



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA – DEPARTAMENTO  
DE QUÍMICA ANALÍTICA  
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“MONITORAMENTO DE GASES CAUSADORES DO  
EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS DE USINAS  
HIDROELÉTRICAS”**

**AUTOR: CARLOS HENRIQUE FERNANDES FURTADO**

**ORIENTADOR: WILSON DE FIGUEREDO JARDIM**

*Dissertação defendida no Departamento de Química Analítica  
do Instituto de Química da UNICAMP para a obtenção do  
Título de Mestre em Química*

**Campinas, Outubro de 2001**

“... Debaixo d’água lá se vai a vida inteira, por cima da cachoeira o gaiola vai subir...” (Sá & Guarabira)



*Reservatório da Usina Hidroelétrica Mário Lopes Leão – Promissão - SP*

Dedico este trabalho à  
Guilhermina da Costa Furtado (†), saudosa “vó Neca”,  
que nunca deixou seus netos pararem de estudar  
e a viverem sempre em busca do eterno conhecimento.

Também aos meus pais, Ana Cristina e Carlos Furtado,  
e à minha irmã, Ana Karina,  
pelo total apoio a mais esta jornada completada.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, pelas oportunidades, pela orientação, pelos ensinamentos, pelas dicas e pelo exemplo, como pessoa e como profissional, proporcionados nestes anos de trabalho.

Wirvão, quando eu crescer quero ser igual a você !!!!!

À Fernanda Almeida, pelos conselhos, dicas, discussões, brigas, tapas, tiros, e pela ótima convivência, dentro e fora do LQA.

Ao pessoal do Laboratório de Química Ambiental: Pedrão, Cris Canela, Cláudia, Edna, Patrícia, Márcia, Gilberto, Gilmar, Carlos Fidelis e Isadora, pelos ótimos anos de convivência e pelos trabalhos que, de certa maneira, tive a sorte de auxiliar.

À galera do Grupo de Instrumentação e Automação: "cumpadi" Emerson, Pilar, Renatão, Fernandão, Fernandinho, Bitão, Shaolin e Celeste, pela convivência, pelas ótimas risadas e pela paciência que tiveram...

Aos técnicos Gianne, Alessandra, João e Alessandro, pela "mãozinha" dada no dia-a-dia do Laboratório, cada um na sua época.

À Andrea Mendonça Pompei.  
Achou que eu tinha esquecido docê, menina???

À Fagoni Calegário e à Lucimara Antoniolli,  
as duas agrônomas mais fantásticas que já conheci...

À Gislaine Ghiselli e sua família, Kieni, Daniel, Dna. Fátima e "Seu" Luiz Carlos, pela generosa recepção e apoio durante meu complicado começo em Campinas.

Aos Profs. Jarbas Rohwedder e Ivo Raimundo Jr., pelos ensinamentos em eletrônica, pela amizade e pelas dicas, científicas e pessoais, passadas nestes anos.

Ao Prof. Célio Pasquini, pela convivência e pela super oportunidade oferecida ao fim do trabalho. Espero, um dia recompensá-lo...

À Bel e André, da CPG-IQ, pela incrível boa vontade com que me passaram informações e com que me ajudaram a elaborar esta dissertação.

Aos Profs. Luis "Tuca" Guimarães e Anne Héléne Fostier, pelos excelentes conselhos durante a parte experimental.

Ao Prof. Antônio A. Mozeto e seu grupo de pesquisa "QualiSed" da UFSCar: Patrícia, Aloísio, Raul e Elizângela, pela força durante as coletas de campo.

Aos meus primos: Milena, Pedro Henrique, Ana Elisa, Ana Paula, Mariana, Luiz Henrique, e aos meus primos da Fazenda Bradesco: Inácio, Helena, Terezinha, Fátima, Fran, Rita, Geraldo, Luísa, Luzia, Lurdes, Ana, Cida e Zé Vicente, por trazerem um "pedacinho" da família nesta cidade tão cheia de gente estranha.

À turma dos Temporões e seus agregados: Naka, Michele, Débora, Cléber, Gilberto, Perla, Denise, Bira, Rodrigo, Milena, Nivaldo, Adriano Bonini, Talita, Fabiana, Karina, Kelen, Alex, Jackie e Natásia, pelos maravilhosos momentos quando nos reunimos e pela beleza, da cidade e do mundo, que me mostraram. Por favor, não sumam do mapa!!!!

Também à todas as outras pessoas que conheci durante a minha estada em Campinas e me fizeram adorar cada vez mais esta cidade: Dna Zenilda, Eliane, Antônio e Alcides (Ed. Mônica), Cristiano (Havad), Marcus Vinicius, Sidney, Claudemir, Rafael, Cláudio, Marcião, Renata e Natalie (Academia Wu-Dang), Dona Mercedes, Heloísa, Maria José, Lúiz, Fernando, Ivani, Gisele e Claudinei (Centro São Dimas).

Minha mais sincera gratidão a todos!!!!

E à CAPES pela bolsa concedida...

## RESUMO

### **“Medidas de fluxo de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) em Reservatórios de Usinas Hidroelétricas”**

A proposta deste trabalho foi verificar, através dos resultados obtidos em experimentos de campo, a contribuição para o efeito estufa da geração de energia hidroelétrica. Para tanto foi desenvolvido um método de obtenção direta dos fluxos de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera dos reservatórios das usinas hidroelétricas, por meio de câmaras estáticas, cuja eficiência foi comprovada em laboratório e seus resultados comparados com modelos matemáticos já consagrados para o cálculo destes fluxos. As amostras líquidas e gasosas de CO<sub>2</sub> foram analisadas pelo método da Análise por Injeção em Fluxo (FIA) com detecção condutométrica de CO<sub>2</sub>, otimizado para análises *in situ*, isto é, diretamente na interface água-atmosfera dos reservatórios. Foram feitos estudos nas Usinas Hidroelétricas de Barra Bonita, Bariri (Álvaro Souza Lima) e Promissão (Mário Lopes Leão), todas no curso do Rio Tietê, estado de São Paulo. Nestes estudos, além da obtenção dos fluxos de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera dos reservatórios, também foram avaliados a variação espacial e diurna destes fluxos. Os valores de emissão de CO<sub>2</sub> médios obtidos para as usinas estão na faixa de 1600 tCO<sub>2</sub>d<sup>-1</sup> (10,96 tCO<sub>2</sub>MW<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) para a Usina de Barra Bonita, 360 tCO<sub>2</sub>d<sup>-1</sup> (2,5 tCO<sub>2</sub>MW<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) para a de Bariri (fluxos evasivos) e -570 tCO<sub>2</sub>d<sup>-1</sup>, ou -2,19 tCO<sub>2</sub>MW<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (fluxo invasivo) para a usina de Promissão. Esta grande diferença nas emissões de CO<sub>2</sub> quando se compara uma usina com outra, indica que estas emissões estão intimamente relacionadas com a natureza limnológica, em especial o grau de eutrofização, inerente de cada reservatório.

## **ABSTRACT**

### **“Measuring Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) flux in Hydroelectric Power Plants Reservoirs”**

The proposal of this work was to evaluate, through field experiments using a static chamber, the contribution of hydroelectric power generation to the greenhouse effect due to the evasion/invasion of CO<sub>2</sub> at the water/air interface of reservoirs. The developed procedure uses a static chamber to collect CO<sub>2</sub>, what is then measured with the help of Flow Injection Analysis coupled to a conductometric detector, adapted to perform field analysis. The experimental results were compared to the ones generated using mathematical models, and discrepancies in these results suggest that CO<sub>2</sub> diffusion constant has to be re-evaluated. The reservoirs of Barra Bonita, Álvaro Souza Lima and Mário Lopes Leão power plants, all of them in the Tietê River, São Paulo State, were measured in different times places within the reservoir as well as in diel profiles. Average CO<sub>2</sub> emissions were 1600 tCO<sub>2</sub>d<sup>-1</sup> (or 10,96 tCO<sub>2</sub>MW<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) for Barra Bonita, 360 tCO<sub>2</sub>d<sup>-1</sup> (or 2,5 tCO<sub>2</sub>MW<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) for Álvaro Souza Lima, both evasive fluxes, and -570 tCO<sub>2</sub>d<sup>-1</sup>, or -2,19 tCO<sub>2</sub>MW<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, to Mário Lopes Leão, the only invasive flux measured. When comparing the performance of these hydroelectric power plants with the future planned thermoelectric ones based on natural gas, the results shows that in terms of CO<sub>2</sub> releases per unit of energy produced, hidroelectricity still the best environmental option.

