPLIN, P. H.; PERDUE, E. M.; FILIP, Z. Utilization and transformation of the humic substances by autochthonous microorganisms. *Environmental Science Technology*. v.36, n.20, pp.4334-4345. 2002.

HILGERT, S. Comunicação Pessoal. 2012.

HILLAIRE-MARCEL, D. C. Foreword. In A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm, M. Garneaus [eds]. *Greenhouse gas emissions – fluxes and processes: Hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer. 2005.

HILLMER, I.; von REENEN, P.; IMBERGER, J.; ZOHARY, T. Phytoplankton patchiness and their role in the modelled productivity of a large, seasonally stratified lake. *Ecological Modelling*, v.218, pp.49-59. 2008.

HIPSEY, M. R.; ANTENUCCI, J. P.; HAMILTON, D. Computational Aquatic Ecosystem Dynamics Model: CAEDYM v3: 3.2 Science Manual. pp.112. 2013. Disponível em: <<http://www.cwr.uwa.edu.au/software1/CWRDownloads/modelDocs/>>, acesso em 15/03/2013.

HOFMANN, A. F.; MEYSMAN, F. J. R.; SOETAERT, K.; MIDDELBURG, J. J. A step-by-step procedure for pH model construction in aquatic systems. *Biogeosciences*, v.5, pp.227-251. 2008.

HOFMANN, A. F.; MIDDELBURG, J. J.; SOETAERT, K.; WOLF-GLADROW, D. A.; MEYSMAN, F. J. R. Proton cycling, buffering, and reaction stoichiometry in natural water. *Marine Chemistry*, v.121, pp.246-255. 2010.

HONDZO, M.; STEFAN, H. G. Three Case Studies of Lake Temperature and Stratification Response to Warmer Climate. *Water Resources Research*, v.27(8), pp.1837-1846. 1991.

HONDZO, M.; STEFAN, H. G. Lake Water Temperature Simulation Model. *Journal of Hydraulic Engineering*, v.119, n.11, pp.1251-1273, 1993.

HORNUNG, R. Numerical Modelling of Stratification in Lake Constance with the 1-D hydrodynamic model DYRESM. Master Thesis in Water Resources Engineering and Management. Universität Stuttgart. pp.101. 2002.

HOSTETLER, S. W.; BARTLEIN, P. J. Simulation of Lake Evaporation With Application to Modeling Lake Level Variations of Harney-Malheur Lake, Oregon. *Water Resources Research*, v.26(10), pp.2603-2612. 1990.

HOUGHTON, J. T. *Global Warming: The Complete Briefing*. 2 ed. Cambridge University Press, 1997. 251 pp. Cambridge.

HU, W.; JØRGENSEN, S. E.; ZHANG, F. A vertical-compressed three-dimensional ecological model in Lake Taihu, China. *Ecological Modelling*, v.190, pp.367-398. 2006.

HUBER, W. C.; HARLEMAN, D. R. F.; RYAN, P. J. Temperature Prediction in Stratified Reservoirs. *Journal of Hydraulics Division*. v.98(4), pp. 645-666. 1972.

HUTTUNEM, J. T.; MARTIKAINEN P. J. Long-term net methane release from finnish hydro reservoirs. In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. *Global Warming and Hydroelectric Reservoirs. Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed level*. Rio de Janeiro, August, 2005.

ICOLD (International Commission on Large Dams) [homepage da internet]. Paris (França). [acesso em 12 de Setembro de 2011]. Disponível em: <http://www.icold-cigb.net>.

IHA (International Hydropower Association). *Assessment of the GHG Status of Freshwater Reservoirs*. 2008.

IHA (International Hydropower Association). *Measurement Specification Guidance for Evaluating the GHG Status of Man-Made of Freshwater Reservoirs*. 2009.

IHA (International Hydropower Association). *GHG Measurement Guidelines for Freshwater Reservoirs*. 2010.

IHA (International Hydropower Association). *Risk Assessment Tool (Beta Version) USER MANUAL*. 2012.

INGVARSSON, M. *Quantifying CO<sub>2</sub> evasion from a headwater stream-A multidimensional study*. Dissertação (Mestrado) – Swedish University of Agricultural Sciences, Suécia. 2008.

IMBERGER, J. Thermal characteristics of standing waters: an illustration of dynamic processes. *Hydrobiologia*, v.125, n.1, pp.7-29. 1985.

IMBERGER, J.; PATTERSON, J. *Physical Limnology. Advances in Applied Mechanics.* Academic Press, Cambridge, pp. 303–475. 1989.

IMBODEN, D. M.; WUEST, A. Mixing mechanisms in lakes. In: LERMAN, A.; IMBODEN, D. M.; GAT, J. R. (Eds.) *Physics and Chemistry of Lakes*, pp. 83-138. Berlin: Springer-Verlag. 1995.

IRN-International Rivers Network. *Fizzy Science: Loosening the Hydro Industry's Grip on Reservoir Greenhouse Gas Emissions Research.* 2006.

IPCC. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; CHEN, Z.; MARQUIS, M.; AVERYT, A. B.; TIGNOR, M.; MILLER, H. L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp. 2007a.

IPCC. *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp. 2007b.

ISLAM, M. N.; KITAZAWA, D.; KOKURYO, N.; TABETA, S.; HONMA, T.; KOMATSU, N. Numerical modeling on transition of dominant algae in Lake Kitaura, Japan. *Ecological Modelling*, v.242, pp.146-163. 2012.

JACOBS, C. M. J.; KOHSIEK, W.; OOST, W. A. Air-sea fluxes and transfer velocity of CO<sub>2</sub> over the North Sea: results from ASGAMAGE. *Tellus*, v. 51B, pp. 629-641, 1999.

JÄHNE, J.; HAUBECKER, H. Air-Water Gas Exchange. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 30, pp. 443-468. 1998.

JÄHNE, B.; MUNNICH, K. O.; BÖSINGER, R.; DUTZI, A.; HUBER, W.; LIBNER, P. On the Parameters Influencing Air-Water Gas Exchange. *Journal of Geophysical Research*, v.92, n.C2, pp.1937-1949, 1987.

JENNINGS, E.; JONES, S.; ARVOLA, L.; STAEHR, P. A.; GAISER, E.; JONES, I. D.; WATERS, K. C.; WEYHENMEYER, G. A.; CHIU, C. Y.; EYTO, E. DE. Effects of water-related episodic events in lakes: an analysis based on high-frequency data. *Freshwater Biology*, v.57, pp.589-601. 2012.

JINGQIAO, M.; QIUWEN, C.; YONGCAN, C. Three-dimensional eutrophication model and application to Taihu Lake, China. *Journal of Environmental Sciences*, v.20, pp.278–284, 2008.

JOEHNK, K. D.; UMLAUF, L. Modelling the metalimnetic oxygen minimum in a medium sized alpine lake. *Ecological Modelling*, v.136, pp.67–80, 2001.

JØRGENSEN, S. E. State-of-the-art of ecological modelling with emphasis on development of structural dynamic models. *Ecological Modelling*, v.120, pp.75–96, 1999.

JØRGENSEN, S. E. Overview of the model types available for development of ecological models. *Ecological Modelling*, v.215, pp.3-9. 2008.

JØRGENSEN, S. E. A review of recent developments in lake modeling. *Ecological Modelling*, v.221, pp.689–692, 2010.

KARA, E. L.; HANSON, P.; HAMILTON, D.; HIPSEY, M. R.; McMAHON, K. D.; READ, J. S.; WINSLOW, L. DEDRICK, J.; ROSE, K.; CAREY, C. C.; BERTILSSON, S.; MARQUES, D. M.; BEVERSDORF, L.; NILLER, T.; WU, C.; HSIEH, Y.-F.; GAISER, E.; KRATZ, T. Time-scale dependence in numerical simulations: Assessment of physical, chemical, and biological predictions in a stratified lake at temporal scales of hours to months. *Environmental Modelling & Software*, v.35, pp.104-121. 2012.

KARAGOUNIS, I.; TRÖSH, J.; ZAMBONI, F. A coupled physical-biochemical lake model for forecasting water quality: Application to the Northern Basin of Lake Lugano. *Aquatic Sciences*, v.55, n.2, pp.87-102. 1993.

KELLER, D. P.; HOOD, R. R. Modeling the seasonal autochthonous sources of dissolved organic carbon and nitrogen in the upper Chesapeake Bay. *Ecological Modelling*, v.222, pp.1139-1162. 2011.

KELLER, M.; STALLARD, R.F. Methane emissions by bubbling from Gatun Lake, Panama. *Journal of Geophysical Research*, v.99 D4, pp.8307-8319. 1994.

KELLY, C. A.; RUDD, J. W.; BODALY, R. A.; ROULET, N. P.; St. LOUIS, V. L.; HEYES, A.; MOORE, T. R.; SCHIFF, S. B.; EDWARDS, G. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology*. v.31, pp.1334-1344. 1997.

KEMENES, A.; FORSBERG, B. R.; MELACK, J. M. Methane release below a tropical hydroelectric dam. *Geophysical Research Letters*, v.24, L12909. 2007.

KEMENES, A.; FORSBERG, B. R.; MELACK, J. M. CO<sub>2</sub> emissions from a tropical hydroelectric reservoir (Balbina, Brazil). *Journal of Geophysical Research*, v.116, GB3004. 2011.

KIEHL, J. T.; TRENBERTH, K. E. Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 78, pp. 197-208, 1997.

KIEMLE, L. Acoustic classification of sediments in the Vossoroca Reservoir (Paraná, Brazil) with focus on the methane production potential. Diploma thesis – Karlsruhe Institute of Technology, Germany. pp.90. 2012.

KIRCHNER, J. W.; HOOPER, R. P.; KENDALL, C. NEAL, C.; LEAVESLEY, G. Testing and validating environmental models. *The Science of the Total Environment*, v.183, pp.33-47. 1996.

KNAPIK, H. G. Reflexões sobre monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos: Estudo de caso da qualidade da água da bacia do Alto Iguaçu. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, 2009.

KOMATSU, E.; FUKUSHIMAB, T.; SHIRAIISHI, H. Modeling of P-dynamics and algal growth in a stratified reservoir-mechanisms of P-cycle in water and interaction between overlying water and sediment. *Ecological Modelling*, v.197, pp.331–349, 2006.

KORTELAINEN, P.; PAJUNEN, H.; RANTAKARI, M.; SAARNISTO, M. A large carbon pool and small sink in boreal Holocene lake sediments. *Global Change Biology*, v.10, 2004.

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

KUNZ, M. J.; ANSELMETTI, F. S.; WÜEST, A.; WEHRLI, B.; VOLLENWIEDER, A.; THÜRING, S.; SENN, D. B. Sediment accumulation and carbon, nitrogen, and phosphorus deposition in the

large tropical reservoir Lake Kariba (Zambia/Zimbabwe). *Journal of Geophysical Research*, v.116, GB3003, 2011.

KUTZBACH, L.; SCHNEIDER, J.; SACHS, T.; GIEBELS, M.; NYKÄNEN, H.; SHURPALI, N. J.; MARTIKAINEN, P. J.; ALM, J.; WILMKING, M. CO<sub>2</sub> flux determination by closed-chamber methods can be seriously biased by inappropriate application of linear regression. *Biogeosciences*, v.4, p.1005-1025, 2007.

LAMBERT, M.; FRÉCHETTE, J. –L. Analytical techniques for measuring fluxes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from hydroelectric reservoirs and natural water bodies. pp. 37-60. In A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm, M. Garneau [eds]. *Greenhouse gas emissions – fluxes and processes: Hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer. 2005.

LI-COR Biosciences [homepage da internet]. Lincoln (EUA). [acesso em 15 de Janeiro de 2013]. Disponível em: [http://www.licor.com/env/products/gas\\_analysis/](http://www.licor.com/env/products/gas_analysis/)

LIMA, I. B. T.; RAMOS, F. M.; BAMBACE, L. A. W.; ROSA, R. R. Methane Emissions from Large Dams as Renewable Energy Resources: A Developing Nation Perspective. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, v.13, pp.193-206. 2008.

LU, Z.; GAN, J.; DAI, M. Modeling seasonal and diurnal pCO<sub>2</sub> variations in the northern South China Sea. *Journal of Marine Systems*, v.92, n.1, pp.30-41. 2012.

LUTGENS, F. K.; TARBUCK, E. J. *The Atmosphere: An Introduction to Meteorology*. 4 ed., Prentice-Hall, New Jersey, 491 pp. 1989.

MÄKINEN, K.; KHAN, S. Policy Considerations for Greenhouse Gas Emissions from Freshwaters Reservoirs. *Water Alternatives* v.3, n.2, pp.91-105. 2010.

MALMAEUS, J. M.; HÅKANSON, L. Development of a Lake Eutrophication model. *Ecological Modelling*, v.171, pp.35–63, 2004.

MANARI, L.; ALVALÁ, P. C. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. *Atmospheric Environment*, v.41, pp.1627-1633. 2007.

MANNICH, M. Caracterização de alguns parâmetros limnológicos no Reservatório Vossoroca. Trabalho de conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba-PR. p.66. 2010.

MANNICH, M.; GONÇALVES, V. D.; BERNARDO, J. W. Y.; BLENINGER, T.; FROEHNER, S. J.; FERNANDES, C. V. S. Avaliação de parâmetros limnológicos do reservatório do Vossoroca e de qualidade da água de seus afluentes. In: XIX Congresso Brasileiro de Recursos Hídricos, 2011, Maceió. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Recursos Hídricos, 2011.

MARQUES, M.; FERNANDES, C. V. S.; BLENINGER, T.; MANNICH, M.; BERNARDO, J. W. Y.; OKAWA, C. P. Fetch Distribution in the Reservoir of Vossoroca. In: XVI Congress of the Iberian Association of Limnology, 2012, Guimarães. XVI Congress of the Iberian Association of Limnology, 2012. v.1, p. 107-107, 2012.

MATVIENKO, B. The Carbon Cycle in Hydroelectric Reservoirs and the Greenhouse Effect. In: ROSA, L. P.; SANTOS, M. A.; TUNDISI, J. G. Greenhouse Gas Emissions from Hydropower Reservoirs and Water Quality. Rio de Janeiro; COPPE/UFRJ, 136p. 2004.

MATTEWS, C. J. D.; St LOUIS, V. L.; HESSLEIN, R. H. Comparison of Three Techniques Used To Measure Diffusive Gas Exchange from Sheltered Aquatic Surfaces. *Environmental Science and Technology*, v.37, pp.772-780. 2003.

MACINTYRE, S.; JONSSON, A. JANSSON, M.; ABERG, J.; TURNEY, D. E.; MILLER, S. D. Buoyancy flux, turbulence, and the gas transfer coefficient in a stratified lake. *Geophysical Research Letters*, v.37, L24604. 2010.

MCCORMICK, M. J.; SCAVIA, D. Calculation of Vertical Profiles of Lake-Averaged Temperature and Diffusivity in Lakes Ontario and Washington. *Water Resources Research*, v.17(2), pp.305-310. 1981.

MCGINNIS, D. F.; GREINERT, J.; ARTEMOV, Y. BEAUBIEN, S. E.; WUEST, A. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research*, v. 111, 2006.

MENDONÇA, R.; BARROS, N.; VIDAL, L. O.; PACHECO, F.; KOSTEN, S.; ROLAND, F. Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Reservoirs: What Knowledge Do We Have and What is Lacking?, pp.55-78. In: Liu, G. [ed.]. *Greenhouse Gases – Emission, Measurement and Management*. InTech. 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/greenhouse-gases-emission-measurement-and-management/greenhouse-gas-emissions-from-hydroelectric-reservoirs-what-do-we-have-and-what-is-lacking->>. (acesso em janeiro de 2013).

METCALF & EDDY, INC. Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse. 3<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, 1991.

MIRONOV, D. V. Parameterization of lakes in numerical wather prediction. Description of a lake model. COSMO Technical Report 11, Deutscher Wetterdienst Offenbach am Main, Germany. 2008.

MIRONOV, D.; HEISE, E.; KOURZENEVA, E.; RITTER, B.; SCHNEIDER, N.; TERZHEVIK, A. Implementation of the lake parameterisation scheme Flake into the numerical weather prediction model COSMO. Boreal Environment Research, v.15, pp.218-230. 2010.

MOHR, J. P.; TAYLOR, B. N.; NEWELL, D. B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. Reviews of Modern Physics, v.80, pp.635-730. 2008.

MOLION, L. C. B. Aquecimento Global: Uma Visão Crítica. Revista Brasileira de Climatologia, v.3/4, pp. 7-24. 2008.

MOMMI, K.; ITO, Y. Heat budget estimates for Lake Ikeda, Japan. Journal of Hydrology (2008) v.361, pp.362– 370. 2008.

MUKHERJEE, B.; PANDEY, P. N.; SINGH, S. N. Mathematical modeling and system analysis of inorganic carbon in the aquatic environment. Ecological Modelling, v.152, pp.129-143. 2002.

MUKHERJEE, B.; MUKHERJEE, D.; NIVEDITA, M. Modelling carbon and nutrient cycling in a simulated pond system at Ranchi. Ecological Modelling, v.213, pp.437–448, 2008.

MULHOLLAND, P. J.; ELWOOD, J. W. The role of lake and reservoir sediments as sinks in the perturbed global carbon cycle. Tellus, v.34, pp.490-499, 1982.

MURASE, J.; SAKAI, Y.; KAMETANI, A.; SUGIMOTO, A. Dynamics of Methane in Mesotrophic Lake Biwa, Japan. Ecological Research, v.20, pp.377-385. 2005.

NA, E. H.; PARK, S. S. A hydrodynamic and water quality modeling study of spatial and temporal patterns of phytoplankton growth in a stratified lake with buoyant incoming flow. Ecological Modelling, v.199, pp.298–314, 2006.

NAITHANI, J.; DARCHAMBEAUD, F.; DELLERSNIJDER, E.; DESCYB, J-P.; WOLANSKI, E. Study of the nutrient and plankton dynamics in Lake Tanganyika using a reduced-gravity model. *Ecological Modelling*, v.200, pp.225–233, 2007.

NAKAMURA, Y.; HAYAKAWA, N. Modelling of thermal stratification in lakes and coastal seas. *Hydrology of Natural and Manmade Lakes (Proceedings of the Vienna Symposium, August, 1991)*. IAHS n.206. 1991.

OMETTO, J. P.; CIMBLERIS, A. C. P.; SANTOS, M. A.; ROSA, L. P.; ABE, D.; TUNDISI, J. G.; STECH, J. L.; BARROS, N.; ROLAND, F. Carbon emission as a function of energy generation in hydroelectric reservoirs in Brazilian dry tropical biome. *Energy Policy*, v.58, pp.109-116. 2013.

OMLIN, M.; REICHERT, P.; FOSTER, R. Biogeochemical model of Lake Zurich: model equations and results. *Ecological Modelling*, v.141, pp.77–103, 2001.

ORLOB, G. T.; SELNA, L. G. Temperature Variations in Deep Reservoirs. *Journal of Hydraulics Division*, v.96, n.HY2, pp. 391-410. 1970.

OSIDELE, O. O.; BECK, M. B. Food web modelling for investigating ecosystem behaviour in large reservoirs of the south-eastern United States: lessons from Lake Lanier, Geórgia. *Ecological Modelling*, v.173, pp.129–158, 2004.

OSTROVSKY, I. Methane bubbles in lake Kinneret: quantification and temporal spatial heterogeneity. *Limnology and Oceanography*. v. 48(3), pp.1030-1036. 2003.

OSTROVSKY, I.; MCGINNIS, D. F.; LAPIDUS, L.; ECKERT, W. Quantifying gas ebullition with echosounder: the role of methane transport by bubbles in a medium-sized lake. *Limnology and Oceanography: Methods* 6. pp. 105-118. 2008.

PACCA, S. Impacts from decommissioning of hydroelectric dams: a life cycle perspective. *Climatic Change*, v.84, pp.281–294, 2007.

PENHA-LOPES, G.; FLINDT, M. R.; OMMEN, B.; KRISTENSEN, E.; GARRET, P.; PAULA, J. Organic carbon dynamics in a constructed mangrove wastewater wetland populated with benthic fauna: A modelling approach. *Ecological Modelling*, v.232, pp.97-108. 2012.

PERROUD, M.; GOYETTE, S.; MARTYNOV, A.; BENISTON, M.; ANNEVILLE, O. Simulation of multiannual thermal profiles in deep Lake Geneva: A comparison of one-dimensional lake models. *Limnology and Oceanography*, v.54, PP.1574-1594. 2009.

PETTERS, F.; LIVINGSTONE, D. M.; GOUDSMIT, G.-H.; KIPFER, R.; FORSTER, R. Modeling 50 years of historical temperature profiles in a large central European lake. *Limnology and Oceanography*, v. 47(1), pp.186–197. 2002.

PETZOLDTA, T.; RUDOLF, L.; RINKEA, K.; BENNDORF, J. Effects of zooplankton diel vertical migration on a phytoplankton community: A scenario analysis of the underlying mechanisms. *Ecological Modelling*, v.220, pp.1358–1368, 2009.

PHILLIPS, I. F. The Theory of Air-Sea Gas Exchange. *Accounts of Chemical Research*, v.27, n. 8, 1994.

PLUS, M.; CHAPELLE, A.; LAZURE, P.; AUBYD, I.; LEVAVASSEUR, G.; VERLAQUE, M.; BELSHER, T.; DESLOUS-PAOLI, J. –M.; ZALDÍVAR, J. –M.; MURRAYA, C. N. Modelling of oxygen and nitrogen cycling as a function of macrophyte community in the Thau lagoon. *Continental Shelf Research*, v.23, pp.1877–1898, 2003.

POWELL, T.; JASSBY, A. The Estimation of Vertical Eddy Diffusivities Below the Thermocline in Lakes. *Water Resources Research*. v.10(2), pp.191-198. 1974.

RAHMAN, M.; MARCOTTE, N. On Thermal Stratification in Large Bodies of Water. *Water Resources Research*, v.10, issue 6, pp. 1143-1147. 1974.

RAMÍREZ, R. J. J.; BICUDO, C. E. M. Diurnal, vertical, and among sampling days variation of dissolved O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and pH in a shallow, tropical reservoir (Garças reservoir, São Paulo, Brazil). *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.15, n.3, pp.19-30. 2003.

RAMOS, F. M.; LIMA, I. B. T.; ROSA, R. R.; MAZZI, E. A.; CARVALHO, J. C.; RASERA, M. F. F. L.; OMETTO, J. P. H. B.; ASSIREU, A. T.; STECH, J. L. Extreme event dynamics in methane ebullition fluxes from tropical Reservoirs. *Geophysical Research Letters*, v.33, L21404, doi:10.1029/2006GL027943. 2006.

RASERA, M. F. F. L. Determinação dos fluxos de CO<sub>2</sub> e parâmetros físicos envolvidos neste processo em diferentes ambientes fluviais da Amazônia. 125 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

RAYMOND, P. A.; COLE, J. J. Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity. *Estuaries*, v.24, n.2, pp.312-317, 2001.

READ, J. S.; HAMILTON, D. P.; JONES, I. D.; MURAOKA, K.; WINSLOW, L. A.; KROISS, R.; WU, C. H.; GAISER, E. Derivation of lake mixing and stratification indices from high-resolution lake buoy data. *Environmental Modelling & Software*, v; 26, pp.1325-1336, 2011.

READ, J. S.; HAMILTON, D. P.; DESAI, A. R.; ROSE, K. C.; MACINTYRE, S.; LENTERS, J. D.; SMYTH, R. L.; HANSON, P. C.; COLE, J. J.; STAEHR, P. A.; RUSAK, J. A.; PIERSON, D. C.; BROOKES, J. D.; LAAS, A.; WU, C. H. Lake-size dependency of wind shear and convection as controls on gas exchange. *Geophysical Research Letters*, v.39, L09405. 2012.

