
CICLAR: Modelo 0D para Dinâmica de Carbono em Lagos e Reservatórios

CICLAR: 0D Model for Carbon Dynamics in Lakes and Reservoirs

Michael Mannich¹, João Furtado Resende², Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes³,

Julio Werner Yoshioka Bernardo⁴, Einara Zahn⁵ e Tobias Bernward Bleninger⁶

¹Universidade Federal do Paraná - Departamento de Engenharia Ambiental
mannich@ufpr.br

²Universidade Federal do Paraná- Departamento de Hidráulica e Saneamento
j.furtado.r@gmail.com

³Universidade Federal do Paraná - Departamento de Hidráulica e Saneamento
cris.dhs@ufpr.br

⁴Universidade Federal do Paraná- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental
juliovernery@gmail.com

⁵Universidade Federal do Paraná- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
einara.zahn@gmail.com

⁶Universidade Federal do Paraná- Departamento de Engenharia Ambiental
bleninger@ufpr.br

Recebido: 26/06/14 - Revisado: 23/09/14 - Aceito: 24/09/14

RESUMO

As questões ambientais associadas à emissão de gases de efeito estufa, notadamente Metano, Dióxido de Carbono e Óxido Nitroso, em reservatórios ganharam uma dimensão peculiar a partir de estudos publicados na década de 90, pois destacaram potencial impacto negativo de geração de energia renovável através de grandes hidrelétricas. Os estudos que se seguiram a estas premissas de caráter ambiental apresentam foco na medição dos fluxos desses gases, sem, no entanto, qualificarem modelos matemáticos para a estimativa precisa destes fluxos. Dentro deste contexto, este artigo apresenta um modelo matemático zero dimensional capaz de estimar os fluxos difusivos e ebulitivos do dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). O modelo incorpora a dinâmica do carbono orgânico e inorgânico em frações dissolvidas e particuladas, suas interações com o sedimento em conjunto com a influência dos forçantes meteorológicos e hidro-lógicos. O modelo foi calibrado com base em dados medidos no Reservatório do Capivari (Paraná) e aplicado para um período de 43 anos. Os resultados são promissores em função da coerência com a natureza física do sistema, apresentando diminuição do fluxo ao longo do tempo e acúmulo de carbono no sedimento.

Palavras Chave: Ciclo do Carbono. Gases de Efeito Estufa. Modelagem. Reservatórios.

ABSTRACT

Environmental issues associated with greenhouse gases emission, notably methane, carbon dioxide and nitrous oxide in reservoirs became a source of interest due to studies published in the 90s, which highlighted the potential negative impact of this energy source. Studies which followed these premises have focused on measuring the fluxes of these gases without, however, qualifying mathematical models for an accurate estimate of these fluxes. In this context, this paper presents a zero-dimensional mathematical model capable of estimating the diffusive and bubbling fluxes of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄). The model incorporates the dynamics of organic and inorganic carbon in dissolved and particulate fractions, their interactions with the sediment together with the influence of meteorological and hydrological forcings. The model was calibrated based on data measured in Capivari Reservoir (Paraná) and applied for a period of 43 years. The results are promising because of its coherence with the physical nature of the system, showing decreasing fluxes over time and the carbon storage in the sediment.

Keywords: Carbon cycle. Greenhouse Gases. Modeling. Reservoir

INTRODUÇÃO

A partir da década de noventa, estudos surgiram apontando que reservatórios de Usinas Hidrelétricas (UHEs), até então consideradas fontes de energia limpa, seriam potenciais emissores de gases de efeito estufa (GEE), principalmente dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) (KELLY et al., 1994; RUDD et al., 1993). Segundo Rudd et al. (1993) os fluxos de GEE dos reservatórios para a atmosfera poderiam ser significativos quando comparados com a emissão causada pela geração de energia a partir de combustíveis fósseis.

Após o alerta inicial sobre o potencial impacto ao meio ambiente desta fonte energética, pesquisas realizadas com intuito de elucidar a questão (ABRIL et al., 2005; CHANUDET et al., 2011; DEMARTY; BASTIEN, 2011; DUCHEMIN et al., 1995; GUÉRIN et al., 2006; KEMENES; FORSBERG; MELACK, 2011; MANNICH, 2013; ROLAND et al., 2010; SANTOS et al., 2006; TEODORU et al., 2012), têm focado na quantificação das emissões através de medições e no entendimento da mudança na dinâmica do carbono com a criação do reservatório.

Com intuito de estimar as emissões desses gases, tanto em reservatórios quanto em lagos, alguns pesquisadores têm proposto modelos matemáticos que consideram o sistema modelado um reator homogêneo de mistura completa, ou zero-dimensional (HANSON et al., 2004; SBRISSIA et al., 2011; WEISSENBERGER et al., 2010).

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 (CID), carbono no sedimento (CS), carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP). Este último ainda foi separado em carbono orgânico particulado vivo (COP_v) e morto (COP_m). Os resultados encontrados para mais de 60 lagos indicam que apenas aqueles com concentrações baixas de COD 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 CH_4 . Adicionalmente a hipótese de sistema misturado pode ser relaxada somente em certos períodos do ano e casos específicos.

Sbrissia (2008) adaptou o modelo de Hanson et al. (2004) incorporando a formação de CH_4 no sedimento, contudo limitou a análise a um sistema em estado estacionário. Os parâmetros da cinética de reação dos processos foram estimados a partir de dados de monitoramento de um reservatório de uma Pequena Central Hidrelétrica (PCH). Mais recentemente, Bernardo et al. (2011) realizaram testes de calibração do modelo supracitado, destacando a forte sensibilidade aos parâmetros de entrada e os potenciais erros de calibração, com forte questionamento sobre a solução numérica adotada por Sbrissia et al. (2011).

Weissenberger et al. (2010) também consideraram um modelo 0-D, omitindo as emissões de CH_4 , 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, Pandey e Singh (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 sub-compartimentos: produtores, consumidores e decompositores, e um compartimento abiótico que representa o equilíbrio do sistema carbonato. O modelo considera o equilíbrio químico do sistema carbonato de forma que as principais entradas do modelo são o pH e a alcalinidade. A partir desse modelo, Mukherjee, Pandey e Singh (2002) estudaram a interação entre carbono inorgânico, pH, luz solar, temperatura e nutrientes em um lago.

Barrette e Laprise (2002) desenvolveram modelo numérico para estimativa de emissões de CO_2 em reservatórios, apresentado com maiores detalhes por Barrette e Laprise (2005). O modelo é 1-D vertical, desprezando os gradientes horizontais, o qual é acoplado com um modelo térmico desenvolvido por Hostetler e Bartlein (1990). O transporte é totalmente por difusão turbulenta vertical, condicionado pela estratificação térmica. A limitação do modelo é que considera apenas produção de CO_2 e CH_4 no sedimento, desprezando a dinâmica do carbono na coluna d'água. Estas espécies são transportadas até a superfície por transporte difusivo turbulento enquanto a interação com a atmosfera foi controlada por meio de equações paramétricas de fluxo. Desta forma, as respostas aos forçantes meteorológicos são bastante dependentes da profundidade do reservatório.