## **Currículo do Aluno**

**Carlos Henrique Fernandes Furtado**

**Data de Nascimento: 04/06/1977**

**Solteiro, Brasileiro, natural de Marília – SP**

**RG: 28.343.755-8**

**- Curso Colegial Normal no Colégio Cristo Rei, em Marília - SP**

**Conclusão: Dezembro de 1994.**

**- Bacharel em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Câmpus de Araraquara – SP.**

**Conclusão: Dezembro de 1998.**

**Trabalhos Apresentados em Congressos Científicos:**

**- “Estudo de interferentes na resposta do eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato, em meio aquoso” – Trabalho apresentado na 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizado na cidade de Poços de Caldas, MG em Maio de 1998.**

**- “Measuring CO<sub>2</sub> in Gaseous Sample by Flow Injection Analysis” – Trabalho apresentado na PITTCON 2000 - Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy realizado na cidade de New Orleans, LA – EUA, em Março de 2000.**

# Índice Geral

1- A PROBLEMÁTICA .....	1
2- OBJETIVOS .....	2
3- INTRODUÇÃO .....	2
3.1- Efeito Estufa .....	2
3.2- O Setor Elétrico Brasileiro .....	8
3.3- Usinas Termoelétricas a Gás Natural .....	9
3.4- A Usina Hidroelétrica .....	12
3.5- A produção dos gases causadores do efeito estufa num reservatório de hidroelétrica .....	14
3.6- A emissão de CO <sub>2</sub> no Brasil .....	16
3.7- Métodos de medição das emissões de gases causadores do efeito estufa .....	17
3.8- As medições de CO <sub>2</sub> no Brasil.....	18
3.9- Troca gasosa na interface água-ar .....	19
3.10- Métodos de determinação de CO <sub>2</sub> aquoso e gasoso .....	21
3.11- O sistema FIA/Conducométrico.....	23
3.12- Comparação das emissões de usinas hidroelétricas com emissões de termoelétricas .....	24
4- EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS .....	30
4.1- Montagem do sistema de análise em fluxo com detecção conducométrica.....	30
4.2- Materiais de Coleta e Equipamentos de Campo .....	31
4.3- Outros .....	31
5- PARTE EXPERIMENTAL .....	32
5.1- Determinação de CO <sub>2</sub> .....	32
5.2- Preparo das soluções padrão .....	37
5.2.1- Padrões aquosos .....	37
5.2.2- Padroes gasosos .....	37
5.3- Construção e funcionamento da câmara estática .....	38
5.4- Comprovação da eficiência da Câmara Estática na obtenção de fluxos de CO <sub>2</sub> .....	40
5.5- Influência do volume da câmara nos valores dos fluxos de CO <sub>2</sub> .....	42
5.6- Coleta de amostras .....	43
5.7- Tratamento dos dados .....	44
6- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
6.1- Curvas de calibração .....	44
6.1.1- Primeira conformação do sistema FIA/Conducométrico .....	45
6.1.2- Conformação definitiva do sistema FIA/Conducométrico .....	46
6.2- Uso do extintor de incêndio como fonte de CO <sub>2</sub> saturado para a obtenção de padrões gasosos.....	47
6.3- Testes com a câmara estática .....	48
6.3.1- Lago da UNICAMP.....	48

6.3.1.1- Cálculo do fluxo de CO <sub>2</sub> no lago da UNICAMP.....	49
6.3.2- Lago Rio das Pedras .....	49
6.3.2.1- Cálculo do fluxo de CO <sub>2</sub> no lago Rio das Pedras.....	50
6.4- Comparação entre os valores obtidos com a câmara estática com os valores calculados a partir do modelo teórico .....	51
6.5- Comprovação da eficiência da Câmara Estática na obtenção de fluxos de CO <sub>2</sub> .....	54
6.6- Influência do volume da câmara nos valores de previsão dos fluxos de CO <sub>2</sub> .....	56
6.7- Coletas de campo .....	57
6.7.1- Usina de Barra Bonita .....	58
6.7.2- Usina de Promissão (Mário Lopes Leão) .....	60
6.7.3- Usina de Bariri (Álvaro Souza Lima) .....	62
6.7.4- Represa do Lobo.....	65
6.8- Valores de emissão de CO <sub>2</sub> nas usinas termoeletricas .....	68
7- CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	69
8- PERSPECTIVAS FUTURAS .....	73
9- BIBLIOGRAFIA.....	74

## **Índice de tabelas**

<b>Tabela 1: Concentrações de gases-traços na atmosfera, em partes por milhão em volume (ppmv) .....</b>	<b>5</b>
<b>Tabela 2: As principais fontes dos gases causadores do efeito estufa .....</b>	<b>6</b>
<b>Tabela 3: Fontes de energia primária do Brasil no ano de 1999. Expresso em 10<sup>3</sup>tep.....</b>	<b>8</b>
<b>Tabela 4: Comparação dos valores médios de emissão de CO<sub>2</sub> entre os vários métodos de geração de eletricidade .....</b>	<b>15</b>
<b>Tabela 5: Emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil em 1994; quantificação por fonte e por setor.....</b>	<b>16</b>
<b>Tabela 6: Usinas termoeletricas de ciclo combinado a gás natural a serem construídas no estado de São Paulo .....</b>	<b>29</b>
<b>Tabela 7: Variação de concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico no interior da câmara estática .....</b>	<b>48</b>
<b>Tabela 8: Variação de concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico no interior da câmara estática .....</b>	<b>49</b>
<b>Tabela 9: Comparação entre os valores de fluxo obtido com a câmara estática com os calculados pelo modelo .....</b>	<b>54</b>
<b>Tabela 10: Comparação dos valores de emissão de CO<sub>2</sub> das UTE (calculadas pelos dois métodos citados) com as das UHE estudadas (obtidas com a câmara estática).....</b>	<b>68</b>

## **Índice de Figuras**

<b>Figura 1: Esquema de funcionamento de uma turbina a gás em ciclo aberto .....</b>	<b>10</b>
<b>Figura 2: Esquema de funcionamento de uma usina a gás de ciclo combinado .....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 3: (Topo) Sistema típico de tomada d'água nas barragens hidroelétricas. (Abaixo) Diagrama de construção de uma turbina hidráulica .....</b>	<b>13</b>
<b>Figura 4: Desenho esquemático das concentrações gasosas na interface água-ar .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 5: Sistema FIA/Condotométrico .....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 6: Sistema FIA/Condotométrico usando circuito fechado de fluido receptor.....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 7: Esquema de válvulas utilizado no sistema de injeção mecanizado, para as posições de amostragem e injeção .....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 8: Sistema FIA/Condotométrico para análise de CO<sub>2</sub> utilizando circuito fechado de fluido receptor, ar atmosférico como fluido carregador e sistema de injeção de amostra mecanizado .....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 9: Foto do sistema FIA/Condotométrico para análise de CO<sub>2</sub> utilizando circuito fechado de fluido receptor, ar atmosférico como fluido carregador e sistema de injeção de amostra mecanizado .....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 10: Esquema de montagem da câmara estática .....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 11: Câmara Estática em operação .....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 12: Esquema geral de montagem do experimento com a piscina para a comprovação da eficiência da câmara estática.....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 13: Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração para CO<sub>2</sub> aquoso usando a primeira conformação do sistema FIA/Condotométrico .....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 14: Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração de CO<sub>2</sub> atmosférico usando a primeira conformação do sistema FIA/Condotométrico.....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 15: Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração para CO<sub>2</sub> aquoso usando a conformação definitiva do sistema FIA/Condotométrico.....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 16: Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração para CO<sub>2</sub> atmosférico usando a conformação definitiva do sistema FIA/Condotométrico.....</b>	<b>46</b>

<b>Figura 17: Comparação das curvas de calibração geradas a partir dos padrões obtidos com o extintor e com gelo seco .....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 18: Variação de concentração de CO<sub>2</sub> no interior da câmara estática com ao longo do tempo para a lagoa da UNICAMP .....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 19: Variação de concentração de CO<sub>2</sub> no interior da câmara estática com ao longo do tempo para a represa Rio das Pedras .....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 20: Resultados do experimento da piscina .....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 21: Valores de variação de CO<sub>2</sub> na piscina, obtidos por duas câmaras simultaneamente .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 22: Localização das usinas estudadas .....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 23: Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Barra Bonita. Coleta do dia 14/06/2000 .....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 24: Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Barra Bonita. Coleta do dia 01/03/2001 .....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 25: Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Promissão do dia 15/06/2000 .....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 26: Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Promissão do dia 03/03/2001 .....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 27: Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Bariri. Coleta do dia 16/06/2000 .....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 28: Fluxo de CO<sub>2</sub> no reservatório de Bariri para cada período do dia. Coleta de 02/03/2001 .....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 29: Variação do fluxo de CO<sub>2</sub> no reservatório de Bariri ao longo do dia. Coleta de 02/03/2001 .....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 30: Mapa da represa do Lobo.....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 31: Variação de concentração de CO<sub>2</sub> no interior da Câmara Estática para cada horário de coleta na Represa do Lobo.....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 32: Variação do fluxo de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera ao longo de um dia na Represa do Lobo.....</b>	<b>67</b>

## **1- A PROBLEMÁTICA:**

Em 1993, um grupo de pesquisadores canadenses (Rudd *et al.*, 1993) questionaram um dos maiores paradigmas energéticos: “a produção de hidroenergia seria realmente uma fonte ‘limpa’, uma vez que as grandes áreas alagadas para a formação dos reservatórios estariam contribuindo para o aquecimento global pela emissão de gases causadores do efeito estufa?” Estes pesquisadores sugeriam que as regiões inundadas proporcionavam a emissão desses gases em quantidades comparáveis a das plantas térmicas. Conforme esperado, tais conclusões foram severamente criticadas (Gagnon e Chamberland, 1993; Suensson e Ericson, 1993; Rosa e Schaeffer, 1994). A avaliação da contribuição dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, nas áreas alagadas é um problema complexo e cuja generalidade é questionável, uma vez que estas taxas de emissão dependem fundamentalmente da geomorfologia da bacia, das propriedades limnológicas e hidrológicas do reservatório, da idade, além da biomassa originalmente presente na área inundada. Além destes aspectos, a própria composição físico-química da água (O<sub>2</sub> e Carbono Organico Dissolvidos) são importantes parâmetros que determinam a magnitude e o sentido do fluxo de carbono na interface água-ar, mas esses parâmetros são ainda pouco conhecidos para que se tenha uma estimativa real dessas emissões (Hellsten *et alii*, 1996).