REDFIELD, A. C.; KETCHUM, B. H.; RICHARDS, F. A. The influence of organisms on the composition of seawater. In: *The Sea* v.2, ed Hill, M. N. pp.26-77. Wiley Interscience. New York. 1963.

REICHERT, P. Design techniques of a computer program for the identification of processes and the simulation of water quality in aquatic systems. *Environmental Software*, v.10, n.3, pp.199-210. 1995.

REICHERT, P. AQUASIM 2.0 - User Manual, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland, 214 p., 1998.

dos REIS, R. J.; DIAS, N. L. Multi-season lake evaporation: energy-budget estimates and CRLE model assessment with limited meteorological observations. *Journal of Hydrology*, v.208, pp.135-147. 1998.

REPO, M. E.; HUTTUNEN, J. T.; NAUMOV, A. V.; CHICHULIN, A. V.; LAPSHINA, E. D.; BLEUTEN, W.; MARTIKAINEN, P. J. Release of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from small wetland lakes in western Siberia. *Tellus B*, v.59, pp.788–796. 2007.

RICHARD, S; GUERIN, F.; ABRIL, G.; DELMAS, R.; GALY-LACAUX, C.; REYNOUARD, C.; BURBAN, B. Impact of Biomass Decomposing During First Years After Dam Construction: Example of Petit Saut (French Guiana). In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. Global Warming and Hydroelectric Reservoirs. *Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed level*. Rio de Janeiro, August, 2005.

RICHARDS, J. M. A Simple expression for the saturation vapor pressure of water in the range -50 to 140°C. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.4, pp.L15-L18. 1971.

RICHEY, J. E.; MELACK, J. M.; AUFDENKAMPE, A. K.; BALLESTER, V. M.; HESS, L. L. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, v.416, pp.617-620, 2002.

RILEY, M. J.; STEFAN, H. G. MINLAKE: A Dynamic Lake Water Quality Simulation Model. *Ecological Modelling*, v.43, pp. 155-182, 1988.

RILEY, M. J.; STEFAN, H. G. Dynamic Lake Water Quality Simulation Model "MINLAKE". Project Report No. 263. University of Minnesota. St. Anthony Falls Hydraulic Laboratory. 146 pp. 1987.

ROBSON, B. J.; HAMILTON, D. P. Three-dimensional modelling of a *Microcystis* bloom event in the Swan River estuary, Western Australia. *Ecological Modelling*, v.174, pp.203–222. 2004.

RODRIGUES, L.; THOMAZ, S. M.; AGOSTINHO, A. A.; GOMES, K. C. Biocenoses em Reservatórios: Padrões Espaciais e Temporais. Ed. Rima, pp.333. 2005.

ROLAND, F.; VIDAL, L. O.; PACHECO, F. S.; BARROS, N. O.; ASSIREU, A.; OMETTO, J. P. H. B.; CIMBLERIS, A. C. P.; COLE, J. J. Variability of carbon dioxide flux from tropical (Cerrado) hydroelectric reservoirs. *Aquatic Science*, v.72, pp. 283-293. 2010.

ROMERO, J. R.; ANTENUCCI, J. P.; IMBERGER, J. One- and three-dimensional biogeochemical simulations of two differing reservoirs. *Ecological Modelling*, v.174, pp.143–160, 2004.

ROSA, L. P.; SCHAEFFER, R. Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Reservoirs. *Ambio*, v. 23, n. 4, pp.164-165, 1994.

ROSA, L. P.; SCHAEFFER, R. Global Warming Potentials: The case of emissions from dams. *Energy Policy*, v.23, pp.149–158, 1995.

ROSA, L. P.; MATVIENKO, B.; SANTOS, M. A.; SIKAR, E. Inventário das emissões de gases de efeito estufa derivadas de hidrelétricas, Relatório Eletrobrás/Fundação Coppetec. 1999

ROSA, L. P.; SANTOS, M. A. Certainty and Uncertainty in the Science of Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Reservoirs (Part II). WCD, 98p, 2000.

ROSA, L. P.; SANTOS, M. A.; MATVIENKO, M. A.; SIKAR, E.; LOURENÇO, R. S. M.; MENEZES, C. F. Biogenic gas production from major Amazon reservoirs, Brazil. *Hydrological Processes*, v.17, pp.1443–1450, 2003.

ROSA, L. P.; SANTOS, M. A.; MATVIENKO, B.; SANTOS, E. O.; SIKAR, E. Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Reservoirs in Tropical Regions. *Climatic Change*, v.66, pp.9–21, 2004.

ROSA, L. P.; SANTOS, M. A.; MATVIENKO, B.; SIKAR, E.; SANTOS, E. O. Scientific Errors in the Fearnside Comments on Greenhouse Gás Emissions (GHG) from Hydroelectric Dams and Response to his Political Claiming. *Climatic Change*, v.75, pp.91–102, 2006.

ROSÁRIO-ORTIZ, F. L.; SNYDER, S. A.; SUFFET, I. H. Characterization of dissolved organic matter in drinking water sources impacted by multiple tributaries. *Water Research*, v.41, pp.4115-4128. 2007.

ROUNDS, S. A. Alkalinity and acid neutralizing capacity (ver. 4.0): U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6., sec. 6.6, 09/2012. Disponível: <<http://pubs.water.usgs.gov/twri9A6/>>. Acesso em janeiro de 2013.

RUDD, J. W. M.; HARRIS, R.; KELLY, C. A. Are Hydroelectric Reservoirs Significant Sources of Greenhouse? *Ambio*, v.22, n.4, pp.246-248. 1993.

RUDORFF, C. M.; MELACK, J. M.; MACINTYRE, S.; BARBOSA, C. C. F.; NOVO, E. M. L. M. Seasonal and spatial variability of CO<sub>2</sub> emission from a large floodplain lake in the lower Amazon. *Journal of Geophysical Research*, v.116, G04007, doi:10.1029/2011JG001699. 2011.

RYKIEL, E. J. Testing ecological models: the meaning of validation. *Ecological Modelling*, v.90, pp.229-244. 1996.

SAKAI, Y.; MURASE, J.; SUGIMOTO, A.; OKUBO, K.; NAKAYAMA, E. Resuspension of Bottom Sediment by an Internal Wave in Lake Biwa. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, v.7, pp.339-344. 2002.

SALORANTA, T. M.; ANDERSEN, T. MyLake (v.1.1): Technical model documentation and user's guide for version 1.1. NIVA report 4838, Norwegian Institute for Water Research, 2004.

SALORANTA, T. M.; ANDERSEN, T. MyLake-A multi-year lake simulation model code suitable for uncertainty and sensitivity analysis simulations. *Ecological Modelling*, v.207, pp.45–60, 2007.

SANDER, R. Henry's Law Constants. Inc: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (acesso em 31 janeiro 2012).

SANDERSON, M. G. Emission of isoprene, monoterpenes, ethene and propene by vegetation: description and implementation in the STOCHEM model. Hadley Centre technical note 40, 2002.

SANTOS, M. A.; MATVIENKO, B.; ROSA, L. P.; SIKAR, E. Carbon Dioxide and Methane Emissions from Hydroelectric Reservoirs in Brazil. In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. *Global Warming and Hydroelectric Reservoirs. Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed level*. Rio de Janeiro, August, 2005.

SANTOS, M. A.; ROSA, L. P.; SIKAR, B.; SIKAR, E.; SANTOS, E. O. Gross greenhouse gas fluxes from hydro-power reservoir compared to thermo-power plants. *Energy Policy*, v.34, pp.481-488. 2006.

SBRISSIA, R. C. Modelagem das espécies de carbono na coluna de água e predição de gases de efeito estufa em reservatórios. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884-/24169>>. Acesso em: 14/07/2011.

SBRISSIA, R. C.; FERNANDES, C. V. S.; BRAGA, M. C. B.; SANTOS, A. F. Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Reservatórios a partir da Dinâmica da Matéria Orgânica na Coluna da Água: Estudo de Caso PCH Salto Natal, Campo Mourão – Paraná. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.16, n.3, pp.59-69. 2011.

SCHLADOW, S. G.; HAMILTON, D. P. Prediction of Water Quality in Lakes and Reservoirs: Part II – Model Calibration, Sensitivity Analysis and Application. *Ecological Modelling*, v.96, pp.111-123, 1997.

SEIKI, T.; IZAWA, H.; DATE, E.; SUNAHARA, H. Sediment Oxygen Demand in Hiroshima Bay. *Water Research*, v.28, n.2, pp.385-393, 1994.

SHERMAN, B.; FORD, P.; HUNT, D.; DRURY, C. Reservoir Methane Monitoring and Mitigation – Little Nerang and Hinze Dam Case Study. Urban Water Security Research Alliance. Technical Report No.96. pp.67.

SHIMADZU CORPORATION. TOC-V CPH/CPN - Total Organic Carbon Analyser: User's Manual. Kyoto, Japan, 2003.

SILVEIRA, C. T. Estudo das unidades ecodinâmicas da paisagem na APA de Guaratuba/PR: subsídios para o planejamento ambiental. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

SILVENNOINEN, H.; LIIKANEN, A.; RINTALA, J.; MARTIKAINEN, P. J. Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea). *Biogeochemistry*, v.90, pp.193-208, 2008.

SMITH, L. K.; LEWIS, W. M.; JEFFREY, P.; CRONIN, G.; HAMILTON, S. K. Methane emissions from the Orinoco River floodplain, Venezuela. *Biogeochemistry*, v.51, pp.113-140. 2000.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. *Water Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. 1980.

SOUMIS, N.; CANUEL, R.; LUCOTTE, M. Evaluation of Two Current Approaches for the Measurement of Carbon Dioxide Diffusive Fluxes from Lentic Ecosystem. *Environmental Science and Technology*, v.42, pp.2964-2969. 2008.

SOUZA, D. B. Distribution of n-alkanes in lacustrine sediments from subtropical lake in Brazil. *Chemie der Erde*, v.71, pp. 171-176. 2011a.

SOUZA, D. B. Avaliação da composição geoquímica da matéria orgânica de sedimentos lacustres. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2011b.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. *Chemistry of the Environment*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.

STEELE, J. H. Environmental control of photosynthesis in the sea. *Limnology and Oceanography*, v.7, pp.137-150. 1965.

STEFAN, H. G.; FANG, X. Dissolved Oxygen Model for Regional Lake Analysis. *Ecological Modelling*, v.71, pp.37-68, 1994a.

STEFAN, H. G.; FANG, X. Model Simulations of Dissolved Oxygen Characteristics of Minnesota Lakes: Past and Future. *Environmental Management*, v.18, n.1, pp.73-92, 1994b.

STEFAN, H.; FORD, D. E. Temperature Dynamics in Dimictic Lakes. *Journal of the Hydraulics Division*. v.101(1), pp. 97-114. 1975.

STEFAN, H. Comunicação pessoal. 2012.

STEPANENKO, V. M.; GOYETTE, S.; MATYNOV, A.; PERROUD, M.; FANG, X.; MIRONOV, D. First steps of a Lake Intercomparison Project: LakeMIP. *Boreal Environment Research*, v.15, pp.191-202. 2010.

STERNER, R. W.; HESSEN, D. O. Algal Nutrient limitation and the Nutrition of Aquatic Herbivores. *Annual Review of Ecology and Systematics*, v.25, pp.1-29, 1994.

St. LOUIS, V. L.; KELLY, C. A.; DUCHEMIN, É.; RUDD, J. W. M.; ROSENBERG, D. M. Reservoir Surfaces as Sources of Greenhouse Gases to the Atmosphere: A Global Estimate. *BioScience*, v.50, n.9. 2000.

STRASKRABA, M.; TUNDISI, J. G. Gerenciamento da qualidade da água de represas. In: TUNDISI, J. G. ed. *Diretrizes para o gerenciamento de lagos*. São Carlos, ILEC/IEE. v.9, 280p. 2000.

STRIEGL, R. G.; MICHMERHUIZEN, C. M. Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two North-central Minnesota lakes. *Limnology and Oceanography*, v.43, n.7, pp.1519-1529. 1998.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in natural Waters*. 3<sup>a</sup> ed. Wiley Interscience. New York. 1995.

STULL, R. B. *Meteorology for Scientists and Engineers*. 2 ed. Brooks/Cole. 2000.

SUNDARAM, T. R.; REHM, R. G. Formation and Maintenance of Thermoclines in Temperate Lakes. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*. v.9(7), pp. 1322-1329. 1971.

SUNDARAM, T. R.; REHM, R. G. The seasonal thermal structure of deep temperate lakes. *Tellus*, v.25(2), pp. 157-163. 1973.

SVENSSON, B. S.; ERICSON, S. O. Does Hydroelectric Power Increase Global Warming? *Ambio*, v.22, n8, pp.569-570, 1993.

SVENSSON, B. Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Reservoirs: A Global Perspective. pp.25-27, In: SANTOS, M. A., ROSA, L. P. (eds) Global warming and hydroelectric reservoirs. Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed Level. Rio de Janeiro, Brasil, 8-12 Agosto, 2005. COPPE/UFRj, Eletrobrás 2005. 197 pp.

TAGUCHI, K.; NAKATA, K. Evaluation of biological water purification functions of inland lakes using an aquatic ecosystem model. *Ecological Modelling*, v.220, pp.2255-2271. 2009.

TANG, J.; ZHUANG, Q.; SHANNON, R. D.; WHITE, J. R. Quantifying wetland methane emissions with process-based models of different complexities. *Biogeosciences*, n.7, pp.3817-3837. 2010.

TEITER, S.; MANDER, U. Emission of N<sub>2</sub>O N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> from constructed wetlands for wastewater treatment and from riparian buffer zones. *Ecological Engineering*, v.25, pp.528-541. 2005.

TEODORU, C. R.; del GIORGIO, P. A.; PRAIRIE, Y. T.; CAMIRE, M. Patterns in pCO<sub>2</sub> in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada. *Global Biogeochemistry Cycles*, v.23, GB2012, 2009.

TEODORU, C. R. Personal Communication. 2010.

TEODORU, C. R.; PRAIRIE, Y. T.; del GIORGIO, P. A. Spatial Heterogeneity of Surface CO<sub>2</sub> Fluxes in a Newly Created Eastmain-1 Reservoir in Northern Quebec, Canadá. *Ecosystems*, v.11, pp.28-46. 2011.

TEODORU, C. R.; BASTIEN, J.; BONNEVILLE, M. C.; GIORGIO, P. A.; DEMARTY, M.; GARNEAU, M.; HÉLIE, J. F.; PELLETIER, L.; PRAIRIE, Y. T.; ROULET, N. T.; STRACHANT, I. B.; TREMBLAY, A. The net carbon footprint of a newly created boreal hydroelectric reservoir. *Global Biogeochemical Cycles*, v.26, pp.GB2016. 2012.

TOKORO, T.; WATANABE, A.; KAYANNE, H.; NADAOKA, K.; TAMURA, H.; NOZAKI, K.; KATO, K.; NEGISHI, A. Measurement of air-water CO<sub>2</sub> transfer at four coastal sites using a chamber method. *Journal of Marine Systems*, v. 66. pp. 140-149. 2007.

TRANVIK, L. J.; DOWNING, J. A.; COTNER, J. B.; LOISELLE, S. A.; STRIEGL, R.G.; BALLATORE, T. J.; DILLON, P.; FINLAY, K.; FORTINO, K.; KNOLL, L. B.; KORTELAJINEN, P. L.; KUTSER, T.; LARSEN, S.; LAURION, I.; LEECH, D. M.; McCALLISTER, S. L.; McKNIGHT, D. M.; MELACK, J. M.; OVERHOLT, E.; PORTER, J. A.; PRAIRIE, Y.; RENWICK, W. H.; ROLAND, F.; SHERMAN, B. S.; SCHINDLER, D. W.; SOBEK, S.; TREMBLAY, A.; VANNI, M. J.; VERSCHOOR, A. M.; von WACHENFELDT, E.; WEYHENMEYER, G. A. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology Oceanography*, 54(6, part 2), pp. 2298–2231, 2009.

TREMBLAY, A.; VARFALVY, L.; ROEHM, C.; GARNEAU, M. (eds.) Greenhouse gas emissions – fluxes and processes: Hydroelectric reservoirs and natural environments. *Environmental Science Series*, 732 pp. Berlin: Springer-Verlag. 2004a.

TREMBLAY, A.; LAMBERT, M.; GANGON, L. Do Hydroelectric Reservoirs Emit Greenhouse Gases? *Environmental Management*, v.33. pp.S509-S517. 2004b.

TREMBLAY, A.; VARFALVY, L.; LAMBERT, M. Greenhouse gas Emissions from Hydroelectric Reservoirs in Canada. In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. *Global Warming and Hydroelectric Reservoirs. Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed level.* Rio de Janeiro, August, 2005.

TREMBLAY, A.; BASTIEN, J. Greenhouse gases flux from a new reservoir and natural water bodies in Quebec, Canada. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, v.30, pp.866–869. 2009.

TROLLE, D.; SKOVGAARD, H.; JEPPESEN, E. The Water Framework Directive: Setting the phosphorus loading target for a deep lake in Denmark using the 1D lake ecosystem model DYRESM–CAEDYM. *Ecological Modelling*, v.219, pp.138–152, 2008.

TROLLE, D.; JØRGENSEN, S. E.; JEPPESEN, E. Predicting the effects of reduced external nitrogen loading on the nitrogen dynamics and ecological state of deep Lake Ravn, Denmark, using the DYRESM–CAEDYM model. *Limnologica*, v.38, pp.220–232. 2008.

TUCKER, W. A.; GREEN, A. W. A time-dependent model of the lake-averaged, vertical temperature distribution of lakes. *Limnology and Oceanography*, v.22, pp. 687-699. 1977.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M.; ABE, D. S.; TUNDISI, J. E. M. Ecological Impacts of Hydroelectric Reservoirs and Perspectives for Their Integrated Management. In: ROSA, L. P.; SANTOS, M. A.; TUNDISI, J. G. *Greenhouse Gas Emissions from Hydropower Reservoirs and Water Quality*. Rio de Janeiro; COPPE/UFRJ, 2004, 136p.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE (UNFCCC). Proposed new baseline and monitoring methodologies for estimating GHG emissions from the Bumbuna Hydroelectric Project, Sierra Leone, CDM-NM00121, pp.45 2007.

UPSTILL-GODDARD, R. C. Air-sea gas exchange in the coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.70, pp. 388-404, 2006.

UTSUMI, M.; NOJIRI, Y.; NAKAMURA, T.; NOZAWA, T.; OTSUKI, A.; SEKI, H. Oxidation of dissolved methane in a eutrophic, shallow lake: Lake Kasumigaura, Japan. *Limnology and Oceanography*, v.43, n.3, pp.471-480. 1998.

VACHON, D.; PRAIRIE, Y. T.; COLE, J. J. The relationship between near-surface turbulence and gas transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange. *Limnology and Oceanography*, v.55, pp.1723-1732. 2010.

VAISALA. User's Guide: Vaisala Carbocap® Carbon Dioxide Probe GMP343. pp.94. Helsinki. 2007.

VAN NES, E. H.; SCHEFFER, M. A strategy to improve the contribution of complex simulation models to ecological theory. *Ecological Modelling*, v. 185, pp.153-164. 2005.

VARFALVY, L. Potencial Contribution of Hydro Reservoirs to Global Warming: What is the Real Issue? In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. *Global Warming and Hydroelectric Reservoirs. Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed level*. Rio de Janeiro, August, 2005.

VENKITESWARRAN, J. J.; SCHIFF, S. L. Methane oxidation: isotopic enrichment factors in freshwater boreal reservoirs. *Applied Geochemistry*, v.20, pp.683-690. 2005.

VISWANADHAM, Y. The Relationship between Total Precipitable Water and Surface Dew Point. *Journal of Applied Meteorology*, v.20, n.1, pp. 3-8. 1981.

VON SPERLING, M. *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. 3. ed. Minas Gerais: DESA / UFMG, pp.452. 2006.

VUOLO, J. H. *Fundamentos da Teoria de Erros*. Edgar Blucher. 2ª ed. São Paulo. 1996.

WALLIN, M. B.; ÖQUIST, M. G.; BUFFAM, I.; BILLETT, M. F.; NISELL, J.; BISHOP, K. H. Spatiotemporal variability of the gas transfer coefficient ( $K_{CO_2}$ ) in boreal streams: Implications for large scale estimates of  $CO_2$  evasion. *Global Biogeochemical Cycles*, v.25, GB3025, 2011.

WALTERS, R. A.; CAREY, G. F.; WINTER, D. F. Temperature computation for temperate lakes. *Applied Mathematical Modelling*, v.2, 41-48, 1978.

WANNINKHOF, R.; MGILLIS, W. R. A cubic relationship between air-sea  $CO_2$  exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters*, v. 26, n. 13, pp. 1889-1892, 1999.

WANNINKHOF, R. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, v.97, n.C5, pp.7373-7382, 1992.

WAYNE, R. P. *Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites*. 3 ed. Oxford University Press, 775 pp. New York. 2000.

WEINER, E. R. *Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide*. 2a ed. CRC Press. United States of America. 2000.

WEIPING, H.; JØRGENSEN, S. E.; FABING, Z.; YONGGEN, C.; ZHIXIN, H.; LONGYUAN, Y. A model on the carbon cycling in Lake Taihu, China. *Ecological Modelling*, v.222, pp.2973-2991, 2011.

WEISS, R. F. Carbon Dioxide in Water and Seawater: The solubility of a Non-Ideal Gas. *Marine Chemistry*, v.2, pp. 203-215, 1974.

WEISSENBARGER, S.; LUCOTTE, M.; HOUEL, S.; SOUMIS, N.; DUCHEMIN, E.; CANUEL, R. Modeling the carbon dynamics of the La Grande hydroelectric complex in northern Quebec. *Ecological Modelling*, v.221, pp.610-620, 2010.

WETZEL, R. G. *Limnology*. 2 ed. Saunders HBJ. 1983.

WUEST, A.; LORKE, A. Small-Scale Turbulence and Mixing: Energy Fluxes in Stratified Lakes. In: Likens, G. E. (Editor) *Encyclopedia of Inland Water*. Vol.1, pp-628-635 Oxford: Elsevier. 2009.

XING, Y.; XIE, P.; YANG, H.; NI, L.; YUESI, W.; RONG, K. Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China. *Atmospheric Environment*. v.39, pp. 5532-5540, 2005.

XU, F. L.; JØRGENSEN, S. E.; TAO, S.; LI, B. G. Modeling the effects of ecological engineering on ecosystem health of a shallow eutrophic Chinese lake (Lake Chao). *Ecological Modelling*, v.117, pp.239–260, 1999.

YANG, H.; XING, Y.; XIE, P.; NI, L. RONG, K. Carbon source/sink function of a subtropical eutrophic lake determined from an overall mass balance and a gas exchange and carbon burial balance. *Environmental Pollution*, v.151, pp.559-568. 2008.

YEATES, P. S.; IMBERGER, J. Pseudo two-dimensional simulations of internal and boundary fluxes in stratified lakes and reservoirs. *Intl. J. River Basin Management*, v. 1, n.4, pp. 297–319, 2003.

YEATES, P. S.; IMBERGER, J.; DALLIMORE, C. Thermistor chain data assimilation to improve hydrodynamic modeling skill in stratified lakes and reservoirs. *Journal of Hydraulic Engineering*, v.134, pp.1123-1135, 2008.

ZAMBONI, F.; BARBIERI, A.; POLLI, B.; SALVADÈ, G.; SIMONA, M. The dynamic model Seemod applied to the Southern Basin of Lake Lugano. *Aquatic Sciences*, v.54, n.3, pp.367-380. 1992.

ZHANG, X.; RYGGWLSKI, K. R.; ROSSMAN, R.; PAUER, J. J.; KREIS JR.; R. G. Model construct and calibration of an integrated water quality model (LM2-Toxic) for the Lake Michigan Mass Balance Project. *Ecological Modelling*, v.219, pp.92-106. 2008.