Gruber, Wehrli e Wuest (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 COP, CID e OD, desconsiderando a fração dissolvida do carbono orgânico (COD).

O modelo 1-D vertical de Karagounis, Trösh e Zamboni (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 COP para determinação da biomassa de algas. O CO_2 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.

Mannich (2013) desenvolveu um modelo 1-D de transporte vertical de calor e das espécies orgânicas e inorgânicas de carbono, denominado BCR (Balanço de Carbono em Reservatórios). É possível simular a influência dos forçantes meteorológicos sobre a dinâmica térmica e de transferência de gases. O modelo incorpora também a interação com o sedimento, a produção de CH_4 e sua liberação por influência da variação de nível de água do reservatório.

De acordo com Lu, Gan e Dai (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, Gan e Dai (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 $p\text{CO}_2$ (pressão parcial do CO_2 na água) em diferentes escalas de tempo.

Finalmente, Weiping et al. (2011) 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. Adicionalmente, despreza a produção de CH_4 na água e no sedimento.

Todas as pesquisas e modelos supracitados obtiveram resultados de emissão de gases na interface água-ar, consistente com muitas observações na literatura (IHA, 2010). Todavia, a construção matemática de alguns destes modelos e a apresentação de resultados é limitada na dinâmica com o sedimento e o balanço integrado do carbono entre suas distintas formas. Mannich (2013) destaca que a estratégia convencional adotada para produzir um diagnóstico é fundamentada na medição de fluxos, potencialmente mitificando reservatórios como emissores de GEE. Estes fluxos deveriam incluir os transportes de carbono dissolvido nas entradas e saídas e os fluxos na interface água-ar. Todavia, a maioria dos estudos foca nas emissões na interface água-ar e no processo de desgaseificação à jusante da barragem. Adicionalmente, a grande variabilidade temporal e espacial destas propriedades limita a representatividade das medições e análise dos dados.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente artigo é o de aprimorar os modelos matemático zero-dimensional (0-D) existentes a fim de se obter estimativas dos fluxos de CO_2 e CH_4 para a atmosfera e incorporar a questão da variação do estoque de carbono na área afetada pelo reservatório destacado por IHA (2010). 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 no sedimento.

O artigo é organizado de forma a apresentar o modelo proposto, a formulação matemática e hipóteses simplificadoras. A seção de resultados e discussão apresenta os fluxos reais medidos, os parâmetros e variáveis de entrada e os principais resultados do modelo em termos de fluxos e do balanço de

carbono no reservatório. Enquanto as conclusões destacam a similaridade entre as observações e simulações.

O MODELO CICLAR

O modelo CICLAR-0D (Ciclo do Carbono em Lagos e Reservatórios) consiste no balanço de carbono, fundamentado em uma descrição das formas orgânicas e inorgânicas do carbono, e dos fluxos entre elas. O modelo incorpora as interações com o sedimento e com a interface ar-água.

O modelo CICLAR-0D é uma evolução dos modelos propostos por Hanson et al. (2004), Sbrissia et al. (2011) e Weisenberger et al. (2010) e incorpora questões químicas relevantes destacadas por Mannich (2013), em especial no que concerne a uma melhor representação da interação físico-química dos processos de emissão.

A figura 1 exibe o diagrama conceitual do modelo, no qual as setas representam o processo e o sentido de transformação ou transporte das espécies químicas do carbono. Cada compartimento representa uma forma diferente de carbono, o qual foi dividido em seis frações, conforme a tabela 1.

O CID compreende as formas inorgânicas $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- e CO_3^{2-} que representam um equilíbrio químico, o sistema carbonato. As setas entre os compartimentos representam as reações que ocorrem entre eles. Como exemplo, o COD pode ser transformado em CID, através da respiração dos microrganismos, e a taxa de reação entre esses dois compartimentos de carbono é K_{AB} . Com exceção do carbono no sedimento, todas as outras formas de carbono contam com fluxo de entrada, que representa o carbono vindo da bacia de drenagem e dos rios afluentes, e fluxo de saída, que representa o carbono transportado pela água que deixa o reservatório. O fluxo de CH_4 do reservatório para a atmosfera ocorre diretamente do sedimento sem atenuação por oxidação. Enquanto o fluxo difusivo do CO_2 é calculado a partir do gradiente de concentração entre o ar e a água.

O COP_V 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 COD representa partículas orgânicas de carbono de tamanho coloidal e componentes dissolvidos que não sedimentam.

Tabela 1 – Formas do carbono consideradas no modelo CICLAR-0D

Descrição	Símbolo
Carbono Inorgânico Dissolvido	CID
Carbono Orgânico Dissolvido	COD
Carbono Orgânico Particulado Vivo	COP_V
Carbono Orgânico Particulado Morto	COP_M
Carbono Lável no Sedimento	CS_{LAB}
Carbono Refratário no Sedimento	CS_{REF}