## **2- OBJETIVOS:**

O presente trabalho tem como objetivos quantificar, monitorar e avaliar a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em reservatórios de usinas hidrelétricas. Para tanto serão necessários: otimizar as metodologias de coleta e análise “*in situ*” das amostras líquidas e gasosas de CO<sub>2</sub>; obter as taxas de emissões do gás CO<sub>2</sub> nos reservatórios; e comparar as emissões de CO<sub>2</sub> devidas às hidroelétricas com as devidas às termoelétricas, isto é, verificar a presença ou não do mérito as emissões evitadas de carbono para cada hidroelétrica estudada.

## **3- INTRODUÇÃO:**

### **3.1- Efeito Estufa:**

O Efeito Estufa é um fenômeno natural, responsável pela “manutenção” da temperatura da Terra que, em termos médios, se mantêm hoje na faixa dos 15°C, resultante da interação dos processos naturais de entrada de radiação eletromagnética entre o Sol e a emissão de radiação térmica do planeta Terra. O fenômeno recebe este nome devido à analogia que se faz deste com os processos ocorridos dentro de uma estufa artificial desenvolvida há séculos pelo homem para o cultivo de plantas. Trata-se de uma construção formada por paredes de vidro ou plástico transparente, que permite a passagem da luz solar mas impede a fuga do calor de seu interior; nela, desenvolve-se um microclima artificial, mais quente que o ambiente externo, no qual a cultura de interesse não seria produtiva. É comum, também, se fazer a analogia com um carro fechado exposto ao Sol por um longo tempo. Do ponto de vista global, as

paredes de vidro da Terra são gases presentes na atmosfera (conhecidos como Gases Causadores do Efeito Estufa) que permitem a entrada da energia luminosa do Sol mas retêm o calor emitido pela Terra. (UNEP, 1997).

Grande parte da radiação solar que aquece nosso planeta está contida na faixa visível do espectro eletromagnético. A maior parte desta radiação é absorvida e, posteriormente, reemitida pela Terra. Porém, esta radiação reemitida está contida no comprimento de onda referente à faixa do infravermelho do espectro eletromagnético, uma vez que a Terra é um corpo relativamente frio e é sabido que corpos frios emitem energia em longos comprimentos de onda.

Como o Sol é um corpo quente, cuja temperatura superficial atinge milhares de graus Celsius, a energia irradiada por este abrange todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, que vai desde a banda das ondas de rádio aos raios gama. A maioria dos gases presentes na atmosfera terrestre interagem com este tipo de radiação, mas a interação com o tipo de radiação emitida pela Terra se dá justamente com os gases causadores do efeito estufa, cujos modos vibracionais e rotacionais de suas moléculas possuem as mesmas frequências desta radiação, deste modo esta interação provoca um aumento de intensidade destes modos vibracionais, isto é, a excitação das moléculas destes gases e o conseqüente aquecimento da atmosfera.

Aproximadamente, 60% da radiação infravermelha irradiada pela Terra escapa para o espaço; os outros 40% são absorvidos pelos gases causadores do efeito estufa. Assim, o efeito estufa é definido como esta radiação absorvida pela atmosfera e volta para a superfície da Terra na forma de energia térmica.

O mais importante gás causador do efeito estufa, responsável por quase 70% do fenômeno, é o vapor d'água, pois além de ser o "gás-traço" predominante na atmosfera, ele também absorve radiação numa larga banda do espectro infravermelho. Porém, vale ressaltar, que a água, na forma de nuvens, reflete uma parte da radiação solar antes que esta chegue à superfície da Terra, promovendo um fenômeno conhecido como albedo, com consequências contrárias ao do efeito estufa.

A contribuição do homem para o efeito estufa se intensificou a partir da Revolução Industrial, o que provocou o aumento das emissões de certos gases causadores do efeito estufa, isto é, aqueles que absorvem a radiação infravermelha refletida pela Terra. Já existem uma série de indicadores que relacionam o aumento da concentração destes gases ao aumento da temperatura média global, que nos últimos 100 anos subiu, em média, 0,5°C (IPCC, 1995).

Uma série de impactos ambientais relacionados ao aumento do efeito estufa no planeta previstos pelos pesquisadores já podem ser observados, como o aumento de precipitações nas regiões temperadas e a sua diminuição nas regiões tropicais. Outro impacto já detectado é o aumento dos níveis dos oceanos, estimado em torno de 20 cm para os próximos 100 anos, devido ao degelo de calotas polares ou à própria expansão dos oceanos pelo aquecimento das águas.

Os gases causadores do efeito estufa compõe apenas 0,1% do volume total da atmosfera terrestre. Devido a esta baixíssima concentração, são conhecidos como "gases-traços" da atmosfera. A maior parte do volume total da atmosfera é composta pelo Nitrogênio (70%), Oxigênio (21%) e Argônio (0,9%).

Estes gases-traços, como dito anteriormente, apresentam uma alta interação com a radiação infravermelha, podem ser de ocorrência natural ou artificial, proporcionam a regulação térmica do planeta, e, nos últimos anos, a atividade antrópica tem aumentado significativamente suas concentrações na atmosfera.

Os principais gases-traços de origem antrópica responsáveis pelo aquecimento global são o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), os clorofluorcarbonos (CFCs) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). A Tabela 1 mostra o aumento da concentração atmosférica destes gases devido ao aumento da atividade industrial:

**Tabela 1:** Concentrações de gases-traços na atmosfera, em partes por milhão em volume (ppmv)

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CFC-11	N <sub>2</sub> O
<b>ATÉ 1800</b>	280	0,8	0	0,29
<b>ATUAL</b>	360	1,72	0,0003	0,31
<b>TAXA ANUAL DE AUMENTO</b>	0,5%	0,9%	4%	0,25%

Fonte: UNEP, 1997

A concentração ou a intensidade de emissões de cada gás na atmosfera não é o único indicativo de uma maior ou menor importância deste para o efeito estufa. Deve-se também levar em conta fatores como o tempo de residência do gás na atmosfera, seu peso molecular, a faixa de absorvidade no infravermelho, seu calor específico, etc. Todos estes fatores são aglutinados em um único índice, característico de cada gás: o Poder de Aquecimento Global, ou Global Warming Potential (GWP), calculado pelo IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas). Este índice foi

criado para facilitar o trabalho de decisores quanto à classificação dos gases-traços e seus potenciais impactos por intervalos de tempos escolhidos.

Basicamente, o GWP é calculado pela integração, no intervalo de tempo escolhido, do calor gerado por absorção de radiação de 1 kg do gás estudado em relação a 1 kg de um gás de referência. O gás de referência definido pelo IPCC é o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) por ser o gás predominante nas emissões antrópicas e o mais considerado durante as decisões políticas.

As atividades humanas mais relacionadas às emissões de gases causadores do efeito estufa são a produção industrial, a geração e consumo de energia e modificações no uso do solo, como queimadas e desmatamentos. Cada gás provem de fontes específicas, que são listadas na Tabela 2 a seguir:

**Tabela 2:** As principais fontes dos gases causadores do efeito estufa.

<b>Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)</b>	Queimadas em áreas florestadas, desmatamentos. Exploração, manipulação, transporte e queima de combustíveis fósseis.
<b>Metano (CH<sub>4</sub>)</b>	Decomposição anaeróbica ou queima incompleta de substâncias orgânicas. Alterações no uso do solo, como cultivo de arroz ou alagamento de florestas. Criação de porcos. Extração e transporte de Gás Natural.
<b>Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O)</b>	Fabricação e uso de fertilizantes, desnitrificação anaeróbica no solo ou sedimento.
<b>Clorofluorcarbonetos (CFCs)</b>	Aerossóis, fabricação de refrigeradores e ar-condicionadores.

Fonte: OECD, 1991

No mundo inteiro, são feitos vários estudos sobre volumes e fontes de emissões e concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa. O mais citado, ou talvez o mais importante sobre as alterações climáticas globais seja o do IPCC, ou Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, órgão criado em 1988 pela ONU e responsável pela avaliação e divulgação de toda pesquisa científica sobre as mudanças no clima, abrangendo tanto dados meteorológicos quanto biogeoquímicos e sócio-econômicos. Todos os anos são divulgados relatórios e diretrizes atualizadas para todos os grupos de trabalho vinculados a este órgão, espalhados por todas as regiões do mundo.

Algumas previsões do IPCC a respeito do cenário climático no futuro estimam que as emissões de CO<sub>2</sub> aumentarão em torno de 85% até no ano de 2025, isto representa um volume de quase 9 gigatoneladas de CO<sub>2</sub> por ano. Isto quer dizer que a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera passe dos 360 ppmv nos dias de hoje para 700 ppmv em 2025.(IPCC 1992).

Pelo efeito estufa tratar de um fenômeno relativamente novo, fundamentalmente interdisciplinar e inserido no contexto financeiro, cultural e tecnológico de cada país, ainda é difícil atingir um consenso em torno do atual estado da arte. O IPCC vem tentando harmonizar todos os conhecimentos sobre o assunto, a fim de se obter um padrão para a divulgação dos dados gerados, possibilitando uma melhor comparação e compreensão dos resultados (Rosa et al, 1990).