ZHENG, H.; CHAO, H.; ZHAO, X.; CHEN, F.; XU, W.; DUAN, X.; WANG, X.; OUYANG, Z. Spatial-temporal variations of methane emissions from the Ertan hydroelectric reservoir in southwest China. *Hydrological Processes*, v.25, pp.1391-1396. 2011.

ZAPPA, C. J.; RAYMOND, P. A.; TERRAY, E. A.; MCGILLIS, W. R. Variation in Surface Turbulence and the Gas Transfer Velocity over a Tidal Cycle in a Macro-tidal Estuary. *Estuaries*, v. 26, No. 6, pp. 1401–1415, 2003.

ZAPPA, C. J.; MCGILLIS, W. R.; RAYMOND, P. A.; EDSON, J. B.; HINTSA, E. J.; ZEMMELINK, H. J.; DACEY, J. W. H.; HO, D. T. Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems. *Geophysical Research Letters*, v.34, L10601. 2007.

ZENG, X.; RASMUSSEN, T. C.; BECK, M. B.; PARKER, A.; LIN, Z. A biogeochemical model for metabolism and nutrient cycling in a Southeastern Piedmont impoundment. *Environmental Modelling & Software*, v.21, pp.1073-1095. 2006.

ZHU, R.; LIU, Y.; XU, H.; HUANG, T.; SUN, J.; MA, E. LIGUANG, S. Carbon dioxide and methane fluxes in the littoral zones of two lakes. east Antarctica. *Atmospheric Environment*, v.44, pp.304-311. 2010.

# APÊNDICE 1

## BALANÇO DE ENERGIA EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS

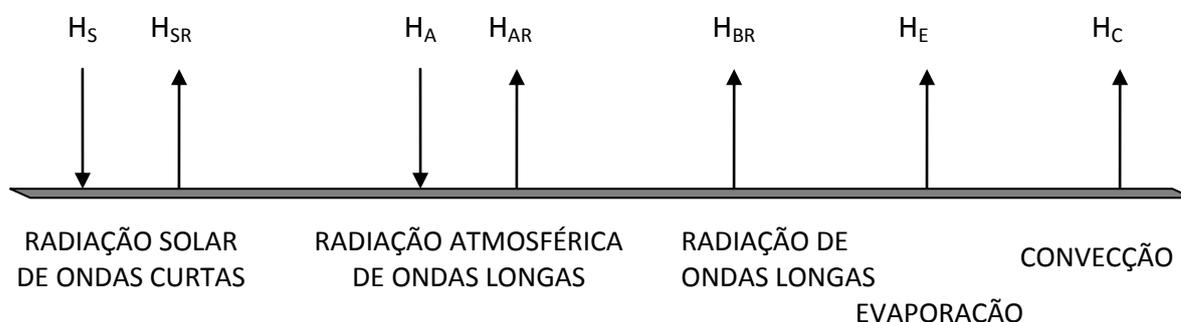
*“In the vast majority of lakes, the vertical temperature distribution and the intensity of vertical mixing are determined predominantly by meteorological forcing at the lake surface.”*

*Peeters et al. (2002)*

As trocas de calor através da interface ar-água são um dos fatores mais importantes que governam a temperatura de um corpo de água (EDINGER *et al.*, 1968), e de forma muito menor as transferências na interface solo-água e energia associada às vazões de entrada e saída (HENDERSON-SELLERS, 1986). O fluxo líquido de energia na superfície da água é a soma das taxas nas quais o calor é transferido por processos radiativos, por evaporação e condução entre a água e o ar. Matematicamente pode-se expressar em termos de radiação por unidade de área (EDINGER *et al.*, 1968) (HENDERSON-SELLERS, 1986) o fluxo líquido de calor  $H_N$  (Figura A1.1) na interface ar-água, como sendo:

$$H_N = (H_S + H_A - H_{SR} - H_{AR}) - (H_{BR} \pm H_C + H_E) \quad (\text{A1.1})$$

na qual  $H_S$  é a radiação solar de ondas curtas,  $H_A$  é a radiação atmosférica de ondas longas,  $H_{SR}$  é a radiação solar de ondas curtas refletida,  $H_{AR}$  é a radiação atmosférica de ondas curtas refletida,  $H_{BR}$  é a radiação de onda longa emitida pela água,  $H_C$  é a transferência de calor por convecção (que pode ser positivo ou negativo) e  $H_E$  é a transferência de calor por evaporação (transportado com a água na mudança de estado físico). Há também os ganhos de energia por precipitação, no entanto, as transferências de energia são muito menores do que as associadas à evaporação, uma vez que a primeira não envolve mudança de estado (HENDERSON-SELLERS, 1986).



**Figura A1.1 – Fluxos de energia na interface ar-água**

O primeiro termo do lado direito da equação A1.1 representa a radiação total absorvida,  $H_R$ , definida como:

$$H_R = H_S + H_A - H_{SR} - H_{AR} \quad (\text{A1.2})$$

A radiação absorvida é independente da temperatura da água e os termos podem ser determinados a partir de observações meteorológicas. Os termos  $H_{BR}$ ,  $H_C$  e  $H_E$  dependem da temperatura da superfície da água, da temperatura do ar, da pressão de vapor de água e da velocidade do vento (EDINGER *et al.*, 1968).

A radiação de ondas curtas refletidas  $H_{SR}$  é medida pelo albedo de ondas curtas,  $a_s$ , definida como a razão da energia refletida e a quantidade incidente. Desta forma:

$$H_{SR} = a_s H_s \quad (\text{A1.3})$$

A consideração convencional de um valor médio para o albedo de 0,07 ao longo do ano é inadequada. O albedo é função do ângulo entre o zênite e os raios solares, do estado da superfície (por exemplo, altura das ondas), das condições de nebulosidade e sólidos suspensos na água. Uma equação para o albedo é apresentada por HENDERSON-SELLERS (1986):

$$a_s = \frac{86400 a_0}{2\pi\lambda} F \quad (\text{A1.4})$$

na qual o valor 86400 representa o número de segundos no dia,  $\lambda$  é o comprimento de meio dia,  $a_0$  é um parâmetro que depende da nebulosidade e do dia Juliano, e  $F$  é um fator de integração. O parâmetro  $a_0$  é determinado por:

$$a_0 = 0,02 + 0,01(0,5 - C) \left\{ 1 - \text{sen} \left[ \frac{\pi(d - 81)}{183} \right] \right\} \quad (\text{A1.5})$$

onde  $C$  é a nebulosidade e  $d$  é o dia juliano. O comprimento de meio dia, em função da latitude  $\varphi$  e da inclinação solar  $\delta$ , é determinado como:

$$\lambda = \cos^{-1}(-\tan\varphi \tan\delta) \quad (\text{A1.6})$$

O fator de integração,  $F$ , é definido como:

$$F = \frac{2 \tan^{-1} \sqrt{B_0}}{\sqrt{b_0^2 - c_0^2}} \quad (b_0^2 - c_0^2) > 0 \quad (\text{A1.7})$$

$$F = \frac{\ln \left( \frac{1 + \sqrt{-B_0}}{1 - \sqrt{-B_0}} \right)}{\sqrt{c_0^2 - b_0^2}} \quad (b_0^2 - c_0^2) < 0 \quad (\text{A1.8})$$

com:

$$b_0 = a_0 + \text{sen}\varphi \text{sen}\delta \quad (\text{A1.9})$$

$$c_0 = \cos\varphi \cos\delta \quad (\text{A1.10})$$

$$B_0 = \frac{b_0 - c_0}{b_0 + c_0} \tan^2 \left( \frac{\pi \lambda}{172800} \right) \quad (\text{A1.11})$$

A inclinação solar,  $\delta$ , é calculada por (STULL, 2000):

$$\delta = \frac{23,45\pi}{180} \cos \left[ \frac{2\pi(d - d_s)}{da} \right] \quad (\text{A1.12})$$

com:  $d_s$  é o dia do ano correspondente ao solstício de inverno (22 de junho no hemisfério sul) e  $da$  é o número de dias do ano (365 ou 366 para ano bissexto).

A nebulosidade  $C$  é definida por (CRAWFORD e DUCHON, 1999) como:

$$C = 1 - \frac{H_s}{H_{SC}} \quad (\text{A1.13})$$

na qual  $H_s$  é a radiação solar incidente, medida nas condições naturais, e  $H_{SC}$  é a radiação solar a céu claro, a qual ocorreria sem interferência da cobertura de nuvens.

A radiação solar de onda curta incidente de céu claro ao nível do solo  $H_{SC}$  é dada por (CRAWFORD e DUCHON, 1999):

$$H_{SC} = \frac{H_{S0}}{\eta^2} \cos \theta T_R T_{pg} T_W T_{aer} \quad (\text{A1.14})$$

e os  $T$ 's são coeficientes de transmissão para o espalhamento de Rayleigh  $T_R$ , absorção de gases permanentes  $T_{pg}$ , vapor de água  $T_W$  e absorção e espalhamento por aerossóis  $T_{aer}$ ,  $\eta$  é a distância Terra-Sol,  $\vartheta$  é o ângulo zenital e  $H_{S0}$  é a constante solar cujo valor é  $1368 \text{ W m}^{-2}$ . A distância Terra-Sol  $\eta$  é dada por (STULL, 2000):

$$\eta = \frac{1 - e^2}{1 + e \cos \left( 2\pi \frac{d - dp}{da} \right)} \quad (\text{A1.15})$$

com  $e = 0,0167$  é a excentricidade da Terra,  $d$  é o dia do ano (dia juliano),  $dp$  é o dia correspondente ao perihélio (3 de janeiro no hemisfério sul) e  $da$  é o número de dias do ano (365 ou 366 se o ano for bissexto) (STULL, 2000). A distância Terra-Sol é dada em unidades astronômicas ( $1\text{au} = 149,5978 \times 10^9 \text{ m}$ ) (MOHR *et al.*, 2008).

O cosseno do ângulo zenital  $\theta$  é dado por (STULL, 2000):

$$\cos \theta = (\sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cosh) \quad (\text{A1.16})$$

onde  $\varphi$  é a latitude,  $h$  é o ângulo horário do sol e  $\delta$  é a inclinação solar (STULL, 2000).

Para um intervalo de tempo de  $\Delta t$  (em segundos), utilizado como passo de cálculo na modelagem, é preciso utilizar um valor médio do ângulo zenital. O valor médio pode ser obtido por (DUARTE, 2004):

$$\overline{\cos \theta} = \frac{1}{h_2 - h_1} \int_{h_1}^{h_2} \cos \theta dh \quad (\text{A1.17})$$

na qual  $h_1$  e  $h_2$  (s) são definidos como

$$h_1 = \left[ (H_{SV} - \Delta t) - 43200 \right] \frac{\pi}{43200} \quad (\text{A1.18})$$

$$h_2 = \left[ H_{SV} - 43200 \right] \frac{\pi}{43200} \quad (\text{A1.19})$$

Nas equações A1.18 e A1.19 o valor 43200 representa o número de segundos de meio dia e  $H_{SV}$  (s) representa a hora solar verdadeira. A solução da equação A1.17 é:

$$\overline{\cos \theta} = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta (h_2 - h_1) + \cos \varphi \cos \delta (\text{sen } h_2 - \text{sen } h_1) \quad (\text{A1.20})$$

A hora solar verdadeira,  $H_{SV}$ , é calculada como (DUARTE, 2004):

$$H_{SV} = H_0 + \frac{\lambda_R - \lambda_0}{15} + \Omega \quad (\text{A1.21})$$

onde  $H_0$  é a hora oficial do local (sem considerar o horário de verão),  $\lambda_R$  é a longitude oficial do local,  $\lambda_0$  é a longitude do meridiano central do fuso horário que engloba o local, o valor 15 representa o comprimento de um fuso em graus e  $\Omega$  é a equação do tempo definida como a diferença entre a hora solar verdadeira e a hora solar média calculada. A equação do tempo,  $\Omega$ , é obtida por (SANDERSON, 2002):

$$\Omega = 60 \left[ 229,18(a + b \cos \Gamma - c \text{sen } \Gamma - d \cos 2\Gamma - e \text{sen } 2\Gamma) \right] \quad (\text{A1.22})$$

sendo que  $a = 0,000075$ ,  $b = 0,001868$ ,  $c = 0,032077$ ,  $d = 0,014615$  e  $e = 0,04089$ .  $\Gamma$  é o ângulo diário:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{365}(d-1) \quad (\text{A1.23})$$

O cálculo do produto do dois primeiros coeficientes,  $T_R$  e  $T_{pg}$ , na equação A1.14 se dá pela expressão empírica (CRAWFORD e DUCHON, 1999):

$$T_R T_{pg} = 1,021 - 0,084 \left[ m_0 \left( 9,49 \cdot 10^{-3} p + 0,051 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A1.24})$$

onde  $p$  é a pressão em kPa e  $m_0$  é a massa de ar óptico a pressão de 101,3 kPa, calculada através de:

$$m_0 = \frac{35}{\sqrt{1224 \cos^2 \theta + 1}} \quad (\text{A1.25})$$

O terceiro coeficiente da equação A1.14,  $T_W$ , é calculado por:

$$T_W = 1 - 0,077 \left( w_{prec} m_0 \right)^{0,3} \quad (\text{A1.26})$$

com  $w_{prec}$  definida como a quantidade de água precipitável (cm) dada por:

$$w_{prec} = \exp \left[ 0,07074 T_D - \ln(G + 1) - 17,951731 \right] \quad (\text{A1.27})$$

onde  $T_D$  é a temperatura de orvalho (K) e  $G$  é um parâmetro que depende da latitude, do período do ano entre outras variáveis. A Tabela A1.1 apresenta valores de  $G$  para algumas latitudes em função da estação do ano.

**Tabela A1.1 – Valores de  $G$  médios por latitude e estação do ano.**

Latitude (°S)	Verão	Outono	Inverno	Primavera	Média
15	3,67	3,82	4,03	3,97	3,87
20	4,52	4,57	4,47	4,50	4,51
25	3,83	3,94	4,03	3,95	3,94
30	3,98	4,13	4,10	4,12	4,08

Fonte: VISWANADHAM (1981)

A temperatura de orvalho  $T_D$  (K) pode ser calculada com base na umidade relativa  $UR$  (variando entre 0 e 1) e temperatura do ar  $T_A$  (K) baseada em uma expressão tradicional apresentada por (STULL, 2000):

$$T_D = \frac{237,3 \times var}{17,2694 - var} + 273,16 \quad (\text{A1.28})$$

na qual:

$$var = \frac{17,2694(T_A - 273,16)}{T_A - 35,86} + \ln UR \quad (A1.29)$$

O coeficiente  $T_{aer}$  é calculado como (CRAWFORD e DUCHON, 1999):

$$T_{aer} = 0,935^{m_0} \quad (A1.30)$$

A emissão de radiação de ondas longa  $H_{BR}$  pela água é descrita pela lei de Stefan-Boltzmann (HENDERSON-SELLERS, 1986):

$$H_{BR} = \varepsilon_W \sigma T_S^4 \quad (A1.31)$$

onde  $\varepsilon_W$  é a emissividade da água que vale  $0,97 \pm 0,005$  (ANDERSON, 1954 apud HENDERSON-SELLERS, 1986) ou  $0,972$  segundo DAVIES *et al.* (1971) apud HENDERSON-SELLERS (1986),  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann que vale  $5,6697 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$  e  $T_S$  é a temperatura da superfície da água (K).

A radiação de onda longa incidente é originada de várias camadas da atmosfera de moléculas, especialmente vapor de água,  $\text{CO}_2$  e água líquida das nuvens presentes na atmosfera. Uma vez que emissões a partir de grandes altitudes são improváveis de alcançar a superfície da água sem reabsorção ou reemissão, é razoável tomar a temperatura de emissão da atmosfera como equivalente à temperatura do ar na camada mais baixa da atmosfera. Calcula-se a radiação incidente de onda longa como (HENDERSON-SELLERS, 1986):

$$H_A = \varepsilon_A \sigma T_A^4 \quad (A1.32)$$

com:  $T_A$  é a temperatura do ar (K) e  $\varepsilon_A$  é a emissividade efetiva da atmosfera. Dentre muitas parametrizações para emissividade uma delas reconhece a dependência com a cobertura de nuvens e a pressão de vapor de água (HENDERSON-SELLERS, 1986):

$$\varepsilon_A = 0,84 - (0,1 - 9,973 \cdot 10^{-6} e_A)(1 - C) \quad 1 - C \geq 0,4 \quad (A1.33)$$

$$\varepsilon_A = 0,84 - (0,175 - 29,92 \cdot 10^{-6} e_A)(1 - C) + 2,693 \cdot 10^{-5} e_A \quad 1 - C < 0,4 \quad (A1.34)$$

onde  $e_A$  é a pressão de vapor de água (kPa). A parcela da radiação de onda longa refletida é:

$$H_{AR} = a_L H_A \quad (A1.35)$$

sendo que  $a_L$  é o albedo de onda longa, que vale 0,03 (GIANNIOU e ANTONOPOULOS, 2007).

A perda de calor por evaporação  $H_E$  pode ser obtida pela expressão:

$$H_E = L\rho E \quad (\text{A1.36})$$

na qual  $L$  é o calor latente de evaporação,  $\rho$  é a massa específica do vapor de água evaporado e  $E$  é a taxa de evaporação ( $\text{mm d}^{-1}$ ). A taxa de evaporação é muitas vezes fundamentada em equações de transferência de massa, descrita em função da velocidade do vento, da diferença entre a pressão de vapor na superfície da água e na atmosfera e de um coeficiente de transferência de massa empírico (DARWISH, 1998):

$$E = C_E u_2 (e_s - e_A) \quad (\text{A1.37})$$

com:  $u_2$  é a velocidade do vento a 2 metros de altura ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $e_s$  é a pressão de saturação do vapor de água (kPa) à temperatura da superfície da água ( $T_s$ ),  $e_A$  é a pressão do vapor de água real (kPa), ou seja, a pressão de saturação do vapor de água à temperatura do ponto de orvalho ( $T_D$ ) do ar ambiente e  $C_E$  ( $\text{mm s m}^{-1} \text{d}^{-1} \text{kPa}^{-1}$ ) é o coeficiente de transferência empírico determinado pela equação (A1.38) (HARBECK, 1962) e utilizado por outros pesquisadores (ALI *et al.*, 2008) (HOSTETLER e BARTLEIN, 1990) (ABTEW, 2001):

$$C_E = 2,909.A^{-0,05} \quad (\text{A1.38})$$

na qual  $A$  é a área superficial do lago ( $\text{km}^2$ ). Existem muitas formulações empíricas parametrizadas também em função da velocidade do vento, temperatura, radiação (DARWISH, 1998) e outras baseadas em critérios de estabilidade atmosférica, como o comprimento de estabilidade de Monin-Obukhov (CANCELLI, 2006).

A medida de velocidade de vento numa estação fixa nem sempre ocorre a 2 m de altura em relação ao nível de água uma vez que ocorre variação de nível em lagos e principalmente em reservatórios. A correção pode ser feita considerando o perfil de velocidade regido pela lei logarítmica (STULL, 2000):

$$u = \frac{u^*}{\kappa} \ln \left( \frac{z}{z_0} \right) \quad (\text{A1.39})$$

sendo que  $u^*$  é a velocidade de atrito ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $\kappa$  é a constante de von-Kárman (0,4),  $z$  é a altura de medição (m) e  $z_0$  é a altura de rugosidade da superfície (m), que para a superfície da água é aproximadamente 0,0002 m. A correção para a velocidade a 2 m pode ser feita por:

$$u_2 = u_z \frac{\ln(2/z_0)}{\ln(z/z_0)} \quad (\text{A1.40})$$

A perda de calor por condução,  $H_C$ , pode ser avaliada pela razão de Bowen,  $B$  (GIANNIOU, ANTONOPOULOS, 2007):

$$B \equiv H_C/H_E = \gamma(T_S - T_A)/(e_S - e_A) \quad (\text{A1.41})$$

onde  $\gamma$  é a constante psicrométrica e é dada pela expressão (dos REIS e DIAS, 1998)

$$\gamma = \frac{c_{pA} p}{0,622L} \quad (\text{A1.42})$$

na qual  $c_{pA}$  é o calor específico do ar a pressão constante ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), o termo 0,622 é a razão do peso molecular do vapor de água e do ar seco ( $=18,016/28,996$ ),  $p$  é a pressão atmosférica (kPa) e  $L$  é o calor latente de vaporização ( $\text{J kg}^{-1}$ ).

A pressão de saturação do vapor de água na superfície do lago,  $e_S$ , pode ser estimada com precisão superior a 0,1 % na faixa de -50 a 140 °C pela equação (RICHARDS, 1971):

$$e_S = 101,325 \exp(13,3185.t_K - 1,9760.t_K^2 - 0,6445.t_K^3 - 0,1299.t_K^4) \quad (\text{A1.43})$$

sendo:

$$t_K = 1 - 373,15/T_S \quad (\text{A1.44})$$

A pressão de vapor de água do ar,  $e_A$ , é calculada com base na medida de umidade relativa ( $UR$ ) e na pressão de saturação do vapor de água no ar ambiente  $e_{SA}$ :

$$e_A = e_{SA} \cdot UR \quad (\text{A1.45})$$

na qual  $e_{SA}$  é calculado pela equação (A1.43) e (A1.44) substituindo  $T_S$  por  $T_A$  e  $UR$  varia entre 0 e 1.

O calor latente de vaporização  $L$  ( $\text{J kg}^{-1}$ ) pode ser obtido pela expressão (HENDERSON-SELLERS, 1986):

$$L = 1,91846 \cdot 10^6 \left[ T_S / (T_S - 33,91) \right]^2 \quad (\text{A1.46})$$

Apesar de muitas substâncias dissolvidas afetarem as propriedades termodinâmicas da água dos lagos, muitos pesquisadores consideram as propriedades da água do lago similares às da água pura. A massa específica da água pura (desconsiderando o efeito da salinidade) à pressão de 1 atm (nível do mar),  $\rho_0$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ), como função da temperatura é aproximada pela equação (CHEN e MILLERO, 1977):

$$\rho_0 = 999,8395 + 6,7914 \cdot 10^{-2} T - 9,0894 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,0171 \cdot 10^{-4} T^3 - 1,2846 \cdot 10^{-6} T^4 + 1,1592 \cdot 10^{-8} T^5 - 5,0125 \cdot 10^{-11} T^6 \quad (\text{A1.47})$$

onde  $T$  é a temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ . O efeito de compressibilidade é obtido por equações corretoras em função da pressão  $P$  (bar) e da temperatura (CHEN e MILLERO, 1977):

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - P/K} \quad (\text{A1.48})$$

na qual o parâmetro  $K$  (bar), também desconsiderando a dependência com a salinidade, em função da temperatura,  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), é dado por:

$$K = 19652,17 + 148,376T - 2,329T^2 - 1,3963 \cdot 10^{-2} T^3 - 5,9 \cdot 10^{-5} T^4 + (3,2918 - 1,719 \cdot 10^{-3} T + 1,684 \cdot 10^{-4} T^2) P \quad (\text{A1.49})$$

A relação entre a pressão e a profundidade é dada por:

$$z = \frac{9,72659P - 2,2512 \cdot 10^{-5} P^2 + 2,279 \cdot 10^{-10} P^3 - 1,82 \cdot 10^{-15} P^4}{g + 1,092 \cdot 10^{-6} P} \quad (\text{A1.50})$$

A aceleração da gravidade,  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ), em função da latitude  $\phi$ , é dada por (FOFONOFF, MILLARD, 1983):

$$g = 9,780318 \left( 1 + 5,2788 \cdot 10^{-3} \text{sen}^2 \phi + 2,36 \cdot 10^{-5} \text{sen}^4 \phi \right) \quad (\text{A1.51})$$

O calor específico da água a pressão constante,  $c_p$  ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), em função da temperatura,  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), desconsiderando os efeitos da salinidade e da pressão, pode ser obtido pela expressão (FOFONOFF, MILLARD, 1983):

$$c_p = 4217,4 - 3,720283T + 0,1412855T^2 - 2,654387 \cdot 10^{-3} T^3 + 2,093236 \cdot 10^{-5} T^4 \quad (\text{A1.52})$$

# APÊNDICE 2

## MODELO DE EVOLUÇÃO TÉRMICA EM LAGOS

*“There were strong and significant differences between CO<sub>2</sub> fluxes observed during nonconvective and convective conditions within the lakes.”*

*Eugster et al. (2003)*

*“... other processes, such as convective cooling, contribute significantly to gas exchange when the wind speeds are low.”*

*Crusius e Wanninkhof (2003)*

Um conceito termodinâmico muito interessante, está ligado ao fato de que grande parte da radiação solar incidente na superfície da massa líquida é absorvida nos primeiros metros e se manifesta na forma de calor. A energia calorífica se propaga por condução, por característica da difusão molecular de forma lenta e por advecção. Na ausência de ventos ou processos que induzam a mistura da massa líquida ocorre uma estratificação devido à queda de temperatura, e aumento da densidade, com a profundidade. Nestas condições o lago é dito estratificado.