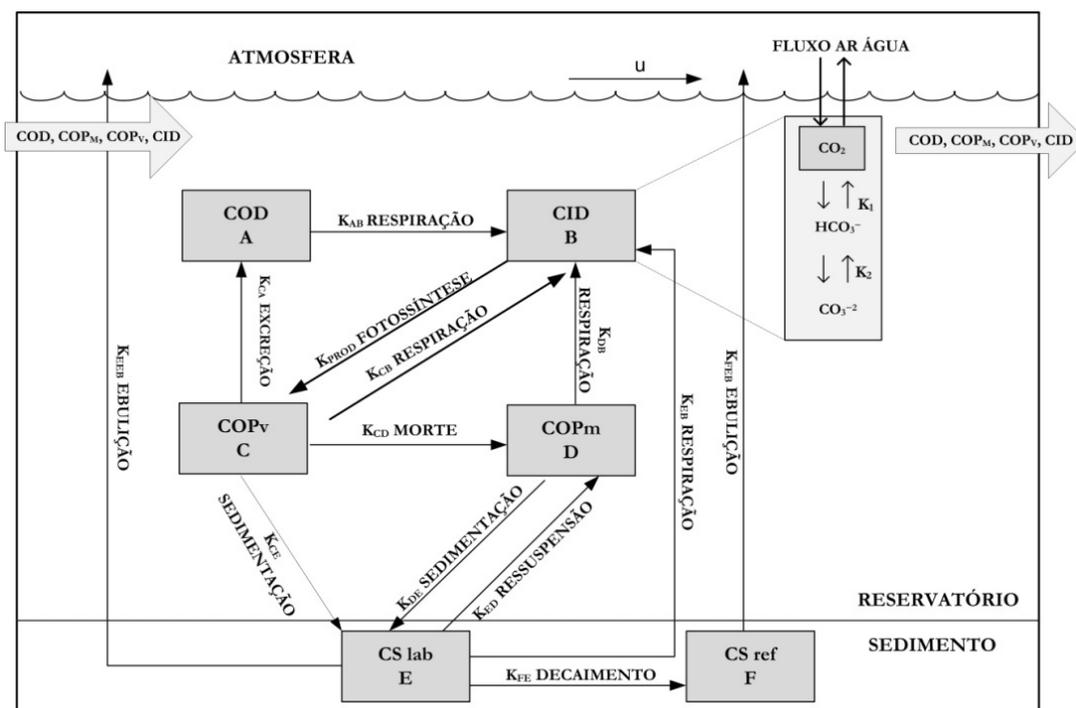


Figura 1 - Diagrama conceitual dos processos avaliados no modelo CICLAR-0D

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

As equações 1 a 6 exprimem as taxas de variação temporal das variáveis consideradas no modelo CICLAR-0D, apresentadas na tabela 1. O modelo contempla, fundamentalmente, as transformações de carbono como reações de 1ª ordem, o transporte nas entradas e saídas, o processo de sedimentação do carbono particulado, as interações com o sedimento e o fluxo na interface ar-água. Nas Equações 1 a 6, V é o volume do reservatório [L³], Vs é o volume do sedimento [L³], Q é a

vazão afluyente e efluente [L³T⁻¹] simbolizados, respectivamente, pelos subíndices “E” e “S”, A é a área do reservatório [L²], C é a concentração de carbono dentro do reservatório [ML⁻³] e os subscritos indicam a espécie, de acordo com o diagrama da figura 1, e o subscrito “E” indica a entrada da espécie de carbono no reservatório [ML⁻³].

A tabela 2 apresenta a descrição e representação dos processos descritos pelos parâmetros das taxas de reação entre os compartimentos apresentados na figura 1 e pelas equações matemáticas do modelo.

$$\frac{dC_{COD}}{dt} = \frac{QC_{COD})_E - Q_S C_{COD}}{V} + K_{CA} C_{COP_V} - K_{AB} C_{COD} \tag{1}$$

$$\frac{dC_{CID}}{dt} = \frac{QC_{CID})_E - Q_S C_{CID}}{V} + K_{CB} C_{COP_V} + K_{DB} C_{COP_M} + K_{AB} C_{COD} - PP + K_{EB} C_{CS_{LAB}} \frac{V_S}{V} - \frac{A \times F_{CO_2}}{V} \tag{2}$$

$$\frac{dC_{COP_M}}{dt} = \frac{QC_{COP_M})_E - Q_S C_{COP_M}}{V} + K_{CD} C_{COP_V} - K_{DB} C_{COP_M} + K_{ED} C_{CS_{LAB}} \frac{V_S}{V} - K_{DE} C_{COP_M} \tag{3}$$

$$\frac{dC_{COP_V}}{dt} = \frac{QC_{COP_V})_E - Q_S C_{COP_V}}{V} - K_{CB} C_{COP_V} - K_{CA} C_{COP_V} - K_{CD} C_{COP_V} + PP - K_{CE} C_{COP_V} \tag{4}$$

$$\frac{dC_{CS_{LAB}}}{dt} = (-K_{EEB} - K_{EB} - K_{ED}) C_{CS_{LAB}} + K_{FE} C_{CS_{REF}} + \frac{K_{DE} V C_{COP_M} + K_{CE} V C_{COP_V}}{V_S} \tag{5}$$

$$\frac{dC_{CS_{REF}}}{dt} = -K_{FE} C_{CS_{REF}} - K_{FEB} C_{CS_{REF}} \tag{6}$$

Tabela 2 – Parâmetros do modelo CICLAR

Parâmetro	Descrição
K_{AB}	Respiração do COD
K_{CA}	Excreção do COP _V
K_{CB}	Respiração do COP _V
K_{CD}	Morte do COP _V
K_{DB}	Respiração do COP _M
K_{CE}	Taxa de sedimentação do COP _V
K_{DE}	Taxa de sedimentação do COP _M
K_{ED}	Taxa de ressuspensão do CS _{LAB}
K_{EB}	Respiração do CS _{LAB}
K_{EB}	Taxa de produção de metano do CS _{LAB}
K_{EF}	Transformação de CS _{REF} em CS _{LAB}
K_{FEB}	Taxa de produção de metano do CS _{REF}
K_{PP}	Taxa de produção primária máxima
K_{CID}	Constante de meia saturação para o CID
I_S	Radiação solar máxima
V	Volume do Reservatório
V_S	Volume do Sedimento

A produção primária, PP, constante nas equações 2 e 4 é descrita conforme

$$PP = K_P \frac{I}{I_S} \exp\left(1 - \frac{I}{I_S}\right) \frac{CID}{K_{CID} + CID} C_{COP_V} \quad (7)$$

na qual I_S (Wm^{-2}) é a radiação para a qual a taxa de fotossíntese é máxima, I (Wm^{-2}) é a radiação solar, K_P (d^{-1}) é o coeficiente de produção primária máxima e K_{CID} (mgL^{-1}) é a constante de saturação.

Todos os parâmetros são influenciados pela temperatura conforme a expressão:

$$K_T = K_{20} \theta^{T-20} \quad (8)$$

na qual K_{20} (d^{-1}) é o valor do parâmetro a 20°C, K_T (d^{-1}) é o valor do parâmetro a uma temperatura T (°C) e θ é um coeficiente adimensional.

Os modelos de Hanson et al. (2004) e Sbrissia et al. (2011) não consideram distintas frações do carbono no sedimento. Adicionalmente, Hanson et al. (2004) não incorporou a formação de CH_4 no sedimento. Com base nestes fundamentos foram incluídas as frações lábil e refratária do carbono no sedimento, como aproximação para considerar o efeito das distintas frações e taxas de degradação do material inundado.

O termo F_{CO_2} da equação 2, multiplicado pela área da superfície do reservatório (A), representa o fluxo de dióxido de carbono da água para a atmosfera, e é expresso por:

$$F_{CO_2} = k \left([CO_2]_A - [CO_2]_E \right) \quad (9)$$

na qual o termo $[CO_2]_A$ representa a concentração de dióxido de carbono dissolvido na água, e $[CO_2]_E$ representa a concentração de equilíbrio do CO_2 , sendo calculado através da lei de Henry, que diz que a quantidade de gás que se dissolve na água é proporcional à pressão que o gás exerce sobre o líquido (STUMM; MORGAM, 1996). k é a velocidade de transferência do gás [LT^{-1}], e depende principalmente da velocidade do vento e da temperatura conforme a expressão (WANNINKHOF, 1992):

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

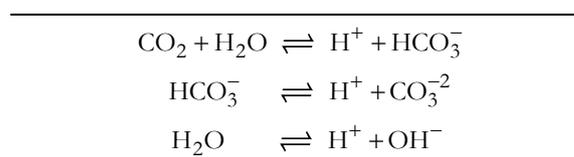
na qual k é dada em cmh^{-1} , u_{10} (ms^{-1}) é a velocidade do vento a 10 m de altura e Sc é o número de Schmidt, definido como a viscosidade cinemática da água dividida pelo coeficiente de difusividade do gás. O valor de 660 no denominador é o valor do número de Schmidt para o CO_2 a 20°C em água salgada. O Apêndice 2 apresenta formulações adicionais para o cálculo de k .