### 3.2- O Setor Elétrico Brasileiro

As fontes principais de energia primária, isto é, aquela energia que vem diretamente da natureza, sem sofrer processos de transformação, são o petróleo, o carvão mineral, a lenha, o gás natural, o urânio, a energia hidráulica e os produtos da cana de açúcar. Porém, nem toda a energia consumida no país é gerada internamente, pois boa parte desta energia é importada. A Tabela 3 mostra o montante de energia gerada no Brasil e a porcentagem que provêm das importações, divulgado pelo Balanço Energético Nacional do Ministério das Minas e Energia:

**Tabela 3:** Fontes de energia primária do Brasil no ano de 1999. Expresso em 10<sup>3</sup>tep (tonelada equivalente de petróleo – 1tep=10.800kcal):

	Produzido	Importado	Oferta Total*	% Importação
Petróleo	55.252	24.232	79.484	30,49
Gás Natural	11.517	343	11.860	2,89
Carvão Mineral	2.062	9.362	11.424	81,95
Urânio	0	6	6	100
Energia Hidráulica	84.936	0	84.936	0
Lenha	21.260	4	21.264	0,018
Produtos da Cana	23.959	0	23.959	0
Outras Fontes	3.755	0	3.755	0
Total	202.741	33.947	236.688	14,34

\*Descontando-se variações de estoque.

Fonte: BEN, 2000

No Brasil as fontes renováveis de energia primária (hidráulica, lenha, produtos da cana) sempre foram maiores que as fontes não renováveis. Porém, entre 1994 e 1999, a participação das fontes não-renováveis cresceu 28%, enquanto que das fontes renováveis cresceu somente 12% (BEN, 2000).

No caso da energia hidráulica, o país tem uma capacidade de geração de energia firme de quase 130 GWano, e capacidade instalada de 260 GW. Isto representa apenas 20% do potencial hidroenergético do país (Eletrobrás, 1995).

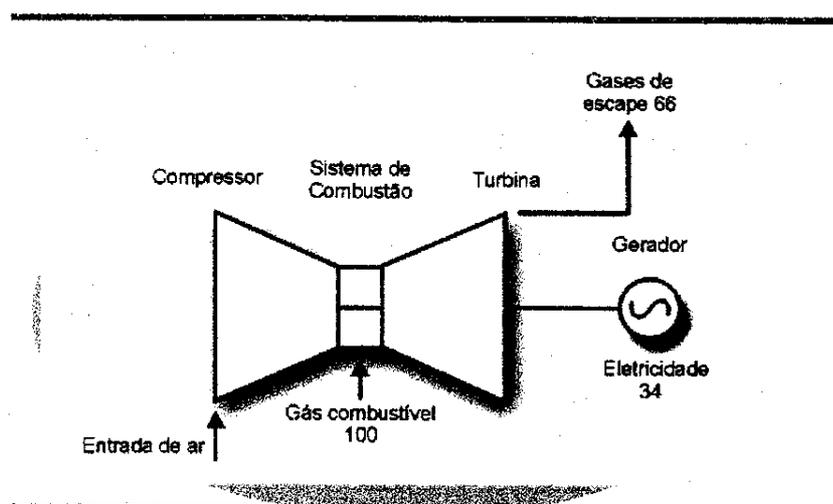
Praticamente, 97% da eletricidade gerada no Brasil provêm de usinas hidrelétricas. As usinas térmicas apenas complementam nossa demanda e, em sua grande maioria, abastecem somente o setor industrial. Apesar disto, a energia hidroelétrica é, ainda, a melhor opção para a expansão do parque gerador brasileiro por uma série de motivos. Dentre eles, por ser uma fonte renovável, de domínio total das técnicas de construção de usinas e aproveitamento dos recursos, e por causa disto, o preço final da energia gerada também se torna o mais baixo dentre todas as opções (Eletrobras, 1995)

### **3.3- Usinas Termoelétricas a Gás Natural:**

Em 25 de fevereiro de 2000 foi criado pelo Governo Federal, em virtude da crise de energia elétrica no País, consequência do baixo volume de precipitações, diminuição do nível dos reservatórios e do aumento da demanda, o Programa Prioritário de Termoeletricidade, que visava o incentivo a investimentos da iniciativa privada para a construção

de usinas termelétricas próximas aos centros consumidores. Foram integradas ao programa 53 usinas espalhadas pelo território nacional, acrescentando quase 20.000 MW de potência instalada ao parque gerador brasileiro, sendo que 43 destas usinas são movidas a gás natural.(D.O.U., 2000)

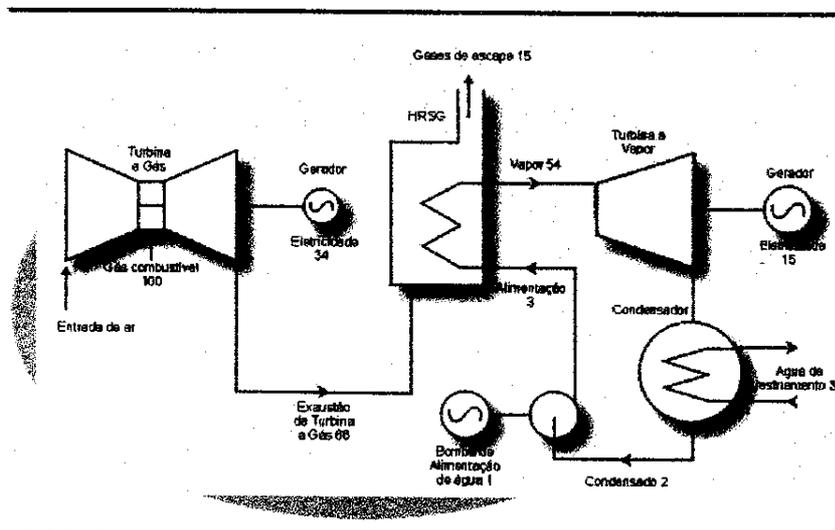
Este tipo de termoelétrica tem como elemento principal as turbinas a gás, cuja tecnologia foi adaptada dos jatos de aeronaves, onde o combustível é o querosene.As turbinas a gás são formadas por um compressor, pelo sistema de combustão e pela turbina, que aciona tanto o compressor quanto o gerador elétrico. No compressor o ar atmosférico é comprimido até uma pressão de quase 15 atm, chegando a uma temperatura de 370°C. Após a queima do gás a temperatura chega a 1250°C, o que provoca a expansão do ar comprimido. A energia gerada desta expansão aciona a turbina e expulsa o ar a uma temperatura de 550°C. A Figura 1 representa o esquema de uma turbina funcionando em ciclo aberto:



**Figura 1:** Esquema de funcionamento de uma turbina a gás em ciclo aberto. Fonte: GasNet Home Page.

Assim como nas aeronaves, as turbinas a gás funcionando em ciclo aberto tem um rendimento de apenas 35% na transformação de energia, sendo que os outros 65 são perdidos na exaustão dos gases.

Nas usinas térmicas de ciclo combinado (Figura 2) existe um sistema de recuperação do calor de exaustão composta por uma caldeira de geração de vapor. O vapor gerado pelo calor dos gases de exaustão acionam um segundo gerador elétrico. Este sistema aumenta a eficiência da geração de eletricidade, mas até um limite de 60%.



**Figura 2:** Esquema de funcionamento de uma usina a gás de ciclo combinado. Fonte: GasNet Home Page

O gás natural, combustível a ser utilizado na maioria das termoelétricas em construção no país, composto principalmente por metano, é considerado o menos poluidor entre os combustíveis fósseis por possuir uma alta eficiência térmica, ausência de compostos de enxofre e cinzas, teores relativamente baixos de óxidos de nitrogênio e o menor fator de emissão de carbono (15,3 toneladas de carbono por terajoule ( $J \cdot 10^{12}$ )) dentre os combustíveis fósseis (IPCC 1996).