A estratificação resulta de um forte gradiente de densidade que separa as camadas superficial e profunda. A variação da densidade da água com a profundidade cria uma barreira ao transporte de calor e substâncias dissolvidas, sendo sua eficiência função da ausência ou presença destas camadas de diferentes densidades. Quando o perfil de temperatura é quase constante ou se a camada superior é mais fria que a inferior os processos de mistura são mais intensos. Sob estas condições o lago encontra-se em instabilidade térmica (ESTEVEES, 1998).

Em lagos e reservatórios com profundidade maior do que poucos metros a experiência demonstra que ocorrem ciclos de estratificação e desestratificação da coluna de água. O parâmetro mais importante que regula este fenômeno é a temperatura. Durante as estações mais quentes do ano a água próxima à superfície é aquecida e apresenta menor densidade, enquanto as águas mais profundas permanecem mais frias e mais densas (WUEST e LORCKE, 2009).

Em altas temperaturas, pequenas variações formam um perfil tão estável quanto as grandes variações a baixas temperaturas. Isto se deve ao fato de que a altas temperaturas a variação da densidade é maior do que a baixas temperaturas (ESTEVEES, 1998).

Durante o início das estações quentes, é muito comum os lagos apresentarem a coluna de água aproximadamente homotérmica, uma vez que o calor recebido nas camadas superiores pela radiação solar é transportado para as camadas mais profundas por correntes induzidas pelo vento e turbulência. Conforme a taxa de transferência de calor aumenta, a taxa em que o calor é recebido nas camadas superficiais passa a ser maior do que transportada para as camadas inferiores, e a temperatura da superfície aumenta. Com a continuação do aquecimento se desenvolve um ponto de inflexão no perfil de temperatura e uma camada superficial bem misturada. O ponto de máximo gradiente é a termoclina, que desce lentamente para águas mais profundas e frias (SUNDARAM e REHM, 1971).

Em termos matemáticos a zona da termoclina existe se a derivada segunda da temperatura com respeito à profundidade é igual a zero:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z_T, t) = 0 \quad (\text{A2.1})$$

na qual  $z_T$  corresponde à profundidade da primeira inflexão do perfil de temperatura abaixo da superfície. A idéia é coerente visto que o ponto de inflexão, que define a posição da termoclina, ocorre numa posição de máximo gradiente. Uma posição de máxima é reconhecida quando a derivada de sua função é nula. Neste caso a função é o gradiente, de forma que se deve tomar a derivada segunda (ORLOB e SELNA, 1970).

Nos meses mais frios a temperatura da água na superfície inicia o processo de resfriamento devido ao fluxo negativo de energia, isto é, energia é extraída da água. A camada superficial resfria mais rapidamente que a inferior. A inversão de densidades torna o sistema instável. O resultado é uma mistura intensa, provavelmente mais intensa do que a que pode ser induzida pelo vento e ação de ondas, que mistura massas de água de diferentes densidades até que a densidade da zona afetada fique uniforme (ORLOB e SELNA, 1970). Este processo de resfriamento também ocorre quando o lago atinge o conteúdo máximo de calor e as camadas superficiais são misturadas pela ação dos ventos e processos convectivos devido ao resfriamento da superfície (SUNDARAM e REHM, 1971).

Este processo é tão mais intenso quanto maior a taxa de resfriamento. Conforme a estação fria avança a mistura pode compreender toda a coluna de água, apresentando um perfil de densidade (ou temperatura) uniforme, uma condição de equilíbrio neutro (ORLOB e SELNA, 1970).

A mistura das águas mais densas com as águas menos densas implica em movimentos verticais e, portanto, a necessidade de energia mecânica. A estratificação garante maior estabilidade na coluna de água e reduz ou até mesmo inibe misturas verticais que podem ter origem no resfriamento durante a noite da camada superficial. Mas em geral a maior fonte de energia para as misturas verticais é o vento, enquanto que a vazão afluyente dos rios contribui com uma parcela muito menor nesses processos.

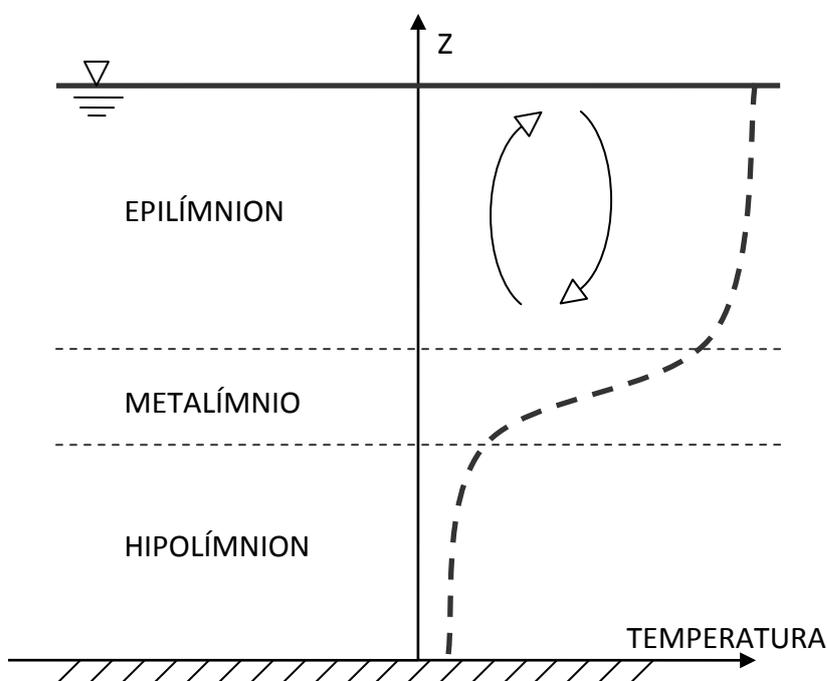
O efeito da mistura provocada pela entrada do rio no reservatório é apenas local e menos eficiente do que os ventos. A lâmina de água recebe apenas uma fração da energia dos ventos, aproximadamente 3,5 % uma vez que a água possui densidade 800 vezes superior a do ar e a quantidade de movimento é conservada na interface ar água (WUEST e LORCKE, 2009).

Mas parte dessa energia gera ondas superficiais que são dissipadas próximas às margens. O restante da energia, que corresponde a valores entre 1,5–3,0 % da energia do vento gera escoamento na superfície (WUEST e LORCKE, 2009).

A mistura promovida pela ação dos ventos é governada essencialmente pela tensão de cisalhamento  $\tau$  ( $\text{N m}^{-2}$ ) que representa a dinâmica da turbulência na superfície. Esta tensão é igual ao transporte turbulento de quantidade de movimento horizontal da atmosfera para a massa líquida. Parte é consumida na aceleração e manutenção de ondas enquanto o restante gera correntes turbulentas na camada superficial. A soma destas duas tensões representa a tensão total devido ao vento (IMBODEN e WUEST, 1995) (WUEST e LORCKE, 2009).

Portanto, existem fundamentalmente dois mecanismos que geram turbulência na camada superficial: (i) a ação dos ventos que causa cisalhamento e ondas na superfície e (ii) resfriamento da superfície causando submersão das águas mais densas e frias. Em águas mais rasas e/ou com elevada vazão a turbulência tem origem por outras fontes.

Analisando o perfil de temperatura estratificado da Figura A2.1 observa-se que a coluna de água pode ser dividida termicamente em 3 regiões com diferentes gradientes e valores de temperatura, resistentes a mistura. A camada superior, epilímnion, caracterizada por uma temperatura aproximadamente uniforme, mais quente e razoavelmente turbulenta, uma camada inferior, hipolímnion, mais fria e de maior densidade, e entre as duas camadas existe uma região de transição marcada por um forte gradiente de temperatura denominada metalímnion. A região caracterizada pelo ponto de máximo gradiente é denominada termoclina. Na prática podem acontecer várias termoclinas num mesmo perfil (ESTEVES, 1998) (WETZEL, 1983).



**Figura A2.1 – Representação do padrão de estratificação térmica.**

Fonte: ESTEVES (1998)

A estabilidade local da estratificação de densidade é quantificada pela frequência de Brunt-Väisälä  $N$  ( $s^{-1}$ ) definida por:

$$N^2 = -\frac{g}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (\text{A2.2})$$

na qual  $\rho$  é a massa específica ( $kg\ m^{-3}$ ),  $\rho_0$  é o valor médio no intervalo diferencial,  $g$  é a aceleração da gravidade ( $m\ s^{-2}$ ) e  $z$  (m) é a coordenada na direção vertical (positiva para cima). A equação A2.2 é definida apenas para estratificação estável,  $\partial\rho/\partial z < 0$ .  $N$  é

comumente usado para quantificar a intensidade da estratificação de densidade (IMBODEN e WUEST,1995).

Em reservatórios estratificados, correntes induzidas pelo vento e a estrutura da termoclina controlam a distribuição vertical de calor, substâncias dissolvidas e nutrientes na coluna de água. Estratificação no verão age como uma barreira para a mistura na coluna de água. As águas quentes do epilímnio não se misturam com as águas frias e mais densas do hipolímnio. O resultado da mistura incompleta da massa líquida, ausência de luz para fotossíntese no hipolímnio é a formação de uma condição anóxica (BELOLIPETSKY *et al.*, 2010).

O ciclo diário de aquecimento e resfriamento pode influenciar o fluxo difusivo de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. A estratificação temporária durante o dia no epilímnio depende da insolação, da estratificação residual do dia anterior e da velocidade do vento. Durante o dia o fluxo é menor e quando cai a noite ocorre perda de energia na superfície e ocorrem correntes convectivas aumentando o fluxo difusivo de metano e dióxido de carbono (CRILL *et al.*, 1988). O uso de sensores automáticos de CO<sub>2</sub> e cadeias de termistores podem produzir séries de dados valiosas para compreender melhor as emissões de CO<sub>2</sub> RUDDORF *et al.* (2011).

A temperatura e a salinidade influenciam a solubilidade dos gases e o número de Schmidt, impactando na velocidade de transferência dos gases. Para alguns gases de relevância biogeoquímica como CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O a solubilidade cai tipicamente aproximadamente 50% entre 0 e 25°C e o número de Schmidt pode cair 3 vezes entre 0 e 20°C. Desta forma a temperatura é muito importante para definir a solubilidade e a velocidade de transferência e o conhecimento da estrutura térmica e de salinidade do corpo hídrico possui implicações importantes na quantificação da transferência de gases (UPSTILL-GODDARD, 2006).

Uma revisão completa sobre os processos de estratificação em lagos é apresentada por Boehrer e Schultze (2008).

## **A2.1 MODELOS 1-D**

Um dos principais objetivos da engenharia limnológica é determinar as variações temporal e espacial de constituintes químicos ou biológicos em um sistema aquático. O transporte é um dos fatores dominantes para compreender e prever o comportamento das substâncias em lagos. Para este propósito muitos modelos numéricos foram desenvolvidos no passado, dentre os quais a grande maioria é unidimensional (GOUDSMIT *et al.*, 2002). A hipótese de unidimensionalidade é justificada para lagos de tamanho pequeno e médio, uma vez que as variações horizontais de temperatura e concentração de substâncias não são significativas na maioria dos casos, porque o transporte vertical em lagos estratificados verticalmente é aproximadamente 10<sup>3</sup>–10<sup>5</sup> vezes menor do que o transporte horizontal (IMBODEN e WUEST, 1995). Ou seja, quando a estratificação se estabelece em pequenos e

médios reservatórios/lagos, as heterogeneidades transversais e longitudinais são negligenciáveis perante as que ocorrem na direção transversal (BONNET *et al.*, 2000). Adicionalmente, os processos de transformação (reações químicas e biológicas) de constituintes de uma fonte pontual simulados por um modelo unidimensional devem ser mais lentos do que o transporte horizontal, caso contrário, gradientes horizontais podem ocorrer, fato inconsistente com a hipótese de unidimensionalidade (GOUDSMIT *et al.*, 2002).

Os modelos permitem quantificar os processos de mistura que governam não só a estrutura térmica do lago/reservatório como também os transportes de nutrientes e a distribuição de matéria dissolvida e particulada. O perfil vertical de temperatura é usualmente obtido resolvendo a equação de transferência de calor que contempla as fontes de calor, os processos advectivos nas entradas e saídas e a difusão molecular e turbulenta. Usualmente são aplicados modelos unidimensionais e existem essencialmente 2 categorias destes modelos (BONNET *et al.*, 2000) (GOUDSMIT *et al.*, 2002) e mais recentemente podem ser desdobrados em 4 categorias (STEPANENKO *et al.*, 2010).

A primeira categoria é baseada em modelos de fechamento de turbulência (por exemplo,  $k-\epsilon$ ), que avaliam a produção, transporte, dissipação e conteúdo de energia cinética turbulenta. São exemplos desta categoria o DYRESM (HAMILTON e SHALADOW, 1997), o AQUASIM (REICHERT, 1995; REICHERT, 1998) e SIMSTRAT (GOUDSMIT *et al.*, 2002) (PETTERS *et al.*, 2002). O modelo DYRESM difere por ser um modelo lagrangeano, podendo neste caso pertencer a uma categoria específica, sem outro representante. A terceira categoria trata a turbulência através de formulações mais simples, valores pré-definidos ou parametrizações com respeito a critérios de estabilidade. São exemplos desta categoria o MINLAKE (RILEY e HEINZ, 1987) (RILEY e HEINZ, 1988), DyLEM-1D (BONNET e POULIN, 2004) (BONNET *et al.*, 2000) e diversos outros que foram publicados desde a década de 60 utilizando diferentes formulações (HOSTETLER e BARTLEIN, 1990) (TUCKER e GREEN, 1977) (HENDERSON-SELLERS, 1984) (MOMMI e ITO, 2008) (GIANNIOU e ANTONOPOULOS, 2007) (SUNDARAM e REHM, 1973) (ANTONOPOULOS e GIANNIOU, 2003) (HENDERSON-SELLERS, 1986) (BEDFORD e BABAJIMOPOULOS, 1977) (HENDERSON-SELLERS, 1985) (BABAJIMOPOULOS e PAPADOPOULOS, 1986) (McCORMICK e SCAVIA, 1981) (HONDZO e STEFAN, 1993) (HONDZO e STEFAN, 1991) (KARAGOUNIS *et al.*, 1993). A quarta categoria engloba os modelos baseados na teoria da similaridade, na qual uma forma fixa do perfil de temperatura é assumida. Rahman e Marcotte (1974) e o modelo FLAKE (MIRONOV, 2008; MIRONOV *et al.*, 2010) são exemplos desta categoria.

A comparação dos diferentes tipos de modelos foi objeto de poucos estudos, mais recentemente através dos trabalhos de Perroud *et al.* (2009) e Stepanenko *et al.* (2010).

A principal diferença entre estas categorias é que a primeira requer maior quantidade de dados de entrada e apresenta melhor precisão na descrição dos processos. Enquanto que a segunda categoria é de mais fácil implementação devido ao menor necessidade de informações, mas em virtude disso apresenta menor resolução temporal.

## A2.2 O MODELO MATEMÁTICO

O modelo desenvolvido nesta pesquisa se enquadra na segunda categoria, na qual se considera a importância no vento na mistura da água do epilímnio e a estabilidade é dominante no metalímnio e hipolímnio.

A equação de difusão turbulenta vertical unidimensional de calor é (HENDERSON-SELLERS, 1986; NAKAMURA e HAYAKAWA, 1991):

$$A(z) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ A(z) K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right] - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial A(z) q(z)}{\partial z} \quad (\text{A2.3})$$

onde,  $T(z,t)$  é a temperatura, a qual é função da profundidade  $z$  (m) e do tempo  $t$  (s),  $z$  (m) é a coordenada vertical cujo sentido é assumido positivo para baixo a partir da superfície da água,  $A(z)$  é a área da seção horizontal em função da profundidade ( $\text{m}^2$ ),  $q(z,t)$  é a distribuição interna de fonte de calor oriunda da absorção da radiação solar na coluna de água ( $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $K_z (=D_0+E)$  é o coeficiente de difusão ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $D_0$  é a difusividade molecular ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $E(z,t)$  é a difusividade turbulenta ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\rho$  é a massa específica da água ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e  $c_p$  é o calor específico da água ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), estes dois últimos funções da temperatura.

As principais dificuldades em aplicar a equação A2.3 para prever a evolução térmica do lago residem na especificação da difusividade térmica turbulenta como função da temperatura e do espaço, especificação do termo de absorção de radiação solar ao longo da coluna de água e especificação das condições de contorno apropriadas (DAKE e HALERMAN, 1969).

A fração da radiação de onda curta não absorvida na superfície pode penetrar até grandes profundidades e aquecer as águas profundas diretamente. A profundidade de penetração é governada pela turbidez que é causada por sólidos suspensos e seu efeito é quantificado pelo coeficiente de extinção, que é inversamente proporcional à profundidade medida com o disco de Secchi HENDERSON-SELLERS (1986).

A radiação absorvida ao longo da profundidade é variável. Medições realizadas demonstraram que na região superficial ocorre uma rápida atenuação seguida de uma variação exponencial com a profundidade (DAKE e HALERMAN, 1969). A fonte é dada por uma distribuição exponencial de radiação solar:

$$q(z) = (1 - \beta) q_{sn} \exp(-\eta z) \quad (\text{A2.4})$$

onde,  $\eta$  é o coeficiente de absorção (ou também: extinção, atenuação) da radiação solar na água ( $\text{m}^{-1}$ ) que depende da claridade da água,  $\beta$  é a fração da radiação solar líquida de onda curta  $q_{sn}$  que é absorvida na superfície ( $\text{W m}^{-2}$ ). Os modelos são discredizados geralmente,

mas não necessariamente, em intervalos diferenciais regulares de espaço  $\Delta z$ . Desta forma, a intensidade média da radiação em uma camada  $\Delta z$  é dada por:

$$\bar{q} = \frac{1}{\Delta z} \int_z^{z+\Delta z} (1-\beta)q_{sn}e^{-\eta z} dz = \frac{(1-\beta)q_{sn}e^{-\eta z}}{\eta\Delta z} (1-e^{-\eta\Delta z}) \quad (\text{A2.5})$$

A consideração de  $\beta=1$  implica que toda radiação solar é absorvida na superfície enquanto que com  $\beta=0$  assume-se que a radiação solar é completamente transmitida. Alguns pesquisadores encontraram valores aproximadamente constantes para  $\beta$  e igual a 0,4 (DAKE e HALERMAN, 1969).

A radiação solar líquida é a radiação incidente menos a radiação refletida, avaliada pelo albedo, que pode ser calculada por:

$$q_{sn} = (1-a_s)Q_s \quad (\text{A2.6})$$

na qual,  $a_s$  é a refletividade da radiação de onda curta na superfície da água (calculada pela equação A2.5) e  $Q_s$  é a radiação bruta de onda curta incidente na superfície da água ( $\text{W m}^{-2}$ ).

O valor do coeficiente de extinção  $\eta$  varia entre  $0,1 \text{ m}^{-1}$  e  $3,0 \text{ m}^{-1}$ . Valores altos do coeficiente de atenuação resultam em elevados gradientes de densidade (temperatura) de forma que a energia do vento não é suficiente para quebrar a estratificação. Valores de  $\eta$  muito elevados também são irrealistas para o lago de águas pouco turvas, pois iria requerer uma concentração muito grande de fitoplâncton que possui um papel importante na absorção da radiação (STEFAN e FORD, 1975).

Hondzo e Stefan (1993) apresentam uma relação para estimativa do coeficiente de atenuação em função da profundidade de Secchi ( $Z_{sd}$ )

$$\eta = 1,84/Z_{sd} \quad (\text{A2.7})$$

O coeficiente de extinção pode ser estimado por (HONDZO e STEFAN, 1991):

$$\eta = \eta_w + \eta_{ss}SS + \eta_{ch}(chla) \quad (\text{A2.8})$$

na qual  $\eta_w$  é o coeficiente de extinção da água do lago,  $\eta_{ss}$  (0,043) é o coeficiente de extinção devido aos sedimentos suspensos ( $\text{L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ ),  $SS$  é a concentração de sedimento inorgânico suspenso ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\eta_{ch}$  (0,016) é o coeficiente de extinção devido à clorofila ( $\text{L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ ) e  $chla$  é a concentração de clorofila a ( $\text{mg L}^{-1}$ ). O coeficiente  $\eta_w$  não é o coeficiente de extinção somente da água pura, mas inclui o efeito combinado das substâncias dissolvidas especialmente cor, causado por compostos orgânicos dissolvidos, assim  $\eta_w$  é particular de cada lago (HONDZO e STEFAN, 1991).

Este modelo de penetração da radiação solar não garante que toda energia incidente na água seja absorvida, e o erro deste cálculo depende do valor de  $\eta$  e da profundidade do lago. O Apêndice 3 trata de um método desenvolvido para garantir o balanço de energia neste caso.

A condição de contorno na superfície da água é de fluxo de calor prescrito ( $q_n$ ), o qual é a soma dos fluxos de radiação solar, radiação atmosférica e perdas por evaporação, condução e reflexão da radiação. Esta condição é descrita pela equação (BABAJIMOPOULOS e PAPADOPOULOS, 1986):

$$\rho c_p K_z \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = -q_n \quad (\text{A2.9})$$

onde  $q_n$  é diferente da equação A1.1 pelo fato de que o balanço da radiação na superfície da água não considera a parcela da energia absorvida ao longo da coluna de água. Desta forma:

$$q_n = \beta(1-a_s)Q_s + (1-a_L)Q_A - (Q_{BR} + Q_C + Q_E) \quad (\text{A2.10})$$

A condição de contorno na fronteira inferior é de fluxo nulo (HOSTETLER e BARTLEIN, 1990), de modo que:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=H} = 0 \quad (\text{A2.11})$$

A Figura A2.2 ilustra um esquema da representação física do modelo, as condições de contorno e os forçantes meteorológicos que atuam na superfície do lago.

A energia transferida no fundo através do sedimento existe, mas em lagos de profundidade moderada é pequena comparada com a absorção na superfície e ao longo da coluna de água. Em lagos rasos o sedimento pode absorver energia solar em quantidade significativa e uma parcela dessa energia pode ser transferida para a água a qual ainda é pequena comparada com a absorção direta pela água (WETZEL, 1983). O fluxo de calor geotérmico na fronteira é da ordem de 0,05–0,10 W m<sup>-2</sup> e pode ser desprezado na maioria dos casos (JOEHNK e UMLAUF, 2001).