A determinação da concentração de CO_2 dissolvido depende da concentração de CID, do pH e da temperatura da água. 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 aspectos conceituais relevantes que devem ser considerados na 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).

Portanto, a seleção das reações ácido-base é que determinará a qualidade da simulação do pH. Nesta pesquisa considerou-se apenas as reações ácido-base do sistema carbonato apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Reações ácido-base



As duas invariantes do equilíbrio químico são:

$$CID = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (11)$$

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (12)$$

A equação 11 representa a concentração total de carbono inorgânico dissolvido (CID), enquanto a equação 12 representa a alcalinidade total (TA). A inclusão da nova variável alcalinidade exige uma nova equação diferencial.

Partindo da equação 12 e das condições de equilíbrio químico obtém-se, como apresentado em Mannich (2013):

$$\frac{dT_A}{dt} = \frac{QC_{TA} - Q_S C_{TA}}{V} - \frac{18}{106} \sum R \quad (13)$$

Neste contexto, 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) para a alcalinidade de 106 C:18 H⁺. Na equação 13 o termo somatório de R se refere a todas as reações descritas na equação 2. Após a solução das equações 2 e 13 é necessário resolver o equilíbrio químico com intuito de obter as frações do carbono inorgânico e o pH cujo método é descrito com detalhes no Apêndice 1.

O presente modelo é acoplado a um balanço de energia térmica, uma vez que as reações que ocorrem na água são proporcionais à temperatura da mesma. Quando ocorre aumento na radiação solar durante o verão, o metabolismo na coluna de água torna-se mais acelerado.

A taxa de reciclagem de componentes orgânicos e minerais nos lagos aumenta com o aumento da temperatura, onde as reações químicas e atividades biológicas tais como respiração e excreção aproximadamente dobram com um aumento na temperatura de 10°C (HORNE; GOLDMAN, 1994). A equação 14 representa o balanço de energia no reservatório:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_E T_E - Q_S T}{V} - \frac{A_S}{\rho C_p V} (R_{SL} + R_{AL} - (R_{RA} + R_C + R_E)) \quad (14)$$

na qual T(K) é a temperatura dentro do reservatório, T_E é a temperatura da água afluente, A_S(L²) é a área superficial, ρ (ML⁻³) é a massa específica da água e C_p o calor específico da água (L²T²K⁻¹). Os termos entre parênteses representam as trocas de energia na superfície da água. R_{SL} é a radiação solar líquida (GIANNIOU; ANTONOPOULOS, 2007) (KOTSOPOULOS; BABAJIMOPOULOS, 1997), R_{AL} é a radiação atmosférica líquida, R_{RA} é a radiação emitida pela água, R_C é o termo devido à condução e convecção e R_E é devido à evaporação e condensação (CHAPRA, 1997).

O nível do reservatório também é variável, conforme a operação e as vazões afluentes. O balanço de massa dos constituintes não estará completo sem o balanço de massa da água. Adicionalmente, a variação de nível do reservatório pode desencadear o processo de ebulição e mudanças da estrutura térmica. A equação a ser resolvida é:

$$\frac{dV}{dt} = Q_E - Q_S \quad (15)$$

A solução das equações 1 a 15 exige um conjunto de variáveis de entrada que coordenam os processos para a simulação. Estes dados meteorológicos, hidrológicos e de qualidade da água são listados na tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis de entrada do modelo CICLAR

Meteorológicos
Temperatura
Umidade relativa do ar
Velocidade do vento
Concentração de CO ₂ no ar
Hidrológicos e Qualidade da Água
Vazões Afluentes e Efluentes
Temperatura da Água
pH
Carbono (COD, COP _V , COP _M , CID)

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

O reservatório do Capivari (Figura 2) é formado principalmente pelos rios Capivari, dos Patos e Tapera. O reservatório foi inundado em 1970, possui área de 13 km² e volume de 179 hm³. A área de drenagem é de 945 km² com vazão média anual de 20 m³s⁻¹, tempo de residência de 103 dias e profundidade média de 14 m. Baseado nas vazões diárias afluentes e turbinadas, menos de 8% da vazão foi vertida. O reservatório fica localizado no Paraná, região Sul do Brasil, próximo ao município de Curitiba-PR e alimenta a Usina Hidrelétrica (UHE) Governador Parigot de Souza localizado no município de Morretes-PR, com capacidade instalada de 250 MW. Neste sistema ocorre uma transposição de bacias e a usina descarrega água para o Rio Cachoeira.

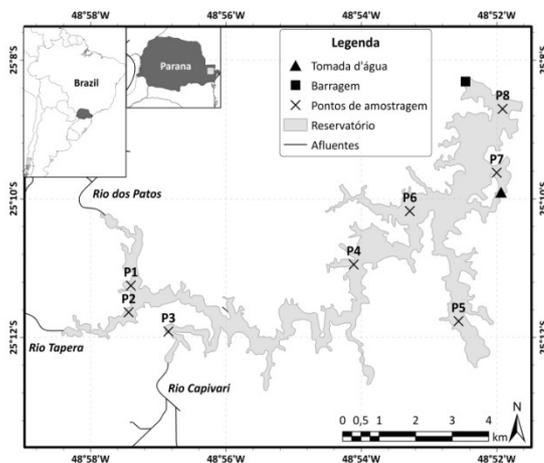


Figura 2 – Localização e pontos de amostragem do Reservatório do Capivari

Medições

Foram realizadas medições de ebulição de CH_4 através de funis e medição de fluxo difusivo de CO_2 na interface água-ar através de câmaras flutuantes. Os funis possuem seção circular com 1 m de diâmetro para captura dos gases que emanam do sedimento e foram ancorados em posição fixa. Todo o ar é retirado no momento da submersão e a posição do funil marcada através de um elemento flutuante. A verificação de emissões foi realizada 24 horas após instalação do dispositivo. O volume total foi medido e uma amostra de gás foi retirada por meio de uma seringa e analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID) e detector de condutividade térmica (TCD) Kan et al. (2013).