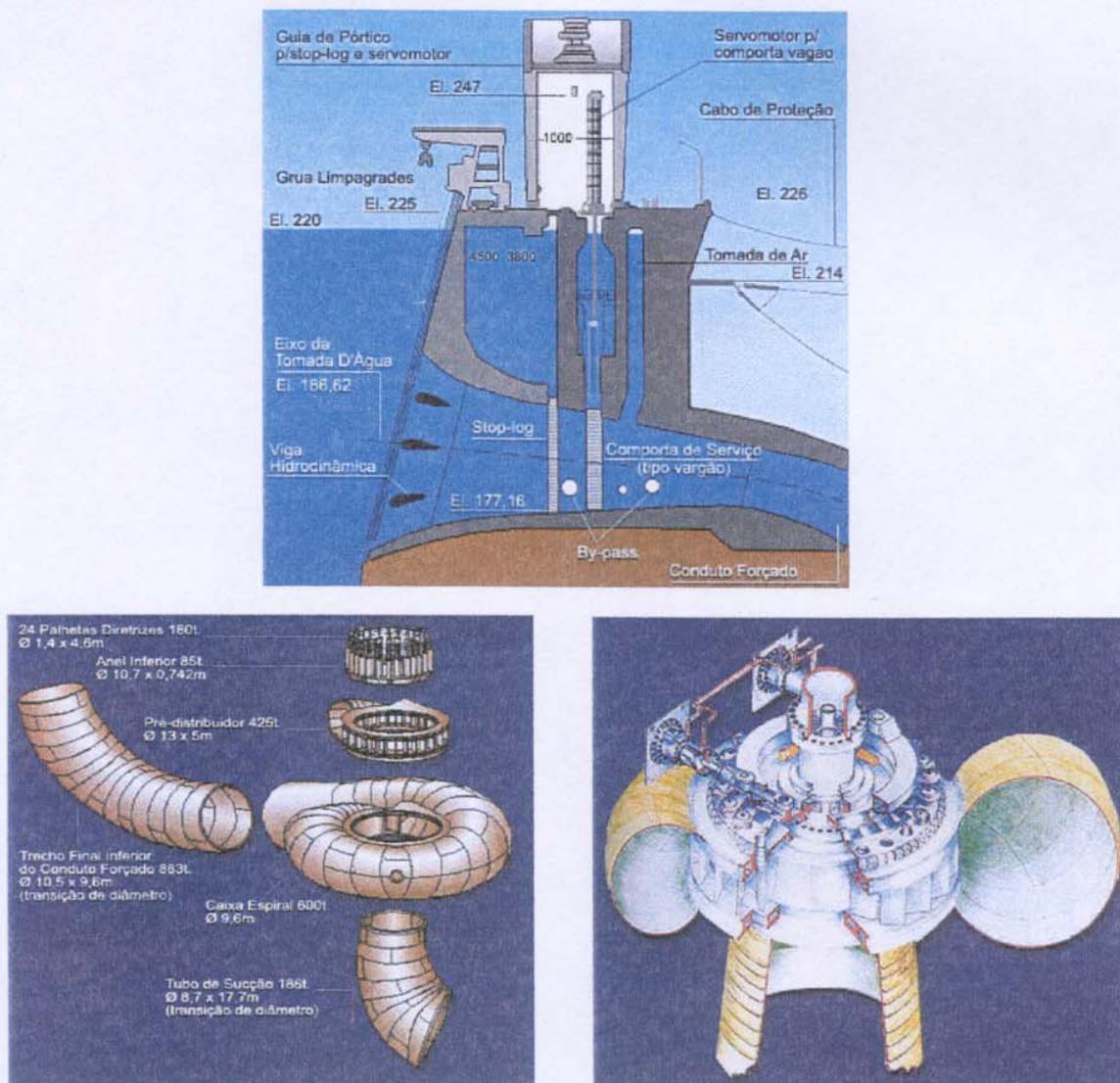
Pelas normas técnicas da Agência Nacional do Petróleo, o gás natural comercializado no Brasil deve ter um poder calorífico médio de 9.500 kcal/m<sup>3</sup>, este valor é ajustado acrescentando-se à formula do gás pequenas quantidades de etano e propano, que não ultrapassam 5% do volume total do gás.

### **3.4- A Usina Hidroelétrica:**

Da mesma forma que uma usina termoelétrica se utiliza da força da expansão de um gás para girar uma turbina elétrica, uma usina hidroelétrica se utiliza da força da queda d'água de um rio para girar as suas turbinas (Figura 3). Para se aumentar ao máximo esta força o rio é represado, formando um reservatório que acumula a energia potencial da água, que é convertida em energia elétrica conforme a demanda. A potência e eficiência da hidroelétrica depende de uma série de fatores, entre eles: a altura da queda d'água, o volume do reservatório, o número e a qualidade das turbinas, etc.

Os impactos ambientais e sócio-econômicos de curto prazo causados pela construção de uma usina deste tipo são consideráveis: o represamento de um rio para a formação do reservatório provoca a diminuição da correnteza, alterando a dinâmica das águas e o fluxo de sedimentos, a estratificação térmica da coluna d'água, o surgimento de regiões anóxicas, promovendo reações químicas cujos produtos são nocivos ao ecossistema e ao homem. Algumas barragens também não permitem a passagem dos peixes que sobem o rio na época da desova, isola os grupos de espécies aquáticas anteriormente em contato, o que afeta a biodiversidade do rio. Além disto, a queda da qualidade da água, a

desagregação de comunidades locais e o aumento dos casos de doenças também são sentidos pelos habitantes do local de instalação da usina (Souza, 2000).



**Figura 3:** (Topo) Sistema típico de tomada d'água nas barragens hidroelétricas. (Abaixo) Diagrama de construção de uma turbina hidráulica. Fonte: Itaipú Binacional Home Page.

Por causa destes problemas, este tipo de instalação exige um rigor muito maior no que diz respeito à gestão ambiental do projeto, principalmente em suas fases iniciais.

Apesar destas desvantagens, a energia hidroelétrica ainda é a melhor opção para o caso brasileiro, seja pelo fato do Brasil dominar plenamente a tecnologia necessária, seja pelo seu imenso potencial hidroelétrico, e pelo fato da hidroenergia estar contida no conceito de desenvolvimento sustentável, pois é uma fonte renovável e a geração energia é somente um dos vários usos da água dos reservatórios. (Souza, 2000)

### **3.5- A produção dos gases causadores do efeito estufa num reservatório de hidroelétrica:**

A inundação de solos, depois do represamento de águas para a formação de um reservatório de hidroelétrica, desencadeia uma atividade biológica que irá degradar a matéria orgânica, isto é, mineralizá-la, com a consequente liberação de  $\text{CO}_2$  na coluna d'água, que através da interface água-ar se difundirá para a atmosfera. Além disso, a decomposição bacteriana pode criar zonas anóxicas (sem a presença de oxigênio), nos solos alagados ou no hipólímnio, os quais favorecerão a metanogênese (formação de metano) e a desnitrificação (formação de  $\text{N}_2\text{O}$ ) (Carignan *et alii*, 1991; Rudd *et alii*, 1980). Estes dois gases têm um potencial para o efeito estufa muito superior ao do  $\text{CO}_2$ , sobretudo considerando-se que anteriormente à formação dos grandes reservatórios, a contribuição do  $\text{CH}_4$  e do  $\text{N}_2\text{O}$  para o efeito estufa era insignificante (Rudd *et alii*, 1993; Wahlen, 1993). Até recentemente as emissões de gases causadores do

efeito estufa eram estimados apenas em plantações de arroz (Wahlen *et alii*, 1989; Cicerone e Oremland, 1988). O trabalho de Duchemin *et alii* (1995) foi um dos primeiros baseados em medidas diretas e sistemáticas do fluxo de emissão desses gases na interface água-ar de grandes reservatórios.

Deve-se levar em conta também as emissões relacionadas a construção das usinas hidroelétricas (Doka *et alii*, 1995). Para cada 278 MWh de eletricidade gerada são necessários cerca de 500 kg de cimento, 150 kg de aço e 1 kg de explosivos, em média. O uso destes materiais resultam num fator de emissão de gases causadores do efeito estufa de aproximadamente 4,3 g de CO<sub>2</sub> equiv/kWh (Van der Vate, 1996).

Um estudo feito por Dubeau (1996), no Canadá, estimou 3,6 g CO<sub>2</sub> equiv/kWh nas atividades de construção, baseados num tempo de instalação de 50 anos; este valor sobe para 10g CO<sub>2</sub> equiv/kWh quando o mesmo estudo é realizado numa hidroelétrica de pequeno porte.

Outro estudo, realizado por Lenzen (1999), na Austrália, compara as emissões de CO<sub>2</sub> pela construção de usinas termo-solares com as emissões pelas construções de várias outras tecnologias de geração de eletricidade usadas no mundo, entre elas a hidroelétrica. Os valores médios obtidos deste estudo são mostrados na Tabela 4:

**Tabela 4:** Comparação dos valores médios de emissão de CO<sub>2</sub> entre os vários métodos de geração de eletricidade.

<b>Tecnologia</b>	<b>Valor médio de emissão (gCO<sub>2</sub>equiv/kWh)</b>
Combustíveis Fósseis (carvão, óleo e gás natural)	738,05
Nuclear	40,58
Células Fotovoltaicas	93,91
Eólica (vento)	74,75
Oceânica (marés, ondas, calor)	104,2
Termo-solar	6
Hidroelétrica	17,24

### **3.6- A emissão de CO<sub>2</sub> no Brasil:**

Considerando apenas o CO<sub>2</sub>, um estudo do Centro de Orientação da Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia da UFRJ (COPPE), estimou as emissões provenientes somente do setor energético em 80 MT C/ano em 1994, sendo que 79% deste total oriundo da queima de combustíveis fósseis (Rosa, 1996). Isto corresponde a apenas 1% das emissões totais, quando comparado a 4,7 e 6,6% devido ao desflorestamento da Amazônia (540 MT C/ano), de acordo com um estudo do INPE. A pequena contribuição das fontes geradoras de energia para as emissões de CO<sub>2</sub> pode ser explicada pela grande quantidade de hidroelétricas e matrizes de biomassa renovável no Brasil.

De acordo com o estudo do COPPE citado acima, as emissões de CO<sub>2</sub> eram distribuídas da seguinte maneira:

**Tabela 5:** Emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil em 1994; quantificação por fonte e por setor.

<b>Fontes</b>	<b>%</b>
Petróleo	58
Lenha	16
Carvão Mineral	12
Carvão Vegetal	10
Gás Natural	4

<b>Por Setor</b>	<b>%</b>
Industrial	38
Transportes	33
Residencial	10
Agricultura	7
Transf. Energia	6
Comercial e Público	1

Alguns cálculos mostram que o Brasil é aproximadamente 15 vezes mais eficiente que os EUA com respeito as emissões de CO<sub>2</sub> por kWh de

eletricidade gerada. Comparado com outros países como Alemanha, Itália, Inglaterra, Japão, França e EUA, pode-se concluir que embora as emissões de CO<sub>2</sub> tenham aumentado no sistema brasileiro de energia nos anos de 1970 a 1989, “per capita”, elas correspondem a 1/4 da Itália e França, 1/5 do Japão, 1/6 da Alemanha e Inglaterra e 1/10 dos EUA.