Uma das maiores dificuldades na análise hidrotérmica de lagos é a incorporação do fenômeno de transporte turbulento (ALDAMA *et al.*, 1989). Modelos baseados na difusividade turbulenta não fazem considerações a priori de homogeneidade no epilímnion e usam relações empíricas para o coeficiente de difusão (BELL, 2006). O coeficiente de difusão turbulenta,  $E$ , é parametrizado e pode ser calculado através das equações A2.12 a A2.14:

$$E = E_0 f \quad (\text{A2.12})$$

$$f = (1 + \sigma Ri)^{-n} \quad (\text{A2.13})$$

$$Ri = \frac{N^2}{(\partial u / \partial z)^2} \quad (\text{A2.14})$$

nas quais  $E_0$  é o coeficiente de difusão para a condição neutra (sem instabilidades),  $\sigma$  e  $n$  são constantes,  $Ri$  é o número de Richardson e  $\partial u / \partial z$  é o gradiente de velocidade. A análise de sensibilidade sugere que o valor da difusividade na superfície altera pouco os resultados, no entanto, variações no parâmetro  $\sigma$  alteram a profundidade da termoclina.

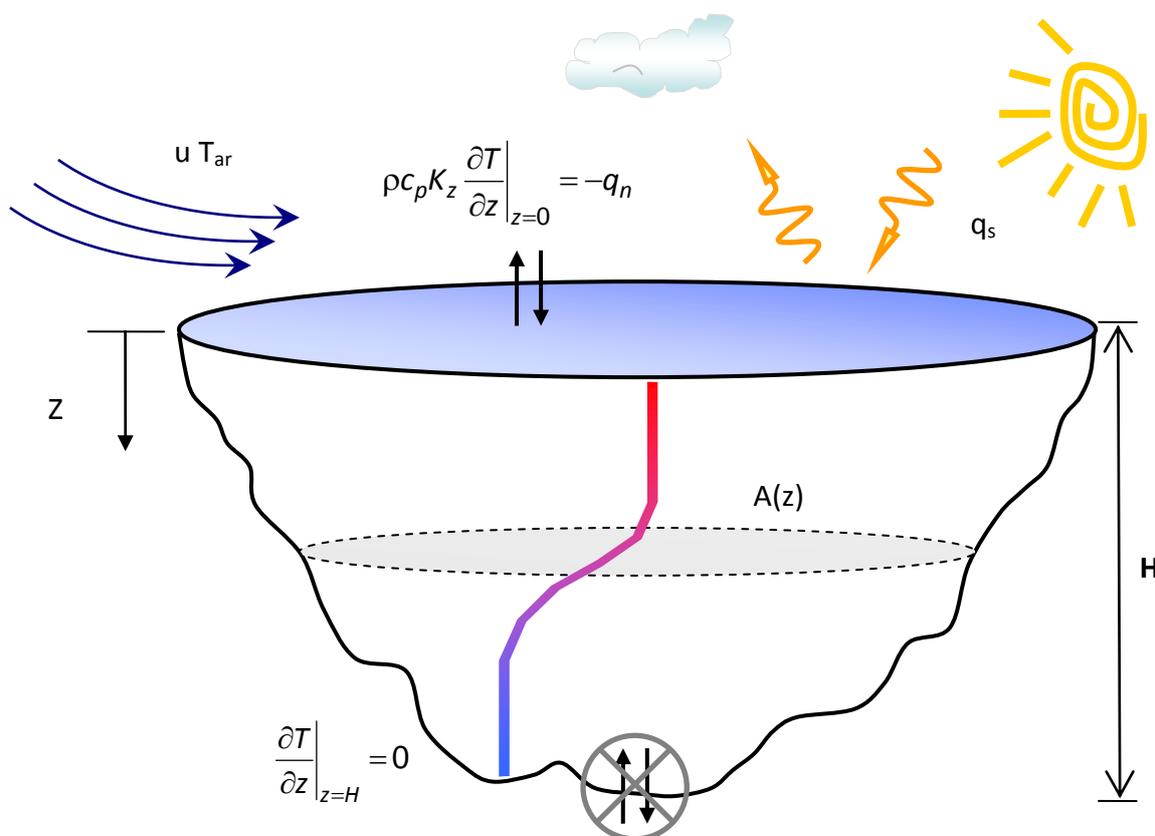


Figura A2.2 – Esquema do modelo, condições de contorno e forçantes.

O número de Richardson é um parâmetro adimensional que é a razão entre (a) a taxa de entrada de energia turbulenta via cisalhamento na superfície e a (b) taxa necessária para os vórtices trabalharem contra a gravidade para perturbar a estratificação de densidade. A magnitude da razão  $b/a$  determina se a turbulência aumenta ou diminui. Para valores de  $Ri$  menores que 0,25 o perfil se torna instável e ocorre mistura turbulenta (WETZEL, 1983).

A parametrização com o número de Richardson exige que os seguintes critérios sejam satisfeitos HENDERSON-SELLERS (1984):

$$\begin{aligned} f(Ri) &= 1 \quad \text{quando } Ri = 0 \\ f(Ri) &\rightarrow 0 \quad \text{quando } Ri \rightarrow 0 \end{aligned} \tag{A2.15}$$

A equação A2.12 satisfaz estes critérios. Outras parametrizações já foram testadas e utilizadas com resultados razoáveis.

Frequentemente o número de Richardson aparece na forma:

$$Ri = -\frac{\alpha_v g \kappa^2 z^2}{u_*^2} \frac{\partial T}{\partial z} \tag{A2.16}$$

na qual  $u^*$  é a velocidade de corte ( $\text{m s}^{-1}$ ) que aparece na formulação considerando válida a lei da parede  $\partial u / \partial z = u_* / \kappa z$ ,  $\kappa$  é o coeficiente de Von Karman ( $\approx 0,4$ ),  $g$  é a aceleração da gravidade ( $\text{m s}^{-2}$ ) e  $\alpha_v$  é o coeficiente de expansão volumétrico ( $\text{K}^{-1}$ ). O coeficiente  $\alpha_v$  é definido como:

$$\alpha_v = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T} \tag{A2.17}$$

Sob condições de estabilidade neutra e analogia de Reynolds pode-se parametrizar:

$$E_0 = u_* C_w \tag{A2.18}$$

na qual  $C_w$  (m) é um parâmetro. A velocidade de atrito ( $u^*$ ) é (HENDERSON-SELLERS, 1985):

$$u_* = \left( \frac{C_d u^2 \rho_a}{\rho_w} \right)^{1/2} \tag{A2.19}$$

na qual  $C_d$  é o coeficiente de arrasto,  $u$  é a velocidade do vento ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $\rho_a$  é a massa específica do ar ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e  $\rho_w$  é a massa específica da água ( $\text{kg m}^{-3}$ ). Valores típicos de  $C_d$  são próximos a  $1,2 \times 10^{-3}$ , de  $\rho_a$   $1,22 \text{ kg m}^{-3}$  e  $\rho_w$  é aproximadamente  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ , de forma que:

$$u_* \cong 1,2 \cdot 10^{-3} u \tag{A2.20}$$

O uso da equação da lei da parede limita a aplicação do modelo para o epilímnio porque a equação é estritamente válida para fluidos homogêneos e em regiões rasas o suficiente para não serem afetadas pela rotação. Pode ser assumido que em lagos com termoclinas localizadas a pequenas profundidades, as forças de empuxo dominam em relação aos efeitos rotacionais na limitação da transferência vertical de quantidade de movimento. Isto posto, os efeitos rotacionais são ignorados no cálculo das difusividades turbulentas. A parametrização da difusividade não pode ser usada explicitamente no

hipolimnio uma vez que viola as suposições em relação à tensão tangencial. Uma alternativa comumente utilizada é considerar a difusividade constante e igual ao menor valor da termocline (MCCORMICK e SCAVIA, 1981).

O modelo matemático baseado na equação A2.3 pode gerar perfis de temperatura instáveis como os ilustrados na Figura A2.3. Um perfil como este (águas mais frias sobre águas mais quentes) gera uma distribuição instável de densidades e causa mistura vertical (DAKE e HALERMAN, 1969). Estes fenômenos ocorrem frequentemente no final da estação quente, quando o reservatório começa a perder calor para o ambiente e a estratificação nas camadas superiores começa a ficar instável. Em outras palavras, a turbulência nestas camadas é aumentada, ao invés de suprimida, pelas forças de empuxo. Nestas condições o número de Richardson não mais constitui um parâmetro representativo visto que neste caso o mecanismo dominante de transporte nas camadas superficiais é a turbulência convectiva e a turbulência induzida pela ação dos ventos apresenta um efeito menor nos processos de mistura (SUNDARAM e REHM, 1973).

A mistura convectiva é induzida por um perfil instável de densidade (SALORANTA, ANDERSEN, 2007). A forma de tratar a mistura convectiva nos modelos é reconhecer a condição de instabilidade, isto é, quando qualquer camada apresenta temperatura inferior à camada abaixo é instituída uma mistura matemática apropriada para contornar essa situação não natural que não permanecem em lagos por longos períodos de tempo (HOSTETLER e BARTLEIN, 1990). Quando o resultado computado pelo modelo fornecer um gradiente de temperatura inverso o modelo é forçado a um modo de mistura até a distribuição de temperatura for corrigida e atingir um limite pré-determinado. Parece razoável estipular que em qualquer profundidade o gradiente térmico deve ser governado pela condição (ORLOB e SELNA, 1970):

$$\frac{\partial T}{\partial z}(z_T, t) < \xi \quad (\text{A2.21})$$

onde  $\xi$  é um número pequeno menor ou igual a zero. A função induz uma distribuição isotérmica computando médias da temperatura ponderadas com relação área da seção transversal (quando não for o caso unidimensional) (ORLOB e SELNA, 1970). Pode-se dizer que a instabilidade térmica é eliminada misturando o excesso de calor nas camadas adjacentes até que a diferença de temperatura entre camadas seja inferior a um valor pequeno especificado (HOSTETLER e BARTLEIN, 1990).

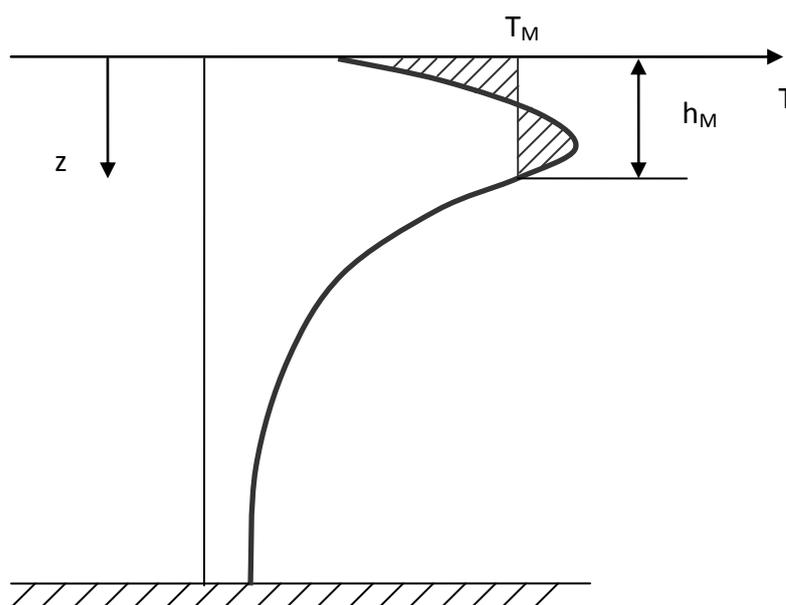
Em outras palavras, assume-se que a mistura convectiva produz uma camada de mistura de espessura  $h_M$  e temperatura média  $t_M$ . É postulado que a mistura vertical apresenta espessura finita determinada pelo balanço de energia indicado pela igualdade das áreas hachuradas na Figura A2.3 (DAKE e HALERMAN, 1969). Matematicamente tem-se:

$$\int_0^{h_M} (T(z,t) - T_M) dz = 0 \quad (\text{A2.22})$$

$$T(h_M, t) = T_M \quad (\text{A2.23})$$

A difusividade e a mistura no epilímnio são grandes próximo à superfície decaem rapidamente com a profundidade até alcançar a termoclina. A difusividade é mínima próxima ou na posição de máximo gradiente de temperatura (termoclina). No hipolímnio a difusividade cresce com a profundidade até alcançar um máximo (da mesma ordem da observada no epilímnio) e depois decresce com a aproximação do fundo (ORLOB e SELNA, 1970).

Um modelo para a distribuição vertical da difusividade é assumir que é máxima na superfície e que decai exponencialmente até a profundidade da termoclina e desta profundidade para baixo o valor é igual ao valor na termoclina (ORLOB e SELNA, 1970).



**Figura A2.3 – Esquema de perfil de temperatura instável.**

POWELL e JASSBY (1974) demonstraram matematicamente e com dados de campo que se o perfil de temperatura no hipolímnio decai exponencialmente com a profundidade então a variação da difusividade turbulenta também é reduzida de forma exponencial com o aumento da profundidade.

O valor da difusividade turbulenta no hipolímnio (abaixo da termoclina) é tomado como igual ao menor valor dado pela equação A2.12. Isto porque quando a estratificação se forma ela “protege” as camadas inferiores dos efeitos do vento. Este procedimento fornece valores cada vez menores da difusividade para o avanço da estratificação, tanto na intensidade do gradiente quanto na profundidade em que se encontra a termoclina, e está de acordo com observações (SUNDARAM e REHM, 1973).

O maior valor da difusividade turbulenta é da ordem de  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (ALDAMA *et al.*, 1989). De acordo com Hondzo e Stefan (1993) o maior valor para a difusividade turbulenta em lagos grandes é da ordem de  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para lagos pequenos. Os autores apresentam também o valor máximo da difusividade como função da área superficial dada por:

$$K_{zMAX} = 4,8 \cdot 10^{-6} \cdot A^{0,56} \quad (\text{A2.24})$$

na qual  $K_{zMAX}$  é a difusividade turbulenta máxima ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e  $A$  é a área do lago ( $\text{km}^2$ ). No mesmo estudo Hondzo e Stefan (1993) parametrizaram a difusividade turbulenta no hipolímnio como função de  $N^2$ :

$$K_z = 8,17 \cdot 10^{-8} \cdot A^{0,56} (N^2)^{-\gamma} \quad (\text{A2.25})$$

na qual  $\gamma$  varia entre 0,4 e 0,6. A equação A2.25 depende do nível de turbulência e foi estimado baseado em perfis de temperatura medidos em lagos com área variando entre 0,06 a 26,3  $\text{km}^2$ . A difusividade é correlacionada com a área porque a mistura turbulenta em lagos não estratificados depende fortemente da energia cinética suprida pelo vento, a qual depende da área. Provavelmente a potencia da área foi próxima 0,5 uma vez que a raiz da área é uma razoável estimativa do Fetch, a pista de vento, que quanto maior, maior será a transferência de energia. O valor máximo da difusividade da equação A2.24 é definido para  $N^2$  entre  $7,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-2}$  e  $7,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-2}$  (HONDZO, STEFAN, 1993).

O modelo matemático para representar os fenômenos naturais pode ser construído para verificar com dados observados incorporando um termo de difusão turbulenta variável. Obviamente não há garantias de que estes coeficientes representem corretamente o processo difusivo, e muitas vezes refletem apenas a ausência de uma formulação física mais precisa dos outros processos de transportes (e os desconsiderados) (HUBER *et al.*, 1972).

Devido à natureza dos fenômenos é importante resolver os problemas na forma diferencial, porque a descrição precisa da difusão na superfície e a transferência de gases depende do detalhamento da turbulência na superfície. Um problema na forma apresentada para tratamento da difusividade, que depende apenas da temperatura, é que ela é indefinida quando o perfil não está estratificado. Por isso este motivo Joehnk e Umlauf (2001) utilizaram o modelo  $k-\varepsilon$  para turbulência. A modelagem no hipolímnio também pode ficar comprometida uma vez que não se considerou ondas internas e mistura na camada limite (JOEHNK, UMLAUF, 2001).

A difusividade é alta na superfície, diminui até a termoclina e aumenta um pouco no hipolímnio (WALTERS *et al.*, 1978). Walters *et al.* (1978) utilizou um coeficiente de difusão no epilímnio variando com o número de Richardson. Abaixo da termoclina, região na qual a

temperatura varia exponencialmente com a profundidade, o coeficiente foi descrito pela expressão:

$$K = K_{TC} \left( N_{TC}^2 / N^2 \right)^{1/2} \quad (\text{A2.26})$$

na qual o índice  $TC$  se refere aos valores definidos na termoclina De acordo com Walters *et al.* (1978) o valor máximo de  $K$  é  $10K_{TC}$ .

### A2.3 O MODELO UNIDIMENSIONAL

Os modelos de transporte unidimensionais podem ser divididos em dois tipos: o tipo 1 que inclui a variação da área com a profundidade e o tipo 2 que não considera variações na área, implicitamente assumida como constante. Neste último os cálculos são feitos com a profundidade média ou considerando apenas um único ponto (BEDFORD, BABAJIMOPOULOS, 1977). Estes autores propõem uma relação entre os coeficientes de difusividade entre os dois tipos de modelos. Na condição unidimensional a equação 4.3 é simplificada

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial q}{\partial z} \quad (\text{A2.26})$$

Reservatórios estratificados permitem a análise unidimensional à medida que as isotermas horizontais impedem variações de temperatura transversais e longitudinais. Apesar de não existirem reservatórios que apresentem isotermas horizontais continuamente, em muitos casos é razoável assumir este comportamento conforme demonstrado por Huber *et al.* (1972).

O modelo 1-D é tão menos preciso quanto mais próximo das entradas e saídas do reservatório visto que a natureza tridimensional do escoamento não é representada (Huber *et al.*, 1972).

Os gradientes laterais no termo convectivo podem ser negligenciados em comparação com os gradientes verticais desde que a componente horizontal da difusividade seja algumas ordens de grandeza menor do que a componente vertical. Desta forma a mistura lateral pode ser assumida como instantânea na escala de tempo de interesse e o modelo 1-D é considerado válido (HENDERSON-SELLERS, 1984).

Quando a estratificação se estabelece em pequenos e médios reservatórios/lagos, as heterogeneidades transversais e longitudinais são negligenciáveis perante as que ocorrem na direção transversal (BONNET, POULIN, DEVAUX, 2000).

## A2.4 DISCRETIZAÇÃO PELO MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS

À equação A2.3 é aplicada a técnica de volumes finitos. Considerando o elemento “P” na coordenada  $z$ , o elemento “W” se encontra em  $z-\Delta z$  e o elemento “E” se encontra na posição  $z+\Delta z$ . Os índices minúsculos “e” e “w” se referem às interfaces entre os volumes de controle.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e A \frac{\partial T}{\partial t} dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial z} \left( AK_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial Aq}{\partial z} dz dt \quad (\text{A2.27})$$

$$\int_w^e A (T_p^{t+\Delta t} - T_p^t) dz = \int_t^{t+\Delta t} \left( AK_z \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_e - AK_z \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_w \right) dt - \frac{1}{\rho c_p} \int_t^{t+\Delta t} (Aq|_e - Aq|_w) dt \quad (\text{A2.28})$$

Escolhendo uma interpolação espacial com diferenças centrais para as derivadas nas faces tem-se:

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_E = \frac{(T_E^\theta - T_P^\theta)}{\Delta z} \quad (\text{A2.29})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_W = \frac{(T_P^\theta - T_W^\theta)}{\Delta z} \quad (\text{A2.30})$$

$$\bar{A} (T_p^{t+\Delta t} - T_p^t) \Delta z = \left[ A_E K_E \frac{(T_E^\theta - T_P^\theta)}{\Delta z} - A_W K_W \frac{(T_P^\theta - T_W^\theta)}{\Delta z} \right] \Delta t - \frac{1}{\rho c_p} (A_E q_E - A_W q_W) \Delta t \quad (\text{A2.31})$$

onde,  $A$  é a área média entre as seções  $w$  e  $e$ .

$$\bar{A} = \frac{A_E + A_W}{2} \quad (\text{A2.32})$$

Considerando uma função de interpolação no tempo dada pela expressão:

$$T_p^\theta = \theta T_p^{t+\Delta t} + (1-\theta) T_p^t \quad (\text{A2.33})$$

que, por sua vez, dá origem a três tipos de formulações:  $\theta = 0$  formulação explícita,  $\theta = 1$  formulação totalmente implícita e  $0 < \theta < 1$  formulação implícita. Escolhendo-se  $\theta = \frac{1}{2}$  faz-se

uma média entre a temperatura no tempo atual  $t$  e tempo futuro  $t+\Delta t$ , e representando  $T^{t+\Delta t} = T$  e  $T^t = T^0$ :

$$\begin{aligned} \bar{A}(T_P - T_P^0)\Delta z = & \left\{ \frac{A_E}{\Delta z} \left[ \frac{K_E^0}{2}(T_E - T_P) + \frac{K_E}{2}(T_E^0 - T_P^0) \right] - \frac{A_W}{\Delta z} \left[ \frac{K_W^0}{2}(T_P - T_W) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{K_W}{2}(T_P^0 - T_W^0) \right] \right\} \Delta t - \frac{1}{\rho c_p} (A_E q_E - A_W q_W) \Delta t \end{aligned} \quad (\text{A2.34})$$

Reorganizando os termos:

$$\begin{aligned} T_P \left[ \bar{A} + \frac{A_E K_E \Delta t}{2 \Delta z^2} + \frac{A_W K_W \Delta t}{2 \Delta z^2} \right] = & T_E \left( \frac{A_E K_E \Delta t}{2 \Delta z^2} \right) + T_W \left( \frac{A_W K_W \Delta t}{2 \Delta z^2} \right) \\ & + T_P^0 \left[ \bar{A} - \frac{A_E K_E^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} - \frac{A_W K_W^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} \right] + T_E^0 \left( \frac{A_E K_E^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} \right) \\ & + T_W^0 \left( \frac{A_W K_W^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} \right) - \frac{\Delta t}{\Delta z \rho c_p} (A_E q_E - A_W q_W) \end{aligned} \quad (\text{A2.35})$$

Pode-se escrever então a expressão na forma:

$$T_P a_P = T_E a_E + T_W a_W + b \quad (\text{A2.36})$$

onde:

$$a_E = \frac{A_E K_E \Delta t}{2 \Delta z^2} \quad (\text{A2.37})$$

$$a_W = \frac{A_W K_W \Delta t}{2 \Delta z^2} \quad (\text{A2.38})$$

$$a_P = \bar{A} + a_E + a_W \quad (\text{A2.39})$$

$$b = T_P^0 b_P + T_E^0 b_E + T_W^0 b_W + b' \quad (\text{A2.40})$$

$$b_E = \frac{A_E K_E^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} \quad (\text{A2.41})$$

$$b_W = \frac{A_W K_W^0 \Delta t}{2 \Delta z^2} \quad (\text{A2.42})$$

$$b_p = \bar{A} - b_E - b_W \quad (\text{A2.43})$$

$$b' = -\frac{\Delta t}{\Delta z \rho c_p} (A_E q_E - A_W q_W) \quad (\text{A2.44})$$

As Equações A2.37 a A2.44 valem apenas para os volumes interiores. Para as condições de contorno aplica-se, por exemplo, o conceito de volumes fictícios que satisfazem as condições nas fronteiras.

A Figura A2.4 ilustra o esquema de volumes finitos no contorno superior. O primeiro volume de controle é fictício e o fluxo definido na interface entre este e o primeiro volume de controle no domínio do sistema.