As câmaras flutuantes utilizadas possuíam área na interface ar-água de 23 cm^2 e volume de 1,0 L. As medições foram realizadas ao lado da embarcação. A medição foi iniciada após um pequeno intervalo de tempo para evitar interferência significativa dos gases do motor do barco. A câmara foi inicialmente posicionada contra a direção do vento para promover homogeneidade da condição atmosférica antes da medição. Por meio de seringas foram retiradas 5 amostras de 20 mL do gás na câmara em intervalos de 2 minutos, totalizando 8 minutos de medição Kan et al. (2013).

O estoque de carbono no sedimento foi estimado a partir de medições da concentração de carbono e da espessura do sedimento. Amostras de sedimento foram obtidas por meio de uma draga do tipo de Petersen. O conteúdo de carbono orgânico no sedimento foi determinado através do equipamento Shimadzu TOC-VCP com o módulo SSM 5000A. A profundidade do sedimento foi considerada de 0,4 m, equivalente ao tamanho da amostra obtida através de testemunhador (dados não apresentados). Tal consideração é conservadora, considerando os resultados de Kan et al. (2013) para o mesmo reservatório.

Simulação e Calibração

Os dados meteorológicos utilizados foram obtidos da estação 25254905 localizada no município de Pinhais-PR ($-25,42^\circ\text{S}$ $-49,13^\circ\text{O}$) operada desde 1998. A tabela 5 apresenta os valores médios mensais dos parâmetros meteorológicos, os quais foram utilizados como dados de entrada no modelo CICLAR e considerados representativos das informações na região do reservatório Capivari.

Os dados de vazão afluente foram obtidos através da estação fluviométrica 81299000 (Barragem Capivari – Montante), localizada no maior afluente (Rios Capivari). A estação se localiza a poucas centenas de metros à montante do reservatório, sem influência de seu remanso devido à presença de uma queda d'água. A vazão afluente total ao reservatório foi estimada com base nesta estação, considerando as áreas de influência de contribuição. A vazão efluente foi obtida da operadora, estimada a partir da geração hidrelétrica. A figura 3 apresenta as vazões médias mensais afluente e efluente desde o início da operação da usina.

Tabela 5 – Dados meteorológicos

Mês	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Umidade(%)	Velocidade do vento (ms^{-1})
Jan	20,26	88,5	2,0
Fev	20,62	87,2	1,9
Mar	19,97	87,6	1,8
Abr	17,98	87,6	1,8
Mai	14,50	87,3	1,8
Jun	14,11	86,0	1,9
Jul	13,40	85,1	2,0
Ago	14,51	81,8	2,1
Set	14,98	86,1	2,2
Out	16,81	88,1	2,2
Nov	18,09	86,3	2,2
Dez	19,51	86,6	2,1

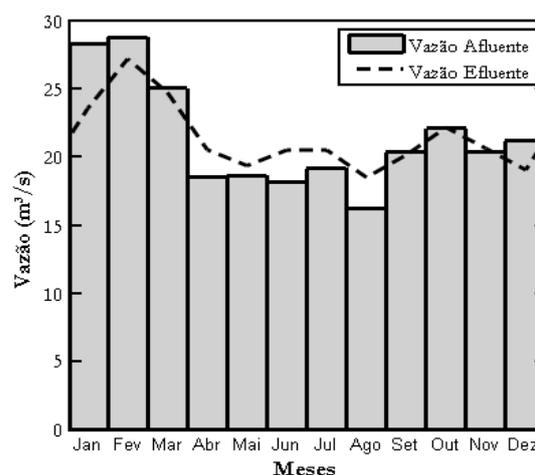


Figura 3 – Vazões médias mensais afluente e efluente do reservatório do Capivari

A figura 4 apresenta a curva cota-área-volume do reservatório, construída através de levantamento topobatimétrico no reservatório. As informações apresentadas graficamente são introduzidas no modelo CICLAR em forma tabular e fundamentais no cálculo do nível do reservatório e da área superficial que variam ao longo do ano.

A solução das equações do modelo foi obtida com o emprego do método numérico de RungeKutta de 4ª ordem, utilizando passo de tempo fixo de 1 dia. Definiu-se a duração de simulação em 43 anos, equivalente à idade do reservatório. Para a simulação do modelo foram admitidas que as variáveis de entrada apresentam um comportamento cíclico ao longo dos anos iguais às médias mensais de cada parâmetro, a saber: vazão afluente e efluente (turbinada e vertida), temperatura da água, CID, COD e pH.

As informações de qualidade da água são, em geral, em

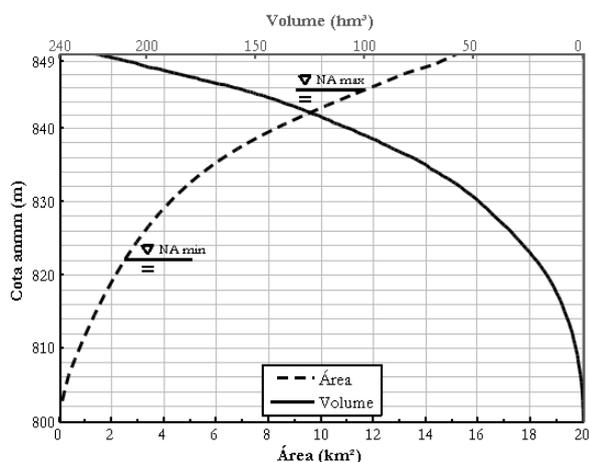


Figura 4 – Relação entre cota, área e volume do reservatório Capivari

quantidade limitada para representar a variabilidade temporal. Adicionalmente, o foco tradicional de monitoramento não inclui as frações de carbono. Os parâmetros de qualidade da água foram considerados constantes na simulação, cujos valores foram definidos com base em medições expeditas, os quais são apresentados na tabela 6. A temperatura da água afluyente foi estimada com base em regressão de dados da temperatura média do ar de acordo com Stefan e Preud'Homme (1993).

Tabela 6 – Parâmetros de qualidade da água afluyente

Parâmetro	Valor
pH	6,5
COD	2,5
CID	5,0
COPv	0
COPm	2,5

Em virtude da grande variabilidade e da carência de dados a estratégia de calibração manual dos parâmetros obedeceu à seguinte hierarquia de objetivos:

- obter o estoque de carbono atual igual ao valor medido;
- obter fluxos atuais dentro dos intervalos medidos;
- obter concentrações das frações de carbono na água e o pH dentro de intervalos medidos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Medições

Os resultados dos fluxos de gases (CO_2 e CH_4) ebulitivo e difusivo na interface água-ar são resumidos na tabela 7. Observou-se uma grande amplitude de valores tanto entre os fluxos difusivos quanto ebulitivos. A emissão via ebulição é predominantemente na forma de CH_4 – apenas 0,3% da emissão

é devida ao CO_2 . Os fluxos difusivos apresentaram valores negativos, indicando absorção, e valores positivos, que indicam emissão. Adicionalmente, observou-se variabilidade temporal, reflexo da sazonalidade e alteração das condições meteorológicas e da dinâmica do reservatório.