### **3.7- Métodos de medição das emissões de gases causadores do efeito estufa**

Os métodos mais utilizados para a determinação dos fluxos de gases nas superfícies de solos e águas, bem como na interface água-ar são:

- 1) Através das torres micrometeorológicas,
- 2) Método baseado em equações matemáticas de cálculo da difusão de gases na interface água-ar,
- 3) Câmara estática.

O primeiro método implica na coleta contínua dos fluxos de emissão dos gases causadores do efeito estufa em pequenas superfícies (Simpson *et alii*, 1995; Fowler e Duyzer, 1989). Este método é sofisticado, caro e não é um sistema simples de ser transportado, além de não ser diretamente aplicável na determinação de fluxos dos gases para grandes superfícies, como os reservatórios das hidroelétricas.

O segundo método é baseado na Lei de Henry (Liss e Slater, 1974) onde é feita uma rápida estimativa de fluxos do gás, segundo sua concentração sobre a superfície da água e logo abaixo dela. No entanto o coeficiente de difusão desta equação é empírico e característico de

condições ambientais específicas encontradas nos locais de amostragem (Wannikhof *et alii*, 1990).

A câmara estática funciona pela captura de gases na interface solo-ar ou água-ar e registra as alterações de concentração do gás no seu interior pelo tempo (Duchemin *et alii*, 1995; Oechel *et alii*, 1994; Shültz *et alii*, 1989). Através desta técnica, obtem-se as taxas de emissão dos gases através de pequenas superfícies num período de tempo limitado. Não é um método caro, sendo facilmente transportável, e permitindo a amostragem de muitos sítios em períodos de tempo relativamente pequenos.

### **3.8- As medições de CO<sub>2</sub> no Brasil:**

Desde 1989 são realizados no Brasil estimativas e medições de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em águas naturais. As primeiras medidas foram feitas pelo Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA) da USP nas represas de Samuel e Tucuruí na Amazônia, que revelaram a presença destes gases.

Assim, vários projetos foram propostos, alguns em parceria com a Eletrobrás, a fim de se inventariar a intensidade das emissões de gases causadores do efeito estufa por parte das usinas hidroelétricas.

Hoje em dia, os trabalhos mais proeminentes sobre as emissões de gases causadores do efeito estufa em reservatórios no Brasil são realizados pelo Instituto de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, COPPE/UFRJ, e pelo CRHEA, que, além de realizarem medições em vários reservatórios, também desenvolvem métodos de comparação,

extrapolação, projeção e estimativa das emissões para vários outros sistemas, renováveis ou não (dos Santos, 2000).

Os resultados destes trabalhos são frequentemente discutidos em seminários e conferências, nos quais também são comparados com os resultados de outro grupo também pioneiro, da Université du Québec à Montréal (UQAM), do Canadá. Até hoje existem controvérsias entre os dois grupos de trabalho, principalmente no que tange às estimativas, fórmulas e os métodos de obtenção direta das emissões. A proposta, então, é a de se realizar um número suficiente de medições nos reservatórios, nos mais diferentes ambientes, a fim de se chegar a uma sistemática que valha para qualquer grupo de trabalho nesta área.

### **3.9- Troca gasosa na interface água-ar:**

A distribuição das moléculas de gás entre a fase gasosa e a fase líquida segue a Lei de Henry. Essa lei descreve a distribuição do equilíbrio de espécies voláteis em equilíbrio entre as fases líquida e gasosa. Em sua forma original, essa lei é o resultado do equilíbrio entre as fases  $A(l) \leftrightarrow A(g)$  em solução diluída a baixas pressões:

$$p_A = K_H C_A \quad [1]$$

Onde  $p_A$  é a pressão parcial,  $C_A$  a concentração da espécie A na fase líquida e  $K_H$  é a constante de Henry. Assim, a lei representa a relação linear entre as atividades das espécies voláteis na fase líquida e na fase gasosa, a constante de equilíbrio H (adimensional) pode ser definida:

$$H = \frac{[A(aq)]}{[A(atm)]} \quad [2]$$

e a constante de Henry,  $K_H$  ( $\text{molL}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) é definida:

$$K_H = \frac{[A(aq)]}{pA} \quad [3]$$

A relação de  $K_H$  com a temperatura é encontrada pela fórmula:

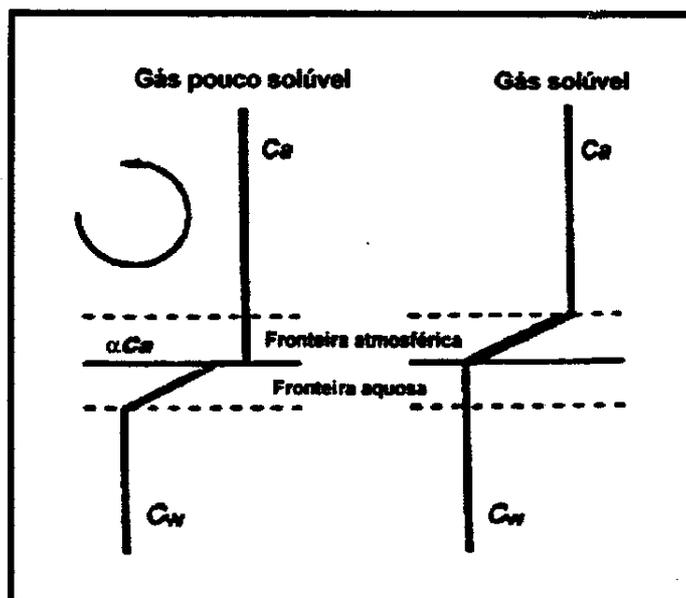
$$\log(K_H) = 108,3865 + 0,01985176T - 6919,53/T - 40,45154 \log T + 669365/T^2 \quad [4]$$

A troca gasosa nas águas acontecem, basicamente, em três etapas:

- 1- Por transferência difusiva ou turbulenta através da interface água-ar;
- 2- Por ebulição (bolhas de gás) e
- 3- Através de plantas emergentes.

Essa troca gasosa na região de fronteira entre a água e o ar é o fator limitante da velocidade para a transferência na interface água-ar. A região limite, ou região de fronteira, consiste de uma fase de fronteira aérea, com alguns milímetros de espessura na atmosfera acima da interface água-ar, e de uma fase de fronteira aquosa, com menos de 0,5 milímetro de água abaixo da mesma interface. A parte superior da fase de fronteira aquosa está em equilíbrio com o ar e tem uma concentração de  $\alpha C_A$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de solubilidade de Ostwald e  $C_A$  é a concentração do gás no ar. Já a parte inferior da fronteira aquosa tem

uma concentração de  $C_w$ . Para gases solúveis ( $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_2$ ) o fator limitante de velocidade de troca é a fase de fronteira aérea e para gases levemente solúveis ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) a fase de fronteira aquosa retarda o transporte.



**Figura 4:** Desenho esquemático das concentrações gasosas na interface água-ar.

O transporte de gases pouco solúveis ocorre em duas fases: a primeira, um transporte do fluido turbulento para o interior da fase aquosa de fronteira na água; e a segunda, os gases dissolvidos são transportados por difusão através de uma fina fase laminar no topo desta fase de fronteira, a subfase difusiva, a qual é da ordem de 10 a 100 $\mu\text{m}$  de espessura (Liss, 1981).

### **3.10- Métodos de determinação de $\text{CO}_2$ aquoso e gasoso:**

Os métodos tradicionais de determinação e especiação das formas do carbono inorgânico em solução e do  $\text{CO}_2$  na atmosfera envolvem

quase sempre a perturbação da amostra. Para uma melhor caracterização do carbono inorgânico medido, ele é separado em três formas principais: carbono inorgânico total, TCO<sub>2</sub>; carbono inorgânico dissolvido, CID; e carbono inorgânico livre, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup><sub>(aq)</sub>.



$$\text{TCO}_2 = \text{CID} + \Sigma(\text{formas particuladas de carbono inorgânico})$$

Para a análise de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, um método bastante utilizado é o equilíbrio em "headspace", que consiste em equilibrar um volume conhecido de amostra líquida com um volume também conhecido de atmosfera num frasco fechado e posterior análise da atmosfera por cromatografia gasosa ou infravermelho. O CO<sub>2</sub> gasoso gerado é quantificado e o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> é calculado pela constante de solubilidade do gás (Hope, 1996). Por outro lado, para a análise de TCO<sub>2</sub> através do método citado acima, a amostra é acidificada, convertendo todas as formas de carbono inorgânico para H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, e mais uma vez o CO<sub>2</sub> gasoso é levado ao detector (Goyet, 1993).

Um outro método bastante usual para a especiação das formas inorgânicas do CO<sub>2</sub> é a titulação alcalimétrica. Nesta técnica, uma alíquota da amostra é titulada com uma solução de ácido forte até o valor de pH correspondente ao da solução de ácido carbônico. A especiação é feita através do valor de alcalinidade e de pH da amostra, juntamente com as constantes de equilíbrio termodinâmico (Hope, 1996; Butler, 1992). Este método, juntamente com o equilíbrio em "headspace", são considerados perturbativos, necessitando alterar o equilíbrio das amostras

para se determinar  $\text{TCO}_2$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ . Além da falta de praticidade destes métodos para análises "in situ" de  $\text{CO}_2$ , estes devem considerar obrigatoriamente que o sistema estudado, no caso o reservatório, está em equilíbrio com a atmosfera, fato que realmente não ocorre na grande maioria dos casos pois, se o sistema reservatório-atmosfera estivesse em equilíbrio, não haveria fluxo de gases na interface água-atmosfera. Assim sendo, estes métodos resultam em falsos valores de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  e, conseqüentemente, falsos valores de fluxos.