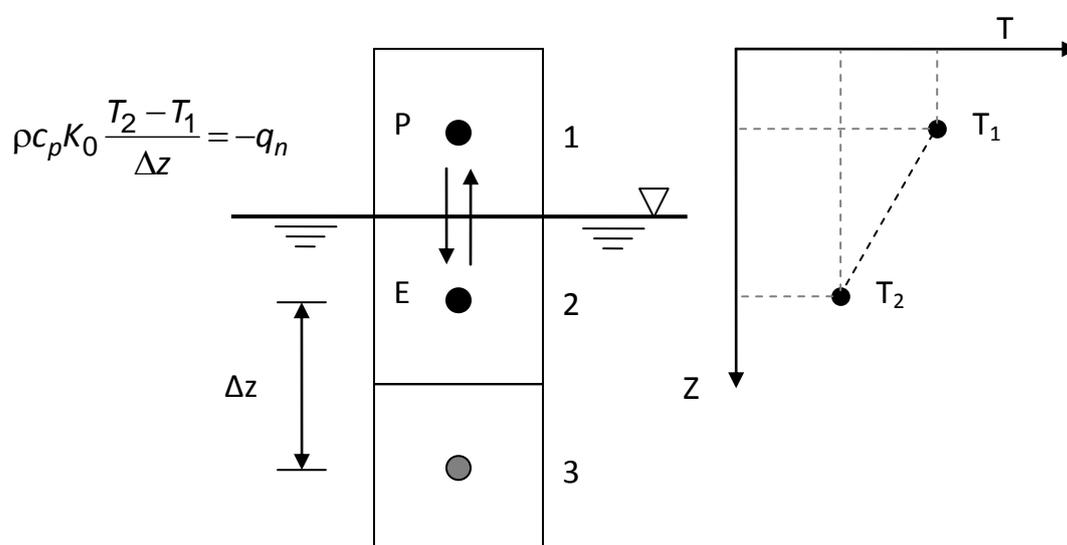


Figura A2.4– Esquema da condição de contorno superior.

No contorno superior têm-se a condição de fluxo prescrito  $q_n$ :

$$\rho c_p K_z \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = -q_n \quad (\text{A2.45})$$

Escrevendo em volumes finitos

$$\rho c_p K_0 \frac{T_E - T_P}{\Delta z} = -q_n \quad (\text{A2.46})$$

onde,  $K_0 (=D_0+E_0)$  é o coeficiente de dispersão na superfície de água ( $z = 0$ ). Reorganizando a Equação 2.21 na forma da Equação 2.11 tem-se para os coeficientes da equação, os quais são válidos para  $P = 1$  (portanto  $E = 2$ ):

$$a_E = 1 \quad (A2.47)$$

$$a_W = 0 \quad (A2.48)$$

$$a_P = 1 \quad (A2.49)$$

$$b = \frac{q_n \Delta z}{\rho c_p K_0} \quad (A2.50)$$

A Figura A2.5 ilustra o esquema de volumes finitos no contorno inferior. O último volume de controle é fictício e o fluxo definido na interface entre este e o último volume de controle no domínio do sistema.

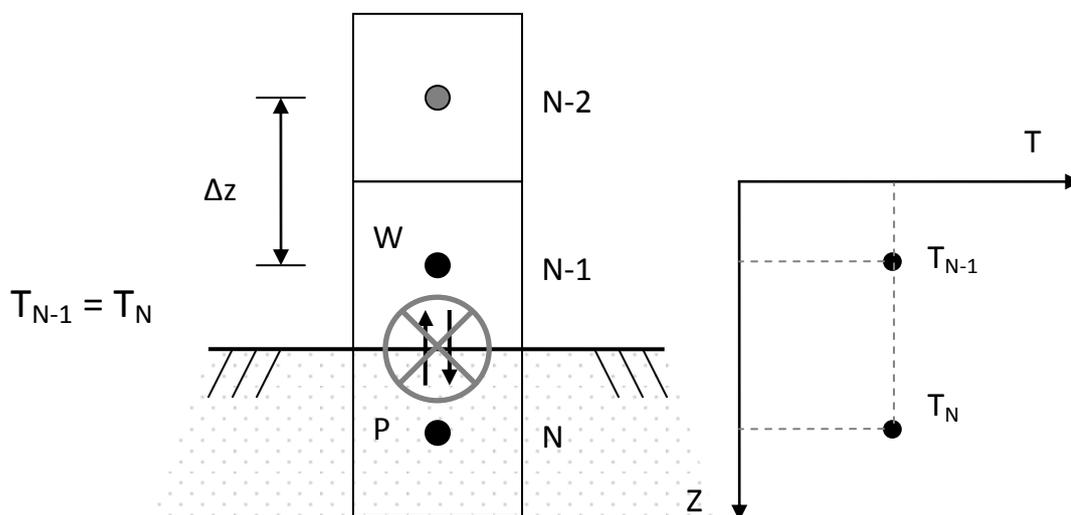


Figura A2.5 – Esquema da condição de contorno inferior.

No contorno inferior ( $z = H$ ) a condição de contorno é de fluxo nulo, isto é, considera-se uma superfície isolante. Matematicamente tem-se:

$$\rho c_p K_z \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=H} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=H} = 0 \quad (A2.51)$$

Na forma de volumes finitos a equação A2.51 fica:

$$\frac{T_P - T_W}{\Delta z} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_P - T_W = 0 \quad (A2.52)$$

Reescrevendo a equação A2.52 na forma da equação A2.36 tem-se para os coeficientes, os quais são válidos apenas para  $P = N$  ( $W = N-1$ ):

$$\alpha_E = 0 \tag{A2.53}$$

$$\alpha_W = 1 \tag{A2.54}$$

$$\alpha_p = 1 \tag{A2.55}$$

$$b = 0 \tag{A2.56}$$

# **APÊNDICE 3**

**CORREÇÃO DA RADIAÇÃO ABSORVIDA NA COLUNA DE  
ÁGUA**

A radiação absorvida ao longo da profundidade,  $q(z)$ , é dada por uma distribuição exponencial de radiação solar:

$$q(z) = (1 - \beta)q_{sn} \exp(-\eta z) \quad (\text{A3.1})$$

na qual,  $\eta$  é o coeficiente de absorção (ou também: extinção, atenuação) da radiação solar na água ( $\text{m}^{-1}$ ) que depende da claridade da água,  $\beta$  é a fração da radiação solar líquida de onda curta  $q_{sn}$  que é absorvida na superfície ( $\text{W m}^{-2}$ ). A Figura A3.1 ilustra a função da equação A3.1.

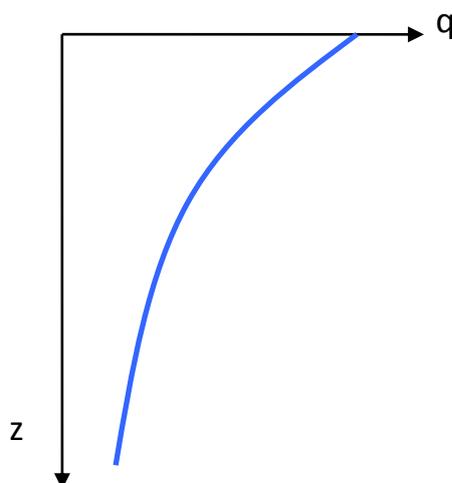


Figura A3.1 – Esboço do perfil de radiação ao longo da coluna de água.

A quantidade  $-\frac{\partial q}{\partial z} dz$  é o que foi absorvido pela água no intervalo  $dz$ . Desta forma, a integral da quantidade absorvida desde a superfície até o fundo do reservatório é:

$$\int_{z=0}^{z=H} -\frac{\partial q}{\partial z} dz = (1 - \beta)q_{sn} (1 - e^{-\eta H}) \quad (\text{A3.2})$$

A absorção total de energia na massa líquida, dada pela equação A3.2, deveria ser igual a energia transmitida, isto é, a fração não absorvida na superfície. Isto posto, a equação A3.2 deveria ser igual a  $(1 - \beta)q_{sn}$  para conservar a energia, todavia, o fator multiplicativo  $(1 - e^{-\eta H})$  é inferior a unidade. Quanto menor for o termo  $(1 - e^{-\eta H})$  maior será o erro no balanço de energia no modelo. Portanto, se o produto  $\eta H \leq 3,0$  então o erro na integração é superior a 5%, ou seja, certa quantidade da energia transmitida não foi efetivamente absorvida na coluna de água. Este desvio só se torna relevante quando o lago/reservatório for bastante limpo, apresentando baixo valor do coeficiente de atenuação ( $\eta$ ) e a profundidade baixa, de forma que o produto  $\eta H$  seja pequeno.

Para solucionar o problema do balanço de energia a fração da energia remanescente, não absorvida, pode-se optar por uma das seguintes alternativas:

- Incorporar a energia no primeiro elemento junto à superfície, todavia, em alguns casos pode-se elevar demasiadamente a temperatura neste elemento;
- Incorporar a energia no último elemento junto ao fundo, no entanto, este procedimento pode acarretar em inversão do perfil térmico no fundo;
- Distribuir a energia remanescente ao longo de toda a coluna de água.

Optou-se pela última alternativa. O procedimento prático consiste simplesmente em dividir a energia absorvida por cada volume de controle por  $(1-e^{-\eta H})$ , isto é, dividir a equação A2.5 por  $(1-e^{-\eta H})$ .

# APÊNDICE 4

## EQUAÇÕES ADICIONAIS DO SISTEMA CARBONATO

*“... each of the equilibrium species concentrations ( $[CO_2]$ ,  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$ ) can be readily expressed in terms of proton concentration  $[H^+]$  and the associated equilibrium invariant (DIC).”*

*“Due to its nonlinearity in  $[H^+]$ , the algebraic equation system must be solved numerically ... to find the chemically meaningful root ( $f([H^+])=0$ )...”*

*Hoffmann et al. (2008)*

#### A4.1 DERIVADAS DA FUNÇÃO ALCALINIDADE

A alcalinidade pode ser descrita como função de apenas duas variáveis  $TA = f(DIC, H^+)$ . Tomando derivada da alcalinidade com respeito ao tempo e isolando a derivada de  $H^+$  têm-se:

$$\frac{\partial H^+}{\partial t} = \left( \frac{\partial TA}{\partial t} - \frac{\partial DIC}{\partial t} \frac{\partial TA}{\partial DIC} \right) / \frac{\partial TA}{\partial H^+} \quad (A4.1)$$

As derivadas para solução da equação A4.1 são:

$$\frac{\partial TA}{\partial H^+} = DIC \left( \frac{\partial \alpha_1}{\partial H^+} + 2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial H^+} \right) - 1 - \frac{2K_w}{(H^+)^2} \quad (A4.2)$$

$$\frac{\partial TA}{\partial DIC} = \alpha_1 + 2\alpha_2 = \frac{K_1([H^+] + 2K_2)}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (A4.3)$$

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial H^+} = \frac{K_1(K_1K_2 - [H^+]^2)}{([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)^2} \quad (A4.4)$$

$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial H^+} = - \frac{K_1K_2(K_1 + 2[H^+])}{([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)^2} \quad (A4.5)$$

#### A4.2 SOLUÇÃO POR NEWTON-RAPHSON

A equação 7.52 (seção 7.5.5), que descreve a alcalinidade é reorganizada para definir a raiz significativa quimicamente ( $f([H^+]) = 0$ ) da função:

$$\begin{aligned} f(H^+) &= TA - (HCO_3^- + 2CO_3^{2-} + OH^- - H^+) \\ &= TA - \left\{ \left[ \alpha_1(H^+) + 2\alpha_2(H^+) \right] DIC + K_w/H^+ - H^+ \right\} = 0 \end{aligned} \quad (A4.6)$$

A derivada da equação A4.6 é:

$$f'(H^+) = -DIC \left( \frac{\partial \alpha_1}{\partial H^+} + 2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial H^+} \right) + 1 + \frac{2K_w}{(H^+)^2} \quad (\text{A4.7})$$

na qual as derivadas das funções  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são dadas pelas equações A4.4 e A4.5. A solução da equação A4.6 se dá iterativamente pelo método de Newton-Raphson conforme:

$$H_{n+1}^+ = H_n^+ - \frac{f(H_n^+)}{f'(H_n^+)} \quad (\text{A4.8})$$

### A4.3 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO NO MODELO BCR

O procedimento de solução do modelo de pH é apresentado na Figura A4.1. Após o cálculo das variações de DIC e TA obtem-se o pH pela solução iterativa da equação A4.6

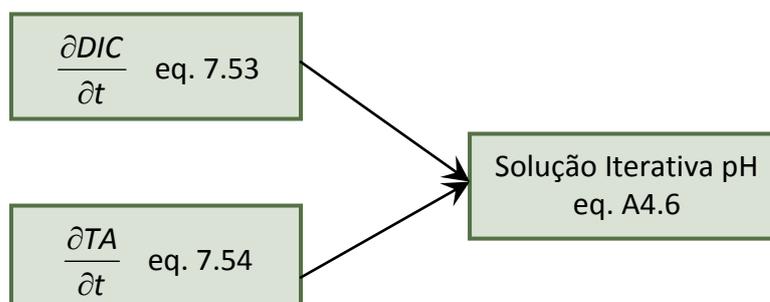


Figura A4.1 – Esquema da solução do modelo do pH.

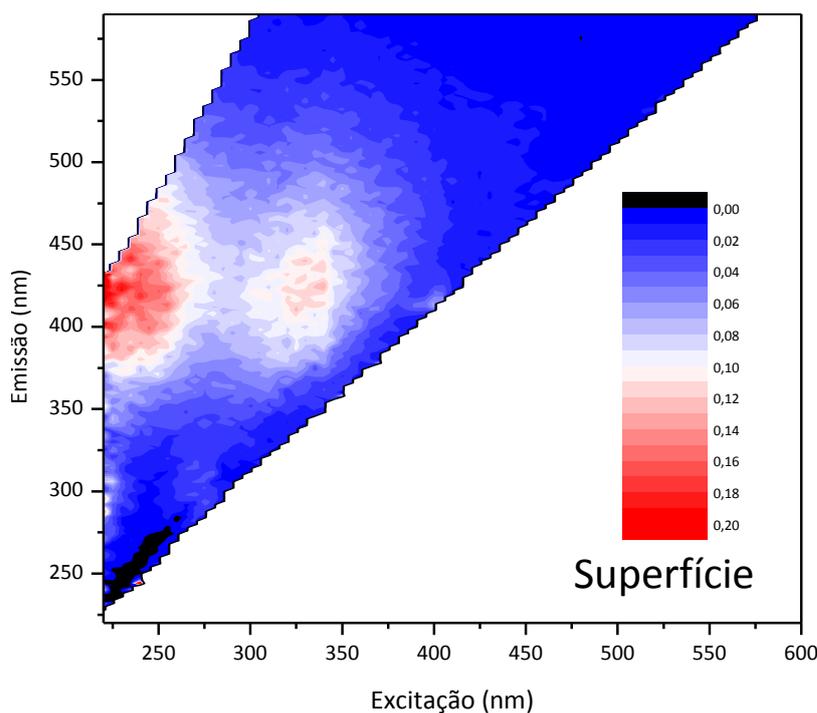
# **APÊNDICE 5**

## **ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA**

Este apêndice apresenta os resultados gráficos de contorno das matrizes de excitação-emissão de fluorescência, para diferentes profundidades nos reservatórios Vossoroca e Capivari, os principais afluentes e os respectivos efluentes. Os ensaios foram realizados em um espectrofluorímetro (modelo Cary Eclipse – Varian).

Os espectros foram obtidos para a faixa de 220–600 nm para excitação e emissão, com intervalos de 5 nm e 2 nm para excitação e emissão, respectivamente, e intervalo de leitura de 0,01 s. A velocidade de varredura foi  $9.600 \text{ nm min}^{-1}$ , voltagem da fotomultiplicadora de 900 V e abertura de fenda de excitação e emissão de 5 nm. O controle analítico do sinal foi realizado com leituras de água ultrapura, subtraindo o espectro obtido para a água das demais amostras. Na sequência, os espectros foram normalizados em unidades Raman (RU), utilizando a área do pico Raman da água (355-400 nm) em 350 nm de excitação. Os resultados são apresentados limitados pelos espalhamentos de Rayleigh de 1ª e 2ª ordem.

As Figuras A5.1 a A5.6 ilustram os espectros de fluorescência das amostras do Reservatório Capivari, coletadas no dia 02/02/2013, ao longo da coluna de água e nos três principais afluentes, rio Capivari, rio dos Patos e rio Tapera.



**Figura A5.1 – Espectro de fluorescência na superfície do reservatório Capivari.**

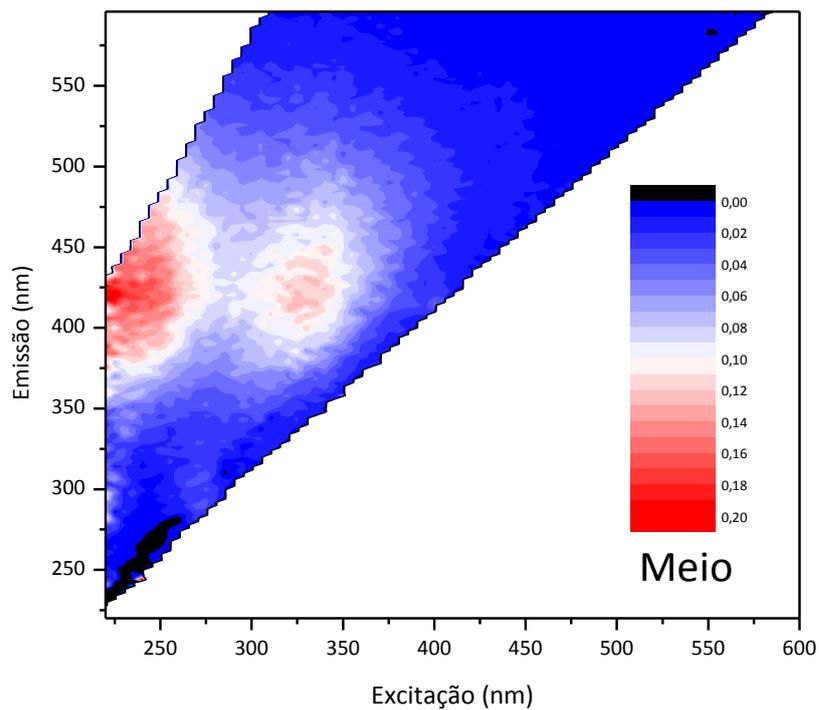


Figura A5.2 – Espectro de fluorescência no metalímnio (h = 15 m) do reservatório Capivari.

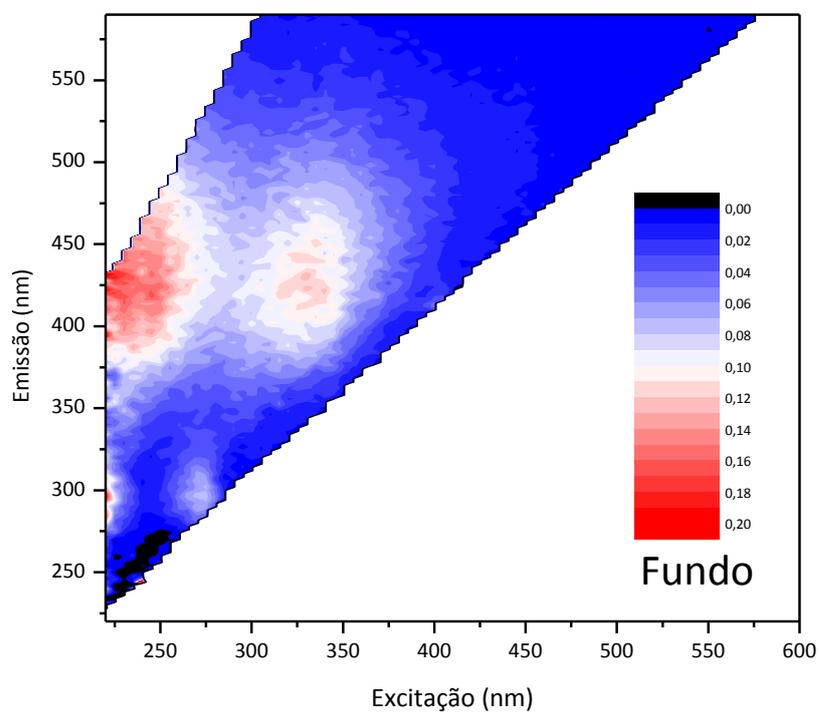


Figura A5.3 – Espectro de fluorescência no hipolímnio (h = 25 m) do reservatório Capivari.

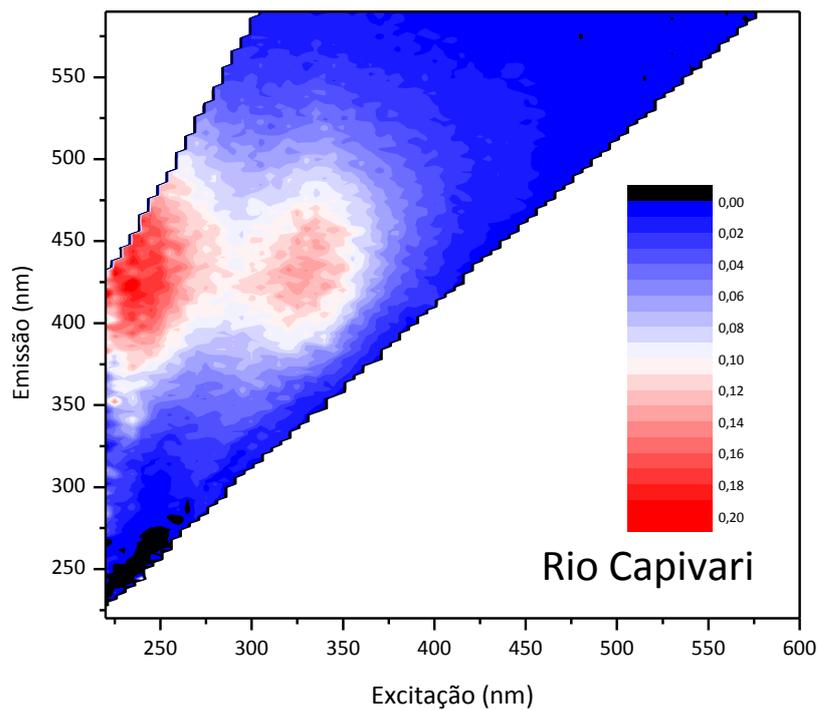


Figura A5.4 – Espectro de fluorescência no rio Capivari.