Os dados da tabela 7 destacam a variabilidade temporal e espacial dos fluxos, no entanto, não são conclusivos com relação as emissão de GEE. Isto se deve ao fato de que estes fluxos referem-se somente à interface ar-água, enquanto o transporte nas demais fronteiras do sistema precisa ser avaliado em conjunto (MANNICH, 2013).

Tabela 7 – Fluxos difusivo e ebulitivo de CO_2 e CH_4 medidos no Reservatório Capivari (KAN et al., 2013)

Processo	Espécie	Fluxo ($\text{mgCm}^{-2}\text{d}^{-1}$)*	
		Nov/Dez 2012	Mai 2013
Difusão	CO_2	-69,5 (-581,7/1179,5)	262,8 (-66,9/913,6)
	CH_4	8,1 (-4,4/112,6)	2,4 (-5,7/18,4)
Ebulição	CH_4	11,8 (0/57,7)	24,2 (0/98,5)

* Os valores entre parênteses refletem os valores mínimo e máximo medidos.

A tabela 8 apresenta os dados do sedimento nos pontos amostrados (Figura 2). A variabilidade espacial do conteúdo de carbono destaca sua relevância no cálculo do estoque de carbono por unidade de área. O estoque médio de carbono no sedimento do reservatório foi de $35,2 \text{ kgC/m}^2$.

O estoque de carbono na água ($0,5 \text{ kgC/m}^2$) foi obtido por meio de perfis verticais de COD, COP, CID e CH_4 (KAN et al., 2013). Desta forma o estoque total de carbono 43 anos após o enchimento do reservatório é de $35,7 \text{ kgC/m}^2$, com contribuição majoritária do sedimento (98,6%).

Tabela 8 – Dados de carbono nos sedimentos

Ponto	Carbono (gC/kg)	Umidade (%)	Densidade* (kg/m^3)	Estoque (kgC/m^2)
P1	73,1	22,4	1140/1109	25,2
P2	53,0	28,5	1100/1072	16,2
P3	193,2	35,5	1120/1078	53,8
P4	81,5	40,8	1400/1237	23,9
P5	124,7	43,9	1540/1303	36,5
P6	242,3	41,7	1460/1268	71,7
P7	87,4	47,9	1660/1344	24,5
P8	113,6	45,6	1370/1201	29,7

* densidade seca / densidade aparente

Kan et al. (2013) apresentaram o perfil do conteúdo de carbono em 1 m no solo e a altura média das árvores. O conteúdo de carbono integrado na vertical fornece um estoque por unidade de área de $12,0 \text{ kgC/m}^2$ e o estoque na vegetação foi estimado em $12,4 \text{ kgC/m}^2$ com base na equação paramétrica de Asner et al. (2010). Desta forma o estoque de carbono no cenário de pré-enchimento (solo + vegetação) totaliza $24,4 \text{ kgC/m}^2$.

O sedimento do reservatório apresentou um estoque de carbono superior ao solo e vegetação do entorno, caracterizando um comportamento de sumidouro de carbono desde sua formação. O reservatório do Capivari estocou, portanto, 10,8 kgC/m² nos sedimentos durante 43 anos, o que equivale a uma absorção média de 720 mgCm⁻²d⁻¹.

Resultados do Modelo

Às taxas de reação constantes nas equações 1 a 7 foram atribuídos os valores apresentados na tabela 9, e constituem o resultado de uma calibração manual dos parâmetros do modelo. Os valores adotados foram fundamentados em Hanson et al. (2004) e Mannich (2013).

Tabela 9 – Parâmetros da simulação

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
K _{AB}	0,05 d ⁻¹	K _{EB}	0,00015 d ⁻¹
K _{CA}	0,002 d ⁻¹	K _{EEB}	1,0x10 ⁻⁶ d ⁻¹
K _{CB}	0,4 d ⁻¹	K _{FE}	1,0x10 ⁻⁶ d ⁻¹
K _{CD}	0,4 d ⁻¹	K _{FEFEB}	3,0x10 ⁻⁸ d ⁻¹
K _{DB}	0,3 d ⁻¹	K _{PP}	3,0 d ⁻¹
K _{CE}	0,8 d ⁻¹	K _{CID}	1,8mgL ⁻¹
K _{DE}	0,9 d ⁻¹	I _S	250 Wm ⁻²
K _{ED}	0		

A figura 5 exibe os fluxos de CO₂ e CH₄ na interface ar-água. O fluxo de CH₄ é maior logo após o enchimento do reservatório e diminui com o tempo. De acordo com Abril et al. (2005), os principais processos responsáveis pela alta emissão de gases de reservatórios jovens é a decomposição microbiológica da matéria orgânica inundada, que é composta por solo, troncos e folhas. Segundo Rudd et al. (1993), a duração das altas emissões de GEE de um reservatório após a inundação é desconhecida. Há um período inicial de rápida decomposição da porção lábil do carbono, como folhas das árvores, no qual a produção e o fluxo de gases para a atmosfera é elevado. Quando a maior parcela da matéria orgânica lábil é completamente decomposta, segue-se um período de lenta decomposição da matéria orgânica refratária, como os galhos das árvores, que contém lignina que é de lenta degradação na água (ST. LOUIS et al., 2000).

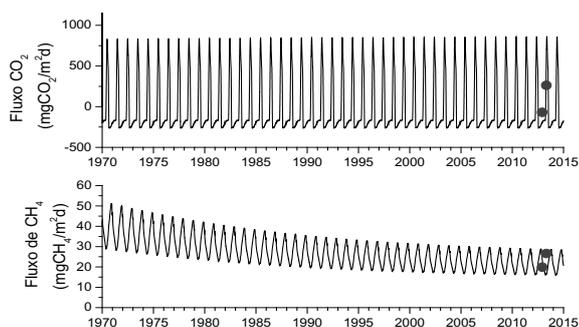


Figura 5 – comparação entre os fluxos de dióxido de carbono e metano na interface água-ar medidos (pontos) e simulados (linha contínua)

O fluxo de CO₂, apresentado na figura 5, apresenta um ciclo anual, da mesma forma que o fluxo de CH₄. Esta sazonalidade é decorrente principalmente: (i) da variação da temperatura, (ii) das vazões afluente e efluente e (iii) da variação da radiação solar incidente, a qual influencia diretamente a produtividade primária. Durante determinados períodos o fluxo de CO₂ apresenta valores negativos, o que indica absorção de carbono da atmosfera. Todos os fluxos são consistentes com os valores medidos, apresentados na tabela 7.

Estas questões previamente discutidas são corroboradas com os resultados da figura 6, que ilustra a variação temporal dos estoques de carbono lábil e refratário no sedimento. Conforme o carbono lábil diminui, diminui também o fluxo de CH₄. Apesar disso, o estoque de carbono total aumenta, principalmente pelo aumento de carbono no sedimento devido à sedimentação do COP. O estoque de carbono, definido como o principal parâmetro para calibração foi igual ao valor medido de 35,5 kgCm⁻².