Neste trabalho, o método analítico utilizado para a determinação de  $\text{TCO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  e  $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$  é a Análise por Injeção em Fluxo (FIA) com detecção condutométrica, um método não perturbativo, ou seja, o equilíbrio da amostra não é alterado.

### **3.11- O sistema FIA/Condutométrico:**

A montagem do sistema FIA, teve por base os trabalhos de Pasquini e Faria (1987) e Faria e Pasquini (1991) concebidos originalmente para a detecção condutométrica de amônia, e os de Jardim et alii (1991) e os de Almeida (1998) para a detecção condutométrica de  $\text{CO}_2$ .

O método é baseado na difusão de  $\text{CO}_2$  gasoso da amostra, através de uma membrana de Teflon<sup>®</sup>, para um fluxo de água desionizada, após a injeção da amostra gasosa ou líquida por meio de um injetor com alça de injeção variável, no momento em que a amostra, transportada pelo fluxo carregador, atinge uma cela de difusão. Imediatamente após a permeação o  $\text{CO}_2$  é absorvido no fluxo de água desionizada. O  $\text{CO}_2$ , ao entrar no fluido receptor de água desionizada, reage com a água produzindo os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$  que, ao atravessarem uma cela de condutividade, geram

um gradiente de condutividade, registrado como um pico de altura proporcional à concentração. A sensibilidade e seletividade é função das características da cela de difusão e da membrana de Teflon<sup>®</sup>, que é não porosa e hidrofóbica e, portanto, apenas substâncias apolares atravessam-na, onde a eficiência da difusão depende da concentração do gás na amostra. Guimarães (1995) trabalhou com três montagens diferentes para o sistema FIA/Conducométrico na determinação de TCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> e pCO<sub>2</sub>.

No presente trabalho foi utilizado, inicialmente, o sistema FIA/Conducométrico configurado por Almeida (1998), no qual utilizava-se apenas duas montagens no sistema, uma para amostras aquosas e outra para amostras gasosas. Posteriormente o sistema foi otimizado para uma maior aplicabilidade em campo, onde simplicidade, robustez e velocidade analítica são características fundamentais.

Pequenas intervenções neste processo permitem a especiação do carbono inorgânico. Assim, para se determinar o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> a amostra é injetada sem sofrer perturbação; para se determinar TCO<sub>2</sub> é necessário acidificar a amostra antes da etapa da injeção, de modo que o equilíbrio seja deslocado e todas as espécies carbônicas fiquem na forma de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>; para as amostras gasosas mais uma vez a injeção é direta.

### **3.12- Comparação das emissões de usinas hidroelétricas com emissões de termoeletricas:**

Um método de comparação é descrito por Rosa et alii (1998), em que este baseia-se no princípio da Emissão Evitada de Carbono por uma

determinada planta hidrelétrica em comparação com um outro tipo de tecnologia de geração de energia elétrica.

Para isto, leva-se em conta:

- A densidade da biomassa da vegetação afogada;
- Percentual de carbono estocado na biomassa passível de sofrer decomposição, gerando CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>;
- A área inundada pelo reservatório;
- Coeficiente de potência elétrica por m<sup>2</sup> inundado.

Porém o cálculo destes valores de emissão não podem ser obtidos através da simples extrapolação das medidas realizadas no reservatório, pois resultaria em valores relativamente altos e fora da realidade, uma vez que as emissões são proporcionais à quantidade de biomassa submersa, quantidade esta que decresce com o tempo. Mas é possível fazer uma estimativa do estoque de biomassa do reservatório e de sua decomposição ao longo de, aproximadamente, 100 anos (considerando um tempo de vida útil da usina de 50 anos, com possível renovação de mais 50 anos). As estimativas devem ser feitas para longo prazo pois as consequências das emissões, isto é, o efeito estufa em si, é um problema de longo prazo.

A Emissão Evitada de Carbono (EEC) representa a diferença entre a quantidade de carbono emitido por uma termelétrica de potência equivalente à de uma hidrelétrica e a quantidade de carbono emitida pela hidrelétrica. Embora as emissões de CH<sub>4</sub> representem apenas 5% do total de carbono obtido (Bruce, 1990), estas devem ser ponderadas com o fator peso citado anteriormente neste trabalho, definido pelo IPCC, que representa o poder de aquecimento do gás em relação ao CO<sub>2</sub> (GWP-Global Warming Power).

Para se calcular a energia gerada pela hidrelétrica, por ano, por unidade de área alagada usa-se a equação:

$$E = f P H \quad [5]$$

Onde E é a energia gerada no ano/unidade de área, f é o fator de capacidade da hidrelétrica, P é a potência da hidroelétrica por unidade de área alagada e H é o numero de horas anuais (8.760 horas).

Segundo Rosa *et alli.*(1996), a emissão de CO<sub>2</sub> por uma usina termoelétrica de tal porte a substituir a hidrelétrica, isto é, que gere a mesma energia E por ano, é dada por:

$$\alpha = \frac{EcT}{e} \quad [6]$$

onde E é energia gerada, c é o coeficiente de emissão de CO<sub>2</sub> do combustível, T é o numero de anos e e é eficiência da termelétrica.

O fator de capacidade f expressa a relação entre a potência realmente gerada e a potência nominal instalada. As hidrelétricas brasileiras possuem grandes reservatórios, planejados para armazenar boa quantidade de água, mesmo nos períodos de seca, o que garante energia firme, sem a necessidade de complementação por termoelétricas nos períodos de seca. São também supermotorizadas para atenderem o máximo de potência diário. Contudo, o fator de capacidade nas usinas brasileiras é geralmente  $f = 0,5$ .

A eficiência da termoelétrica vai depender da tecnologia utilizada, sendo mais eficientes as de ciclo combinado com turbinas a gás e vapor, mas mesmo estas estão muito abaixo do rendimento teórico de Carnot, devido às limitações técnicas do alcance da fonte quente e a fonte fria ser sempre constante na temperatura ambiente. Assim, a eficiência média das termoelétricas chega a 35%, no máximo 50%. Vale lembrar que as hidroelétricas convertem energia hidráulica em elétrica com eficiência superior a 90%.

O coeficiente  $c$  depende do tipo de combustível utilizado, sendo alto para o carvão e muito baixo para o gás natural, estando os derivados de petróleo numa posição intermediária. Também pode-se usar biomassa renovável, como o bagaço de cana e a lenha de florestas manejadas.

A Emissão Evitada de Carbono é definida, então:

$$EEC = T - H \quad [7]$$

onde  $T$  e  $H$  são, respectivamente, as emissões totais da termoelétrica e da hidroelétrica e são definidos assim:

$$T = \alpha + G\phi \quad [8]$$

$$H = \gamma + G\eta \quad [9]$$

Onde  $\alpha$  é a emissão de  $\text{CO}_2$  pela termoelétrica,  $G$  é o fator de ponderação do metano em relação ao  $\text{CO}_2$  (GWP),  $\phi$  é a emissão de  $\text{CH}_4$  pela termoelétrica,  $\gamma$  é a emissão de  $\text{CO}_2$  pela hidroelétrica e  $\eta$  é a emissão de  $\text{CH}_4$  pela hidroelétrica.

Deste modo, haverá uma economia de emissão de carbono, em termos de aquecimento global se  $T > H$ , isto é  $EEC > 0$ . Caso  $EEC < 0$  não existe mérito por parte da hidroelétrica.

Como foi citado acima, a fórmula para a obtenção da emissão de  $CO_2$  das usinas termoelétricas depende da eficiência da usina; esta, por sua vez, pode ser calculada a partir do poder calorífico do combustível utilizado, o consumo deste combustível e a potência efetiva da usina. Porém, todos os valores destas variáveis são obtidos através dos projetos iniciais das usinas; assim, deve se admitir que, quando as usinas estiverem efetivamente funcionando, estes valores estarão alterados.

Um segundo método para a obtenção dos valores de emissão das termoelétricas leva-se em conta apenas o consumo de combustível utilizado no período de tempo, obtido do projeto inicial da usina. Para os cálculos realizados neste trabalho duas considerações a respeito do combustível foram feitas:

- O gás natural a ser utilizado pela usina é 100% composto por metano;
- Todo o carbono emitido pelas turbinas sai na forma de  $CO_2$ .

Pelas normas da ANP, o consumo de combustível é dado por  $m^3/d$ ; esta e outras unidades são consideradas para a temperatura de  $15^\circ C$  e pressão de 1 atm.

Assim, usando a fórmula de Clayperon para os gases ideais:

$$p.V = n.R.T \quad [10]$$

onde  $p$  é a pressão do gás (1 atm, pelas normas da ANP),  $V$  é o volume (obtido pelo consumo diário, em litros),  $R$  é a constante dos gases ( $0,082 \text{ atm.l.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (288 Kelvin, pelas normas da ANP) e  $n$  é o número de mols.

Obtêm-se, assim, o número de mols de metano que é queimado nas turbinas e, conseqüentemente, o número de mols de  $\text{CO}_2$  que é emitido pela usina, por dia.