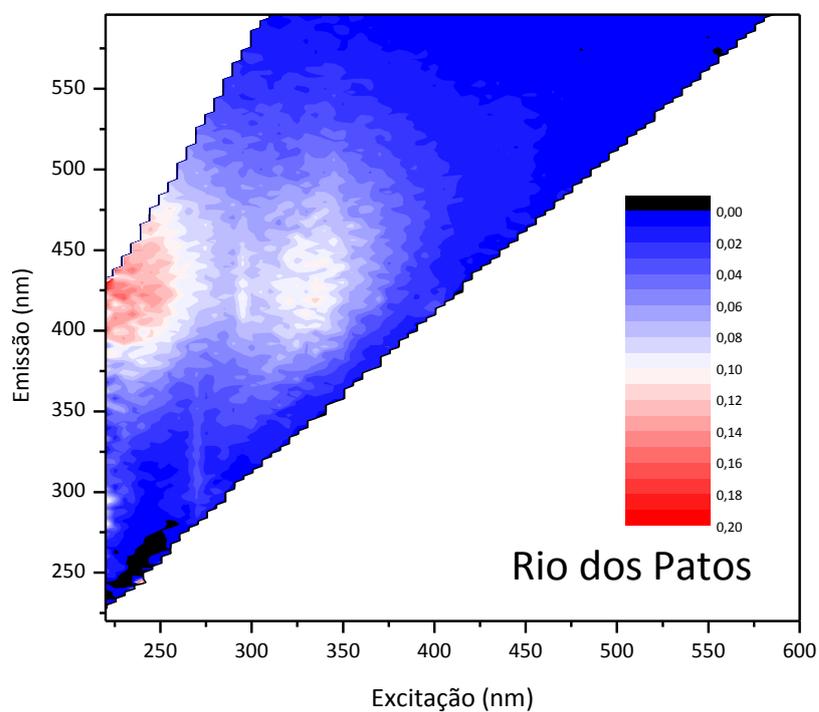
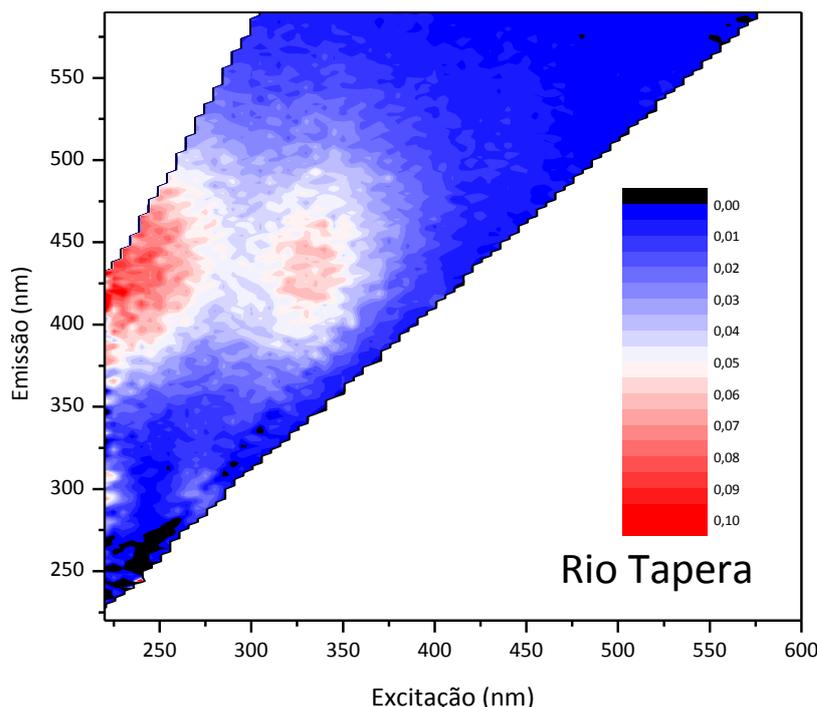


Figura A5.5 – Espectro de fluorescência no Rio dos Patos.



**Figura A5.6 – Espectro de fluorescência no Rio Tapera.**

Em linhas gerais observa-se um sinal mais forte dos picos A e C, conforme Coble (1996), de todas as amostras. No perfil vertical do reservatório (Figuras A5.1 a A5.3) observa-se que na região mais profunda ocorre material mais simples, e provavelmente lábil, do que na superfície. Este material de característica lábil tem sua provável origem da produtividade primária do reservatório, uma vez que, os afluentes (Figuras A5.4 a A5.6) apresentam características de material mais complexo.

Entre a superfície e o fundo ocorre mudança das características do material orgânico, com aumento de material mais simples, relacionados à proteínas, e diminuição de material complexos, relacionados à substâncias húmicas e ácidos fúlvicos.

Dos rios afluentes, o rio Capivari, o afluente majoritário ( $Q = 16,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  em 02/12/2012, na estação 81299000), apresenta forte sinal relativo à moléculas mais complexas, enquanto os rios menores (rio Tapera e rio dos Patos com  $Q = 1,25 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , com medição a vau).

As Figuras A5.7 a A5.14 ilustram os espectros de fluorescência das amostras do Reservatório Vossoroca, coletadas em 28/01/2012. As amostras foram coletadas nos dois principais afluentes (rio São João e rio São Joãozinho), no afluente e em um perfil ao longo da coluna de água.

Comparativamente os afluentes apresentam composição similar, todavia, o rio São João apresenta intensidade do sinal mais intensa em todo o espectro. Majoritariamente o material tem características complexas e bastante material de origem terrestre, devido ao sinal característico na região B (COBLE, 1996; CHEN *et al.*, 2003). Adicionalmente, o sinal de

emissão-excitação destaca também uma grande parcela de material de característica menos complexa.

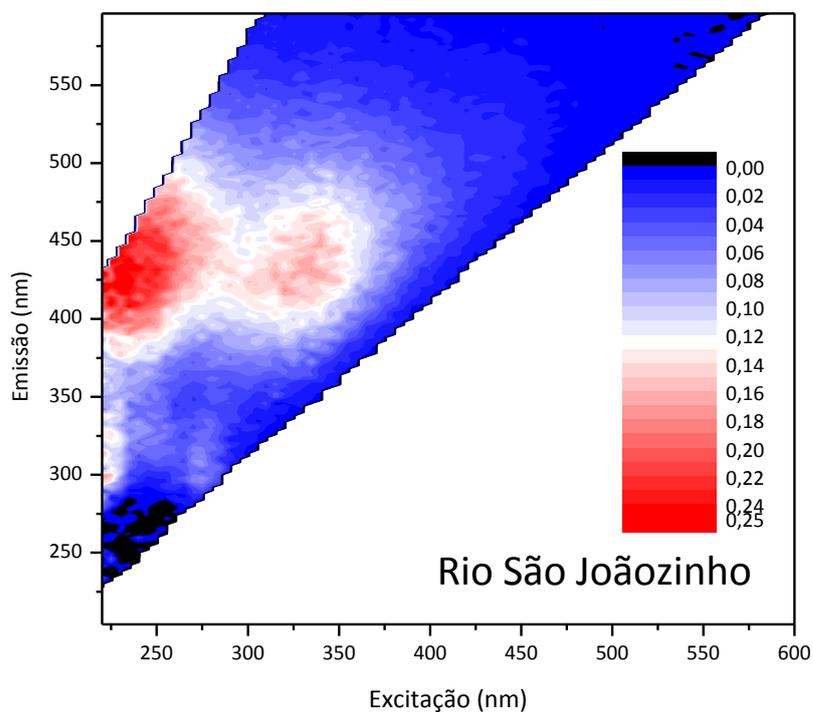


Figura A5.7 – Espectro de fluorescência no Rio São Joãozinho.

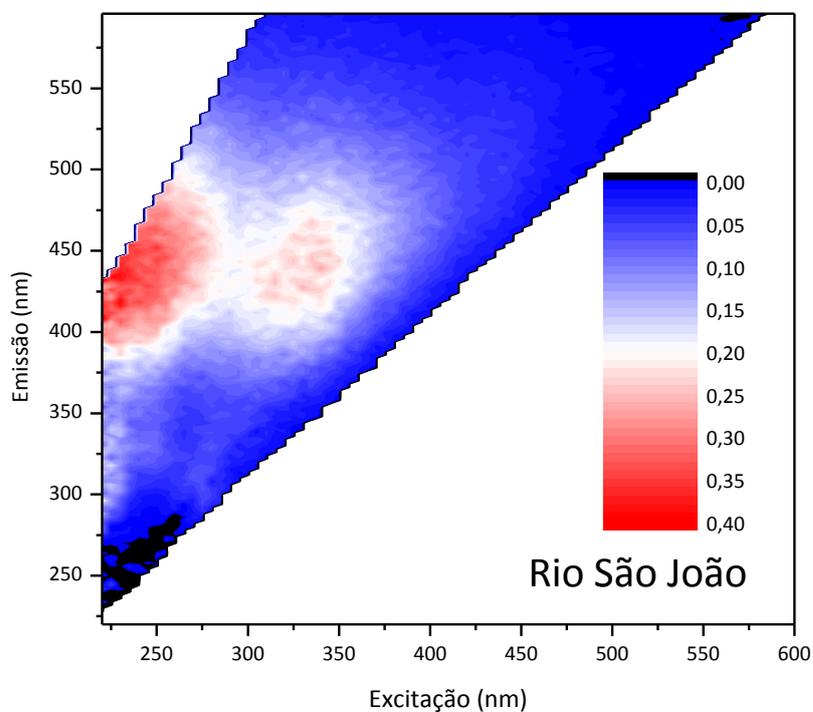


Figura A5.8 – Espectro de fluorescência no Rio São João.

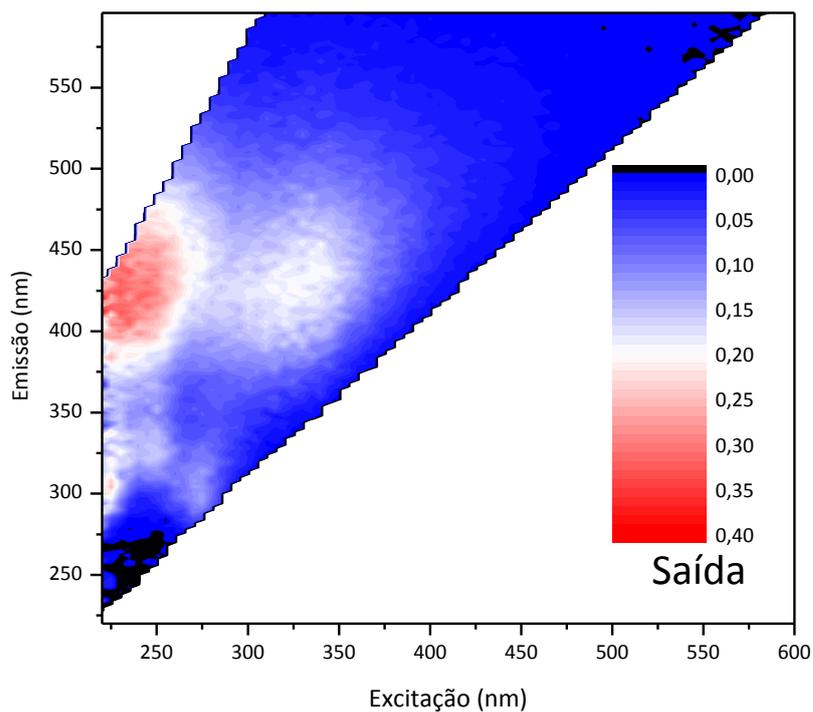


Figura A5.9 – Espectro de fluorescência na vazão de saída do Vossoroca.

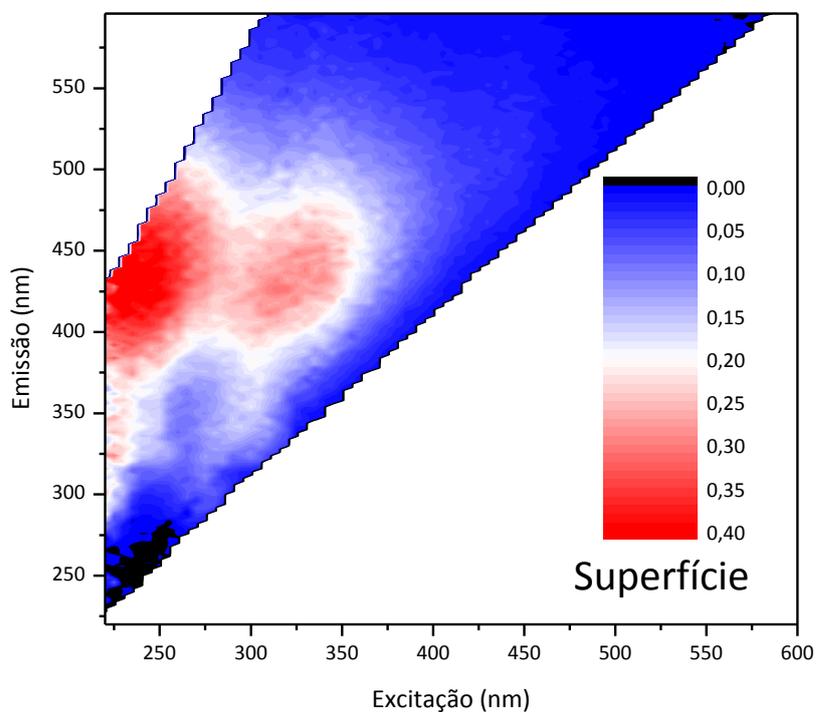


Figura A5.10 – Espectro de fluorescência na superfície do reservatório Vossoroca.

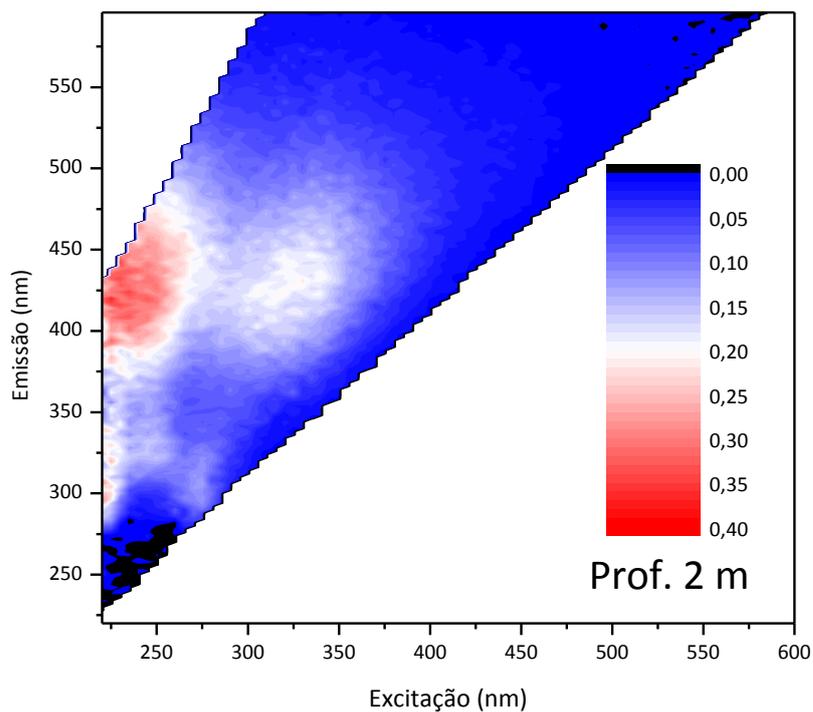


Figura A5.11 – Espectro de fluorescência no epilímnio (h = 2 m) do reservatório Vossoroca.

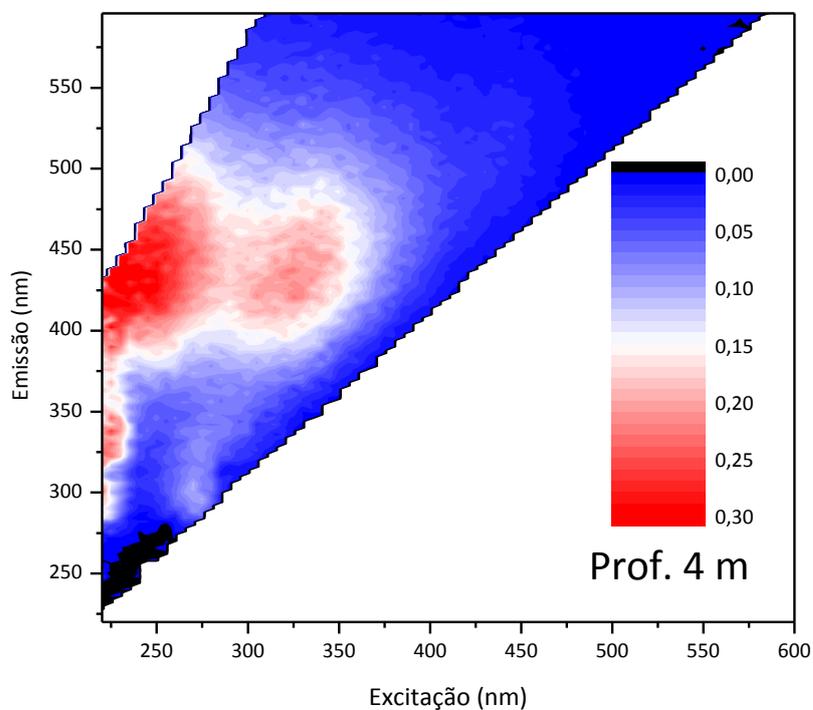
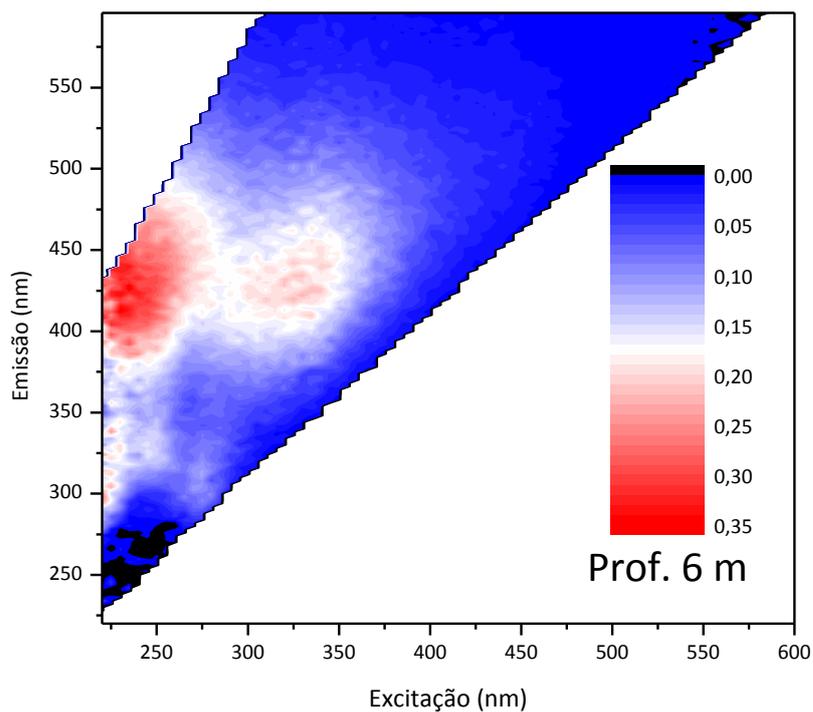
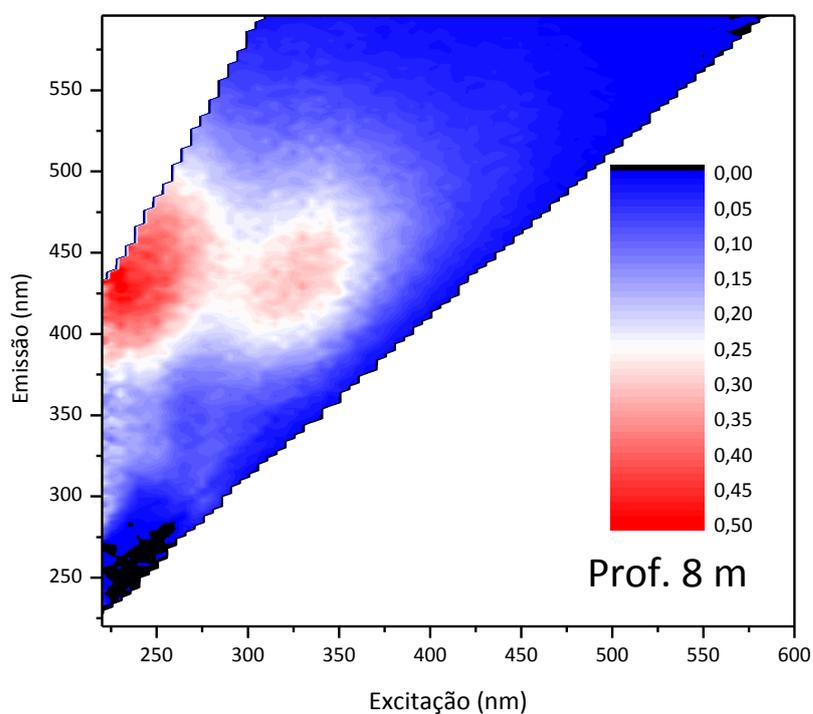


Figura A5.12 – Espectro de fluorescência na profundidade de 4 m do reservatório Vossoroca.



**Figura A5.13 – Espectro de fluorescência na profundidade de 6 m do reservatório Vossoroca.**

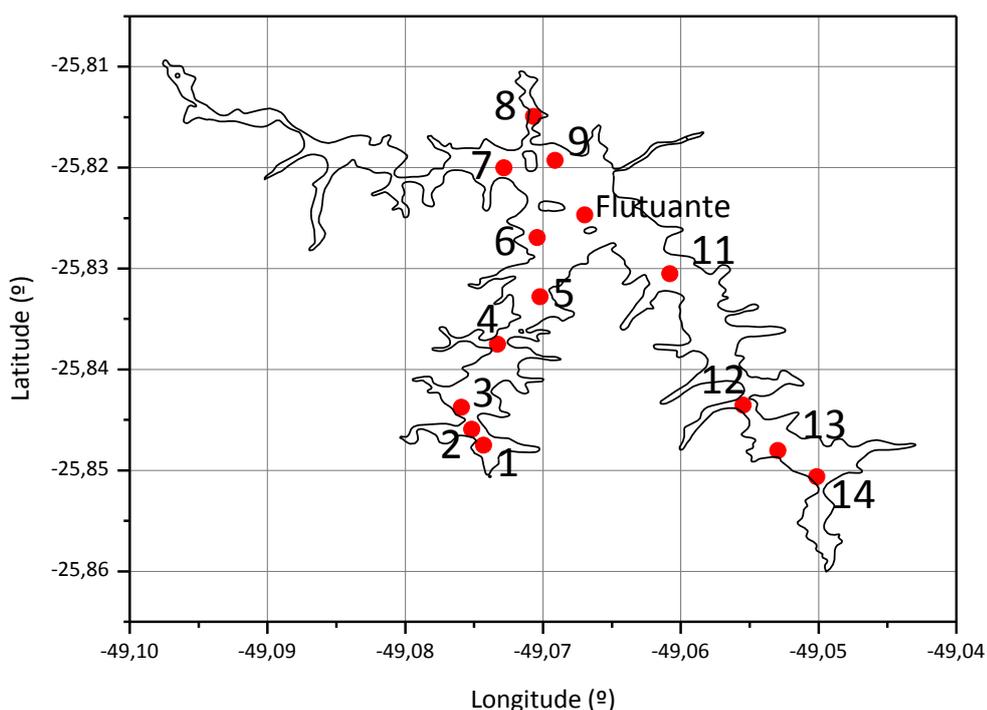


**Figura A5.14 – Espectro de fluorescência na profundidade de 8 m do reservatório Vossoroca.**

A distribuição espacial das características de fluorescência da matéria orgânica foram realizadas nos pontos ilustrados pela Figura A5.15. Os resultados individuais são apresentados nas Figuras A5.16 e A5.17.

Comparando os pontos de amostragem 1 a 6, que se localizam ao longo do braço do rio principal do reservatório, observa-se que ocorre uma clara variação nas características de fluorescência da matéria orgânica. Próximo da entrada (ponto 1) as características são similares às do afluente (Figura A5.8). Seguindo o sentido do curso de água, ocorre diminuição de compostos com características mais refratárias e estruturalmente complexas das bandas A e B e aumento da intensidade do sinal em regiões que definem material de estrutura molecular mais simples. Este processo provavelmente está relacionado à degradação do material orgânico carregado pelo rio, enquanto, concomitantemente, o surgimento de material mais simples se deve à degradação do primeiro e também, provavelmente, devido à produção no sistema.

A Figura A5.17 apresenta o resultado da análise de fluorescência para outros pontos, em especial, localizados na região cuja contribuição afluente é pequena. Observa-se, em geral, um sinal muito mais fraco, em especial do grupo B, o qual é característico de estruturas moleculares menos complexas do que o grupo A. Adicionalmente, há destaque, como nos casos anteriormente descritos, presença de material orgânico mais lábil.