A figura 7 ilustra as concentrações de CID, COD, COP_M e COP_V em função do tempo. Os ciclos apresentados se devem pelas mesmas razões discutidas com relação ao fluxo e ao fato de todas as variáveis são interdependentes. Os valores médios destes parâmetros estão bastante relacionados com a origem do carbono, se alóctone ou autóctone.

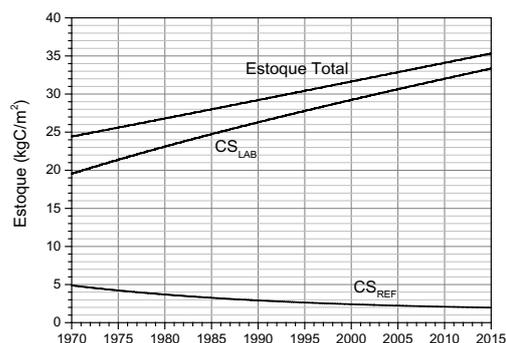


Figura 6 – Variação temporal do estoque total de carbono e o estoque de carbono lábil e refratário no sedimento

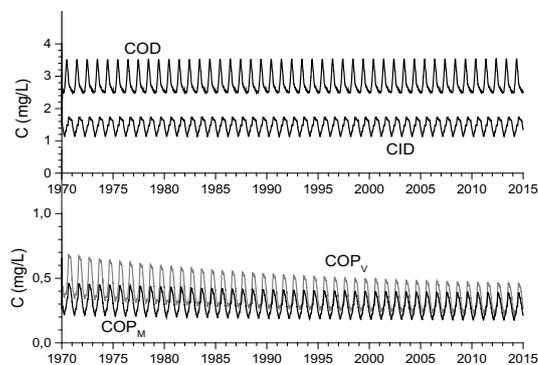


Figura 7 – Evolução temporal das concentrações de CID, COD, COP_M e COP_V no reservatório

A dinâmica do pH, alcalinidade e temperatura, apesar da característica de mistura completa do modelo, apresentaram valores consistentes com as medições realizadas.

CONCLUSÕES

O modelo CICLAR trata a dinâmica do carbono em reservatórios de lagos de forma a incluir os principais processos de transformação e a relação com o sedimento. Todas as formas de carbono foram incluídas, orgânicas e inorgânicas, dissolvidas ou particuladas. Alguns processos, bem como o tratamento do sistema de mistura completa caracterizam simplificações. No entanto, o modelo é robusto e destaca-se entre os pioneiros na avaliação do balanço de carbono, particularmente fundamentado no tratamento completo do sistema. As simplificações permitiram o uso de menor número de parâmetros, em contraponto aos modelos complexos que são também difíceis de serem analisados e calibrados.

Os resultados obtidos com o modelo são coerentes com os resultados de medições apresentados por Abril et al. (2005), Rudd et al. (1993) e St. Louis et al. (2000). Destaca-se a relevância do balanço térmico e hidrológico como forçantes da sazonalidade observada e simulada. Constatou-se também a importância da separação do carbono no sedimento em suas porções lábil e refratária, uma vez que essas frações são degradadas em velocidades diferentes, e comandam as emissões dos gases em reservatórios recém-inundados, especialmente do CH₄.

As medições dos parâmetros de qualidade da água afluentes, das emissões na interface ar-água e do estoque de carbono no sedimento foram fundamentais como dados para a calibração. A estratégia de calibração adotada objetivou reproduzir o estoque de carbono observado 43 anos após o enchimento do reservatório, procedimento fundamentado no balanço de carbono no reservatório.

Embora as simplificações adotadas sejam limitantes do ponto de vista prático os resultados são consistentes e o modelo constitui uma ferramenta potencial para avaliar cenários e estratégias de mitigação das emissões.

A evolução natural do modelo será estender as relações para o tratamento unidimensional na vertical a fim de incorporar os processos de estratificação que são dominantes em diversos corpos d'água lênticos.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e às empresas de energia elétrica que deram suporte financeiro ao Projeto Estratégico de P&D Chamada n.º 09/2008 "Monitoramento das Emissões de Gases de Efeito Estufa em Reservatórios de Usinas Hidrelétricas. Agradecemos ao Maurício M. dos Santos e Vanessa D. Gonçalves pelas análises laboratoriais, ao João P. J. Sabóia pelas medições com câmaras e funis, e a Elaine V. Oliva pelos dados do solo e da vegetação.

APÊNDICE1

Após o cálculo das concentrações de CID e TA por meio das equações 2 e 11 é necessário determinar o pH. A equação 11, que descreve a alcalinidade foi expressa em termos das equações do equilíbrio químico:

$$f(H^+) = TA - \left\{ [\alpha_1 + 2\alpha_2]CID + \frac{K_w}{H^+} - H^+ \right\} = 0 \quad (A1)$$

onde

$$\alpha_1 = \left(\frac{H^+}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{H^+} \right)^{-1} \quad (A2)$$

$$\alpha_2 = \left(1 + \frac{H^+}{K_2} + \frac{H^{+2}}{K_1K_2} \right)^{-1} \quad (A3)$$

A equação A1 foi reorganizada de forma a obter:

$$aH^{+4} + bH^{+3} + cH^{+2} + dH^{+1} + e = 0 \quad (A4)$$

onde

$$a = 1 \quad (A5)$$

$$b = K_1 + TA \quad (A6)$$

$$c = K_1(TA - CID) - K_1K_2 - K_w \quad (A7)$$

$$d = K_1(K_2 - K_w) - 2K_1K_2CID \quad (A8)$$

$$e = -K_1K_2K_w \quad (A9)$$

A equação A4 foi resolvida por meio do Método de Ferrari para solução de equações do quarto grau.