A Tabela 6 contém as usinas termoeletricas, ainda em fase de projeto, que serão construídas no estado de São Paulo, incluídas no Programa Prioritário de Termoeletricas do Governo Federal e que serão usadas para a comparação com os valores de emissão de  $\text{CO}_2$  das usinas hidroelétricas estudadas. Todas as usinas são de Ciclo Combinado movidas a gás natural:

**Tabela 6:** Usinas termoeletricas de ciclo combinado a gás natural a serem construídas no estado de São Paulo:

NOME DA USINA	CIDADE	POTÊNCIA (MW)	CONSUMO DE GÁS (mil $\text{m}^3/\text{d}$ )
Carioba	Americana	750	3.600
CCBS	Cubatão	180	700
CTPP	Paulínia	616	2.600
Rhodia Sto. André	Santo André	100	400
UTE Cachoeira Paulista	Cachoeira Paulista	180	700
Indaiatuba	Indaiatuba	180	700
Santa Branca	Santa Branca	1067	4300
Araraquara	Araraquara	500	2000
Alto Tietê	São Paulo	88	350

Capuava	Mauá	230	900
Taquaruçu	Taquaruçu	350	1400
Bariri	Bariri	700	2800
Paulínia II	Paulínia	550	2200
ABC	Santo André	500	2000
Valparaíso	Valparaíso	220	900
Rhodia Paulínia	Paulínia	152	600

Estes dados serão importantes para este trabalho, pois, conforme demonstrado logo acima, a potência da usina será usada no cálculo da eficiência de geração de energia destas usinas, e o consumo de combustível será usado no cálculo direto de emissão pelo segundo método de cálculo, também descrito acima. Os dados de potência das usinas também será utilizado para se obter o valor de emissão de CO<sub>2</sub> em termos de  $tCO_2MW^{-1}d^{-1}$  para cada usina, facilitando a comparação com os valores de emissão das usinas hidroelétricas, que será feita mais adiante.

#### **4- EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS:**

##### **4.1- Montagem do sistema de análise em fluxo com detecção condutométrica:**

- 1) Bomba peristáltica marca Ismatec, modelo MS-Reglo de quatro canais e 6 roletes, com possibilidade de seleção de 100 velocidades diferentes.
- 2) Injetor de amostras em acrílico e duas celas de difusão também em acrílico providas de membrana de Teflon<sup>®</sup> da marca Cole-Parmer.

- 3) Uma cela de condutividade construída em nylon, Teflon<sup>®</sup> ou acrílico e aço inoxidável de acordo com recomendações descritas em trabalhos prévios (Pasquini e Faria, 1987).
- 4) Condutímetro marca CPH100, com saída para registrador.
- 5) Registrador Cole-Parmer mod.1201-0000
- 6) Tubos de PVC e Teflon<sup>®</sup> para todas as conexões do sistema FIA e para os “loops” do injetor.
- 7) Tubos de Tygon<sup>®</sup> para instalação na bomba peristáltica.
- 8) Válvulas solenóides eletromecânicas de três vias para a construção do injetor automático.

#### **4.2- Materiais de Coleta e Equipamentos de Campo:**

- 9) Seringas de plástico de 1,10 e 60 mL.
- 10) pHmetro de campo da marca Corning.
- 11) Câmara estática, construída em laboratório, de isopor e polietileno com capacidade de 19 L.
- 12) Septos de borracha.
- 13) Gelo seco em barras, mantido em caixa térmica.
- 15) Disco de Secchi.
- 16) Oxímetro de campo marca Corning.
- 17) Frasco de vidro, com volume aferido de 2,182 L.

#### **4.3- Outros:**

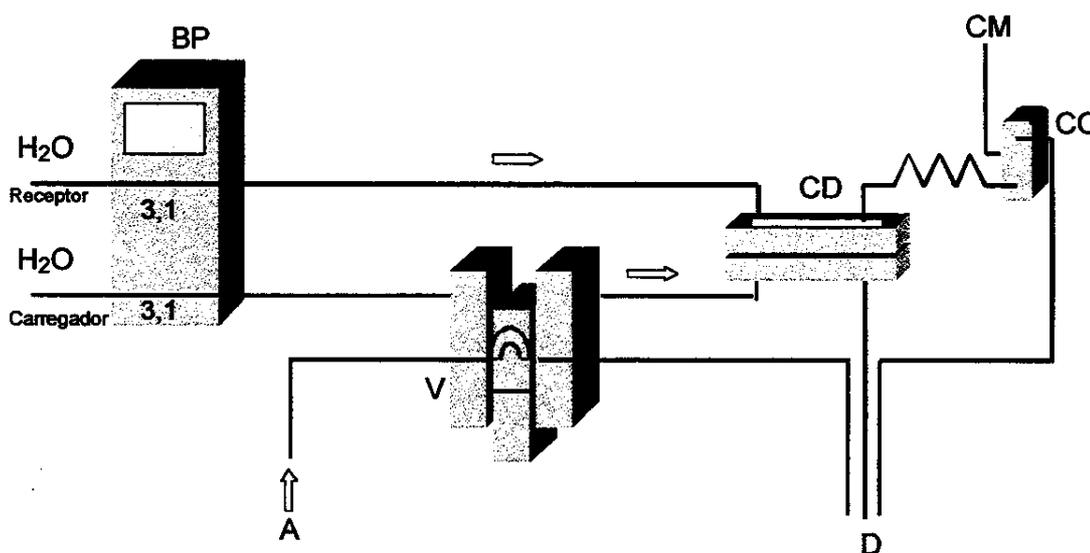
- 18) Extintor de incêndio de gás carbônico de 250 mL.
- 19) Analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-5000, baseado na oxidação catalítica a alta temperatura da amostra com detecção de CO<sub>2</sub> por meio de um detector infravermelho não dispersivo.

## 5- PARTE EXPERIMENTAL:

### 5.1- Determinação de CO<sub>2</sub>:

O método analítico para a determinação de CO<sub>2</sub> utilizado foi o FIA/Condotométrico (Guimarães, 1995), baseado na difusão do CO<sub>2</sub> gasoso através de uma membrana de Teflon<sup>®</sup> (PTFE) da amostra para um fluxo de água desionizada. A Figura 5 mostra o sistema FIA utilizado.

Após injetar a amostra em "A" numa linha carregadora de água desionizada, esta passa pela cela de difusão CD e parte do CO<sub>2</sub> livre da solução difunde para a outra linha de água desionizada. O CO<sub>2</sub> ao entrar no fluxo receptor de água desionizada, reage com a água produzindo os íons H<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que, ao atravessar a cela de condutividade CC, gera um gradiente de condutividade. A altura do pico gerado no registrador é, então, proporcional à concentração de CO<sub>2</sub> livre contido na amostra.



**Figura 5:** Sistema FIA/Condotométrico – BP, bomba peristáltica; V, volume injetado em  $\mu\text{L}$ ; CD, cela de difusão; CC, cela de condutividade; CM, condutivímetro; A, amostra; D, descarte.

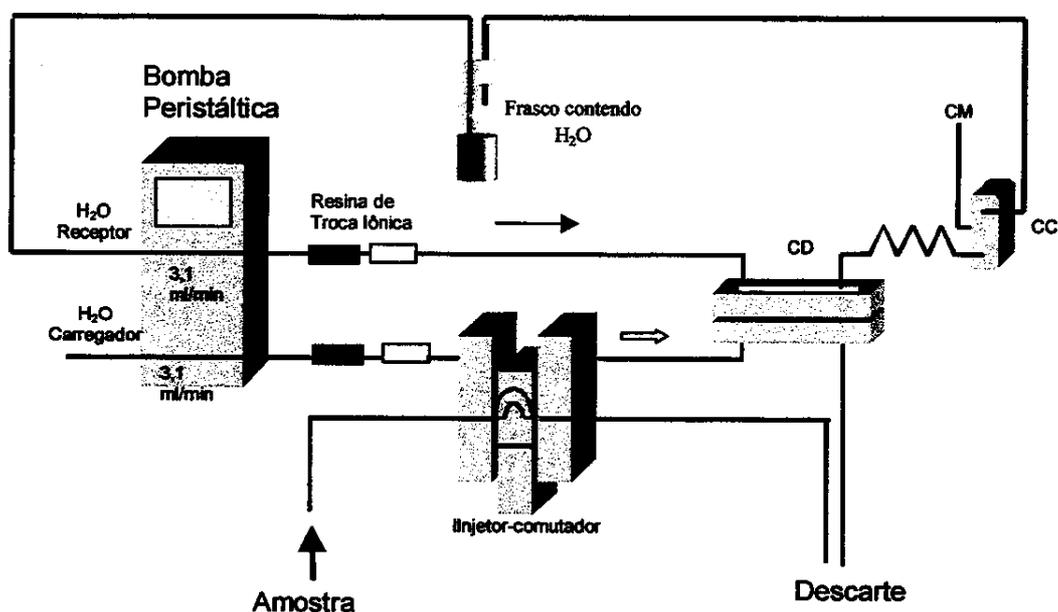
Para esta conformação do sistema FIA, na determinação de  $\text{CO}_2$  atmosférico, é necessário o uso de outro tipo de cela de difusão, onde a membrana de Teflon<sup>®</sup> (PTFE) fica entre dois sulcos de profundidades diferentes (0,3mm para o fluido carregador e 0,6mm para o fluido receptor), assim, a diferença de pressão ocasionada evita o acúmulo de bolhas de ar na cela, promovendo um resultado mais reproduzível.

Para a determinação de  $\text{CO}_2$  aquoso livre e  $\text{CO}_2$  atmosférico, as amostras são injetadas