**Figura A5.15 – Localização das amostras coletadas espacialmente no Reservatório Vossoroca.**

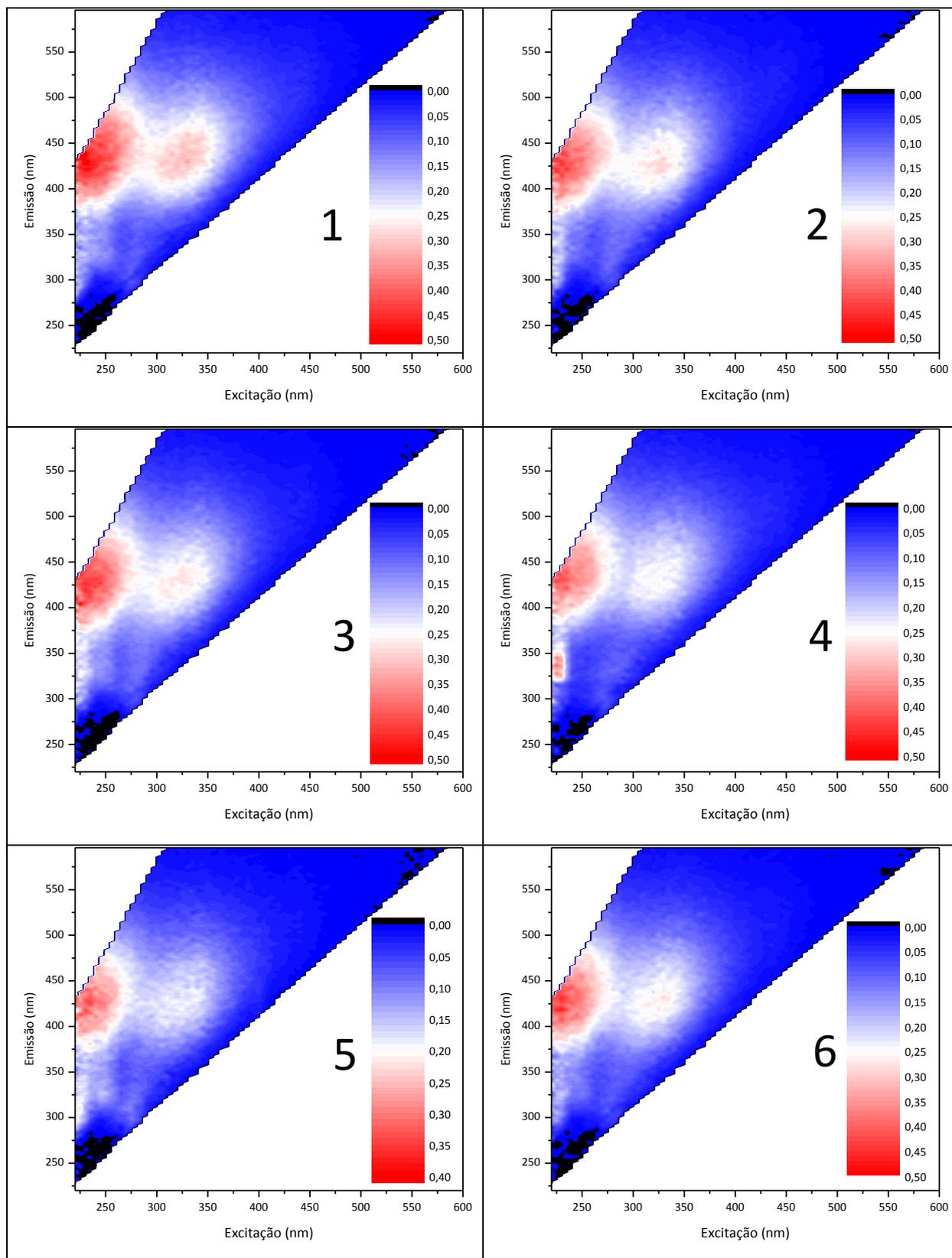
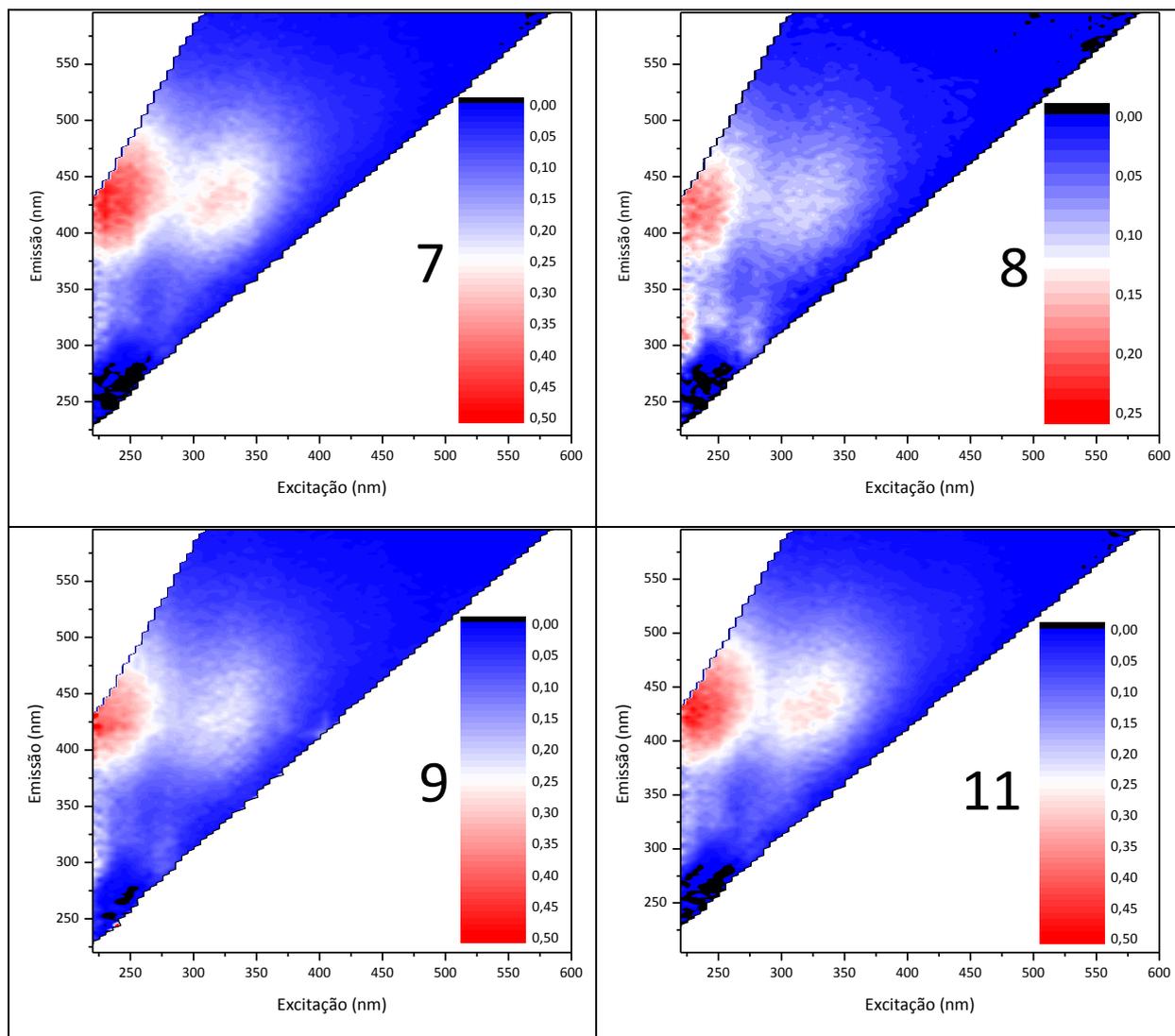
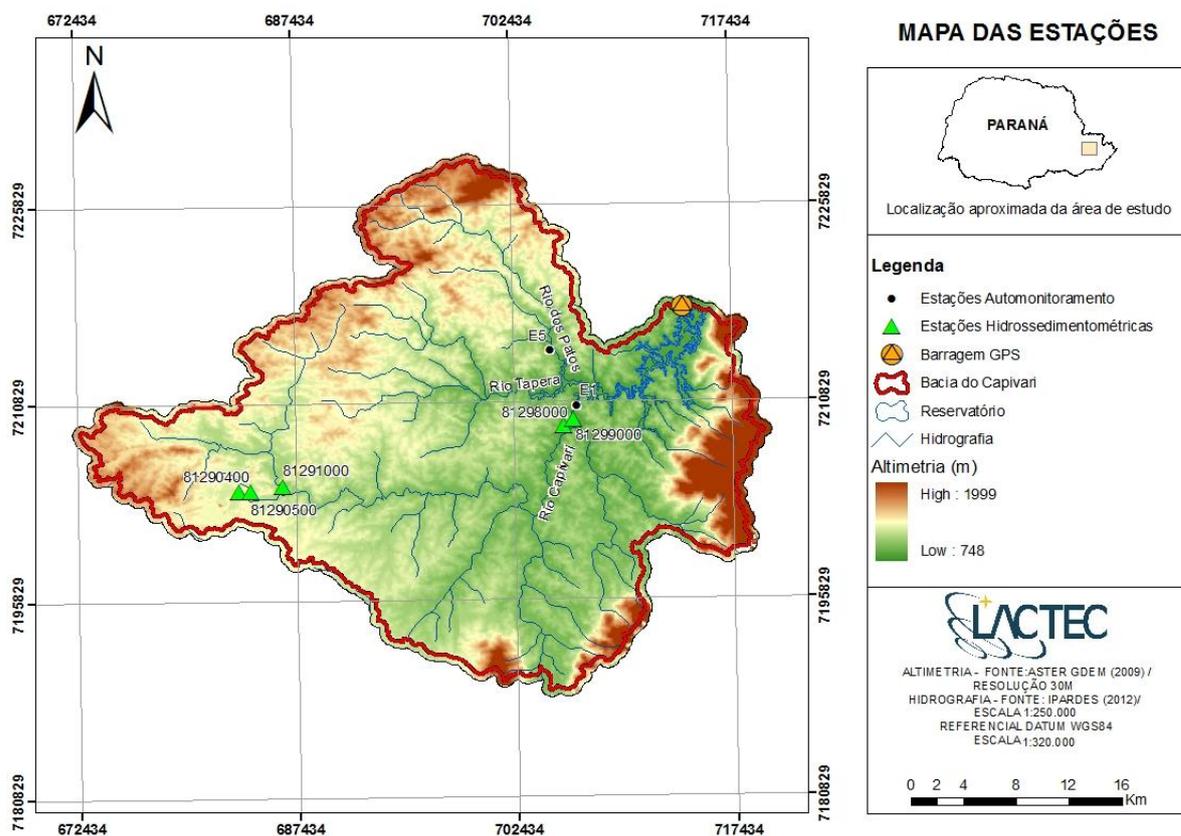


Figura A5.16 – Espectros de fluorescência no Reservatório Vossoroca.



**Figura A5.17 – Espectros de fluorescência no Reservatório Vossoroca.**

A Figura A5.18 ilustra o contorno e relevo da bacia hidrográfica do Reservatório Capivari e a hidrografia com os principais rios afluente ao reservatório.

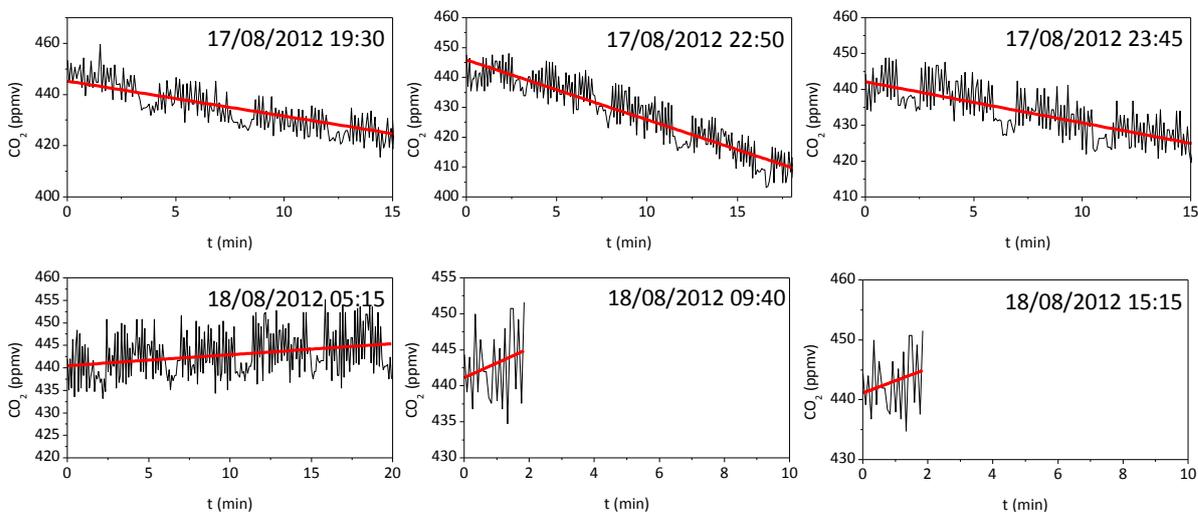


**Figura A5.18 – Bacia hidrográfica e hidrografia do Reservatório Capivari.**

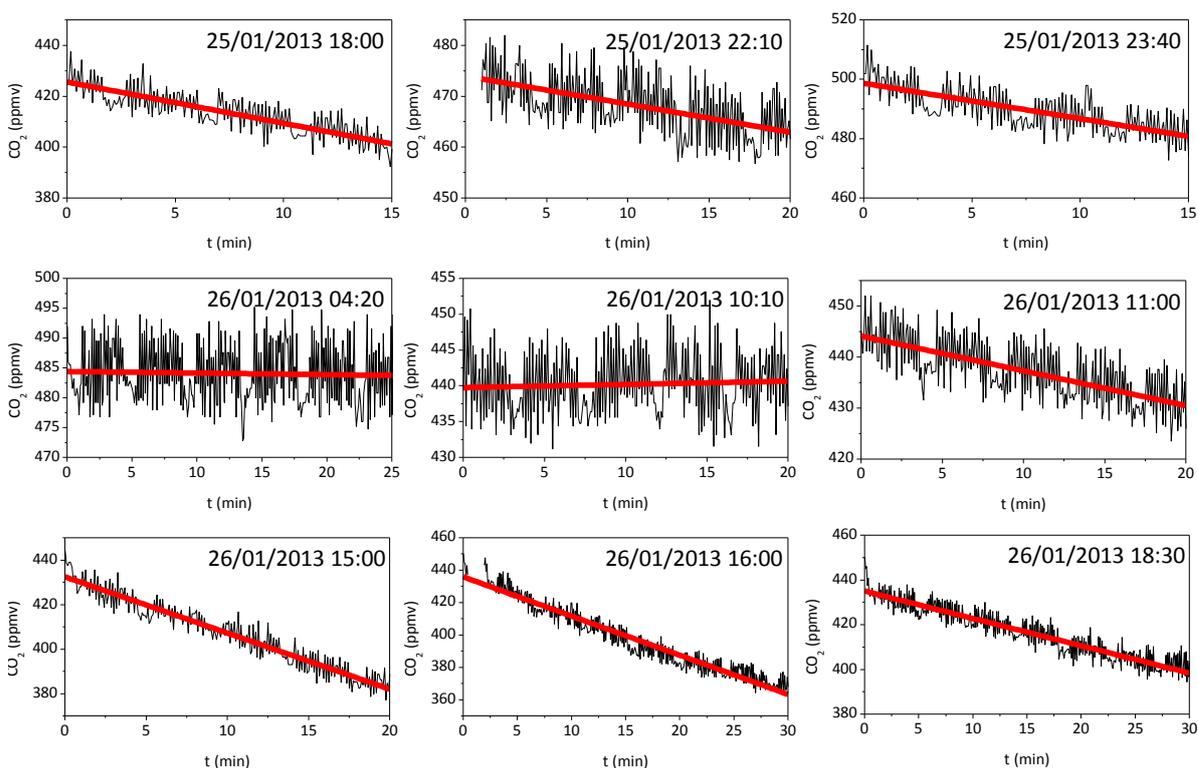
# **APÊNDICE 6**

## **RESULTADO DAS MEDIÇÕES COM CÂMARAS**

As Figuras A7.1 a A7.3 apresentam as os resultados das medições com câmaras e o ajuste linear dos dados para estimativa do fluxo.



**Figura A6.1 – Resultados da câmara flutuante na campanha de agosto do Reservatório Vossoroca.**



**Figura A6.2 – Resultados da câmara flutuante na campanha de janeiro do Reservatório Vossoroca.**

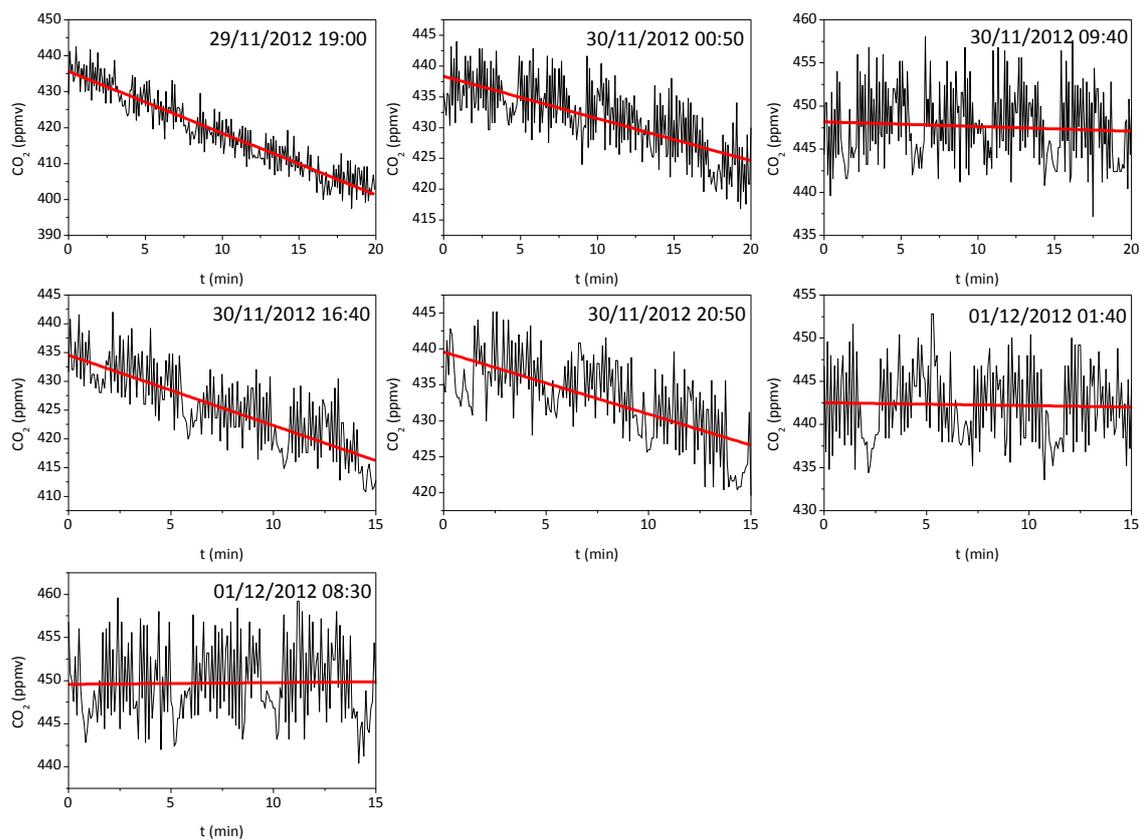


Figura A6.3 – Resultados da câmara flutuante na campanha do Reservatório Capivari.

# APÊNDICE 7

## CALIBRAÇÃO DA CÂMARA FLUTUANTE

*“The exact dimension of the chamber must be known as precisely as possible for the calculation of the GHG fluxes (area and volume). The volume must be calibrated beforehand by adding a known volume of water within the chamber, up to the limit of the water line. Note that the volume of the chamber will depend on the size of the box and its buoyancy.”*

*UNFCCC (2007)*

A área da seção transversal câmara na interface água-ar foi determinada de forma geométrica, correspondendo a  $0,194 \text{ m}^2$ . O volume foi determinado colocando a câmara em um reservatório de grandes dimensões com água, em ambiente interno (sem presença de movimentação do ar). A distância entre o nível da água e um ponto de referência na câmara foi tomada com o auxílio de uma ponta linimétrica com precisão de  $0,1 \text{ mm}$ . Posteriormente a câmara foi invertida, nivelada e preenchida com água a  $15^\circ\text{C}$  até a posição do nível de água na sua condição de operação. Levou-se em consideração a espessura da parede da câmara. A massa total da água foi medida com uma balança com precisão de  $0,1 \text{ g}$  e o volume foi determinado a partir da massa específica da água. A Figura A7.1 ilustra o procedimento de calibração do volume da câmara.

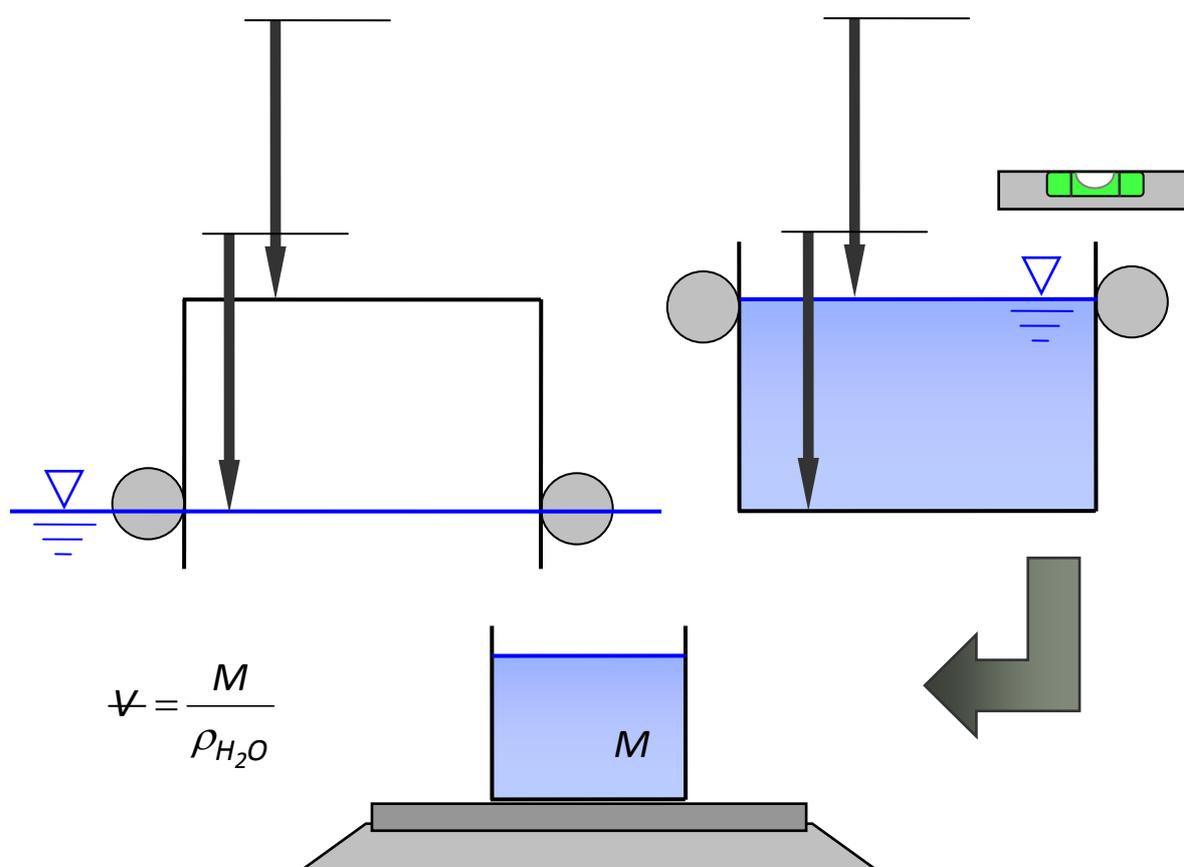


Figura A7.1 – Esquema do procedimento de calibração do volume da câmara flutuante.