APÊNDICE2

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. Wanninkhof (1992) apresenta um polinômio para avaliar o número de Schmidt para o CO₂ para temperaturas variando entre 0 e 35°C:

$$Sc = 1911,1 - 118,11T + 3,4527T^2 - 0,041320T^3 \quad (A10)$$

A concentração de equilíbrio na água é dada por (STUMM; MORGAN, 1995):

$$[CO_2]_E = C_{AR} K_H RT \quad (A11)$$

na qual C_{AR} é a concentração do gás no ar, K_H é o coeficiente de Henry dimensional, R é a constante universal dos gases ($R=8,31447215 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (MOHR; TAYLOR; NEWELL, 2008) e T é a temperatura em Kelvin. O valor de K_H a 298,15 K é aproximadamente $0,034 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. A variação de K_H com a temperatura, desprezando o efeito da salinidade, é dado pela expressão proposta por Weiss (1974), na qual T é dado em Kelvin:

$$K_H = \exp \left[-58,0931 + \frac{9050,69}{T} + 22,2940 \ln \left(\frac{T}{100} \right) \right] \quad (A12)$$

REFERÊNCIAS

- ABRIL, G.; GUÉRIN, F.; RICHARD, S.; DELMAS, R.; GALY-LACAUX, C.; GOSSE, P.; TREMBLAY, A.; VARFALVY, L.; SANTOS, M. A. D.; MATVIENKO, B. Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-year old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana). *Global Biogeochemical Cycles*, v. 19, n. 4, GB4007, Dec. 2005. doi:10.1029/2005GB002457.
- 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. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 107, n. 38, p. 16738-16742, 2010.
- BARRETTE, N.; LAPRISE, R. Numerical modeling tool for studying CO2 emissions from hydroelectric reservoirs. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 16, n. 4, p. 75.1-75.11, 2002.
- BARRETTE, N.; LAPRISE, R. Numerical modeling tool for studying CO2 emissions from hydroelectric reservoirs. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 16, n. 4, pp. 75.1-75.11, 2002.
- 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: CONGRESSO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 19., 2011, Maceió. *Anais...* Porto Alegre: ABRH, 2011.
- CHANUDET, V.; DESCLOUX, S.; HARBY, A.; SUNDT, H.; HANSEN, B. H.; BRAKSTAD, O.; SERÇA, D.; GUERIN, F. Gross CO2 and CH4 emissions from the Nam Ngum and Nam Leuk sub-tropical reservoirs in Lao PDR. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 24, p. 5382-5391, Nov. 2011.
- CHAPRA, S. C. *Surface Water-Quality Modeling*. New York: McGraw-Hill, 1997. p. 560-573.
- DEMARTY, M.; BASTIEN, J. GHG emissions from hydroelectric reservoirs in tropical and equatorial regions: Review of 20 years of CH4 emission measurements. *Energy Policy*, v. 39, n. 7, p. 4197-4206, July 2011.
- DUCHEMIN, E.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; CHAMBERLAND, A. Production of the greenhouse gases CH4 and CO2 by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 9, n. 4, p. 529-540, Dec. 1995.
- GIANNIOU, S. K.; ANTONOPOULOS, V. Z. Evaporation and energy budget in Lake Vegoritis, Greece. *Journal of Hydrology*, v. 345, n. 3-4, p. 212-223, Oct. 2007.
- 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, p. 277-291, Sept. 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 Letters*, v. 33, n. 21, L21407, Nov. 2006.
- HANSON, P. C.; POLLARD, A. I.; 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, n. 8, p. 1285-1298, Aug. 2004.
- 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, p. 227-251, 2008.
- HORNE, J. A.; GOLDMAN, R. C. *Limnology*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1994. p. 47-49.
- 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, n. 10, p. 2603-2612, Oct. 1990.
- IHA - International Hydropower Association. *GHG Measurement Guidelines for Freshwater Reservoirs*. [S.l.]: International Hydropower Association, 2010.
- 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, p. 1937-1949, Feb. 1987.

- KAN, A.; LIPSKI, B.; FERNANDES, C. V. S.; OLIVA, E. O.; ESMANHOTO, E.; PIRES, G.; SABOIA, J. P. J.; BERNARD, J. W. Y.; dos SANTOS, M. M.; MANNICH, M.; BOCARDO, P. J.; BLENINGER, T. B. *Proposta de metodologia para monitoramento e avaliação de gases de efeito estufa em reservatórios de usinas hidrelétricas brasileiras*. [S.l.: s.n.], 2013. (Relatório técnico, n.º 06).
- 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, p. 87-102, 1993.
- KELLY, C. A.; RUDD, J. W. M.; ST. LOUIS, V. L.; MOORE, T. Turning Attention to Reservoir Surfaces, a Neglected Area in Greenhouse Studies. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, v. 75, n. 29, p. 332-333, July 1994.
- KEMENES, A.; FORSBERG, B. R.; MELACK, J. M. CO₂ emissions from a tropical hydroelectric reservoir (Balbina, Brazil). *Journal of Geophysical Research*, v. 116, n. G03004, p. 1-11, Sept. 2011.
- KOTSOPOULOS, S.; BABAJIMOPOULOS, C. Analytical Estimation of Modified Penman Equation Parameters. *Journal of Irrigations and Drainage Engineering*, v. 123, n. 4, p. 253-256, July 1997.
- LU, Z.; GAN, J.; DAI, M. Modeling seasonal and diurnal pCO₂ variations in the northern South China Sea. *Journal of Marine Systems*, v. 92, n. 1, p.30-41, Apr. 2012.
- MANNICH, M. *Estimativa de emissões de gases de efeito estufa em reservatórios e lagos: contribuições para o monitoramento e modelagem 1D – vertical*. 2013. 284 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- MOHR, J. P.; TAYLOR, B. N.; NEWELL, D. B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *Reviews of Modern Physics*, v. 80, p. 635-730, June 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, n. 1-2, p. 129-143, July 2002.
- REDFIELD, A. C.; KETCHUM, B. H.; RICHARDS, F. A. The influence of organisms on the composition of seawater. In: HILL, M. N. *The Sea*. New York: Wiley Interscience, 1963. v. 2, p. 26-77.
- 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, n. 3, p. 283-293, June 2010.
- RUDD, J. W. M.; HARRIS, R.; KELLY, C. A.; HECKY, R. E. Are hydroelectric Reservoirs Significant Sources of Greenhouse Gases? *Ambio*, v. 22, n. 4, p. 246-248, 1993.
- 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, p. 481-488, 2006.
- SBRISSIA, R. C. *Modelagem das espécies de carbono na coluna de água e predição de gases de efeito estufa em reservatórios*. 2008. 161 f. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- 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. *RBRH: revista brasileira de recursos hídricos*, v. 16, n. 3, p. 59-69, jul./set. 2011.
- STEFAN, H. G.; PREUD'HOMME, E. B. Stream temperature estimation from air temperature. *Journal of the American Water Resources Association*, v. 29, n. 1, p. 27-45, Feb. 1993.
- ST LOUIS, V.; KELLY, C. A.; DUCHEMIN, E.; RUDD, J. W. M.; ROSENBERG, D. M. Reservoir surface as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate. *BioScience*, v. 50, n. 9, p. 766-775, 2000.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters*. New York: John Wiley, 1996. p. 212-214.
- 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, n. 2, p. GB2016, June 2012.
- WANNINKHOF, R. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, v. 97, n. C5, p. 7373-7382, May 1992.
- 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, n. 16, p.2973-2991, Aug. 2011.
- WEISS, R. F. Carbon Dioxide in Water and Seawater: The solubility of a Non-Ideal Gas. *Marine Chemistry*, v. 2, n. 3, p. 203-215, Nov. 1974.
- WEISSENBERGER, 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, n. 4, p. 610-620, Feb. 2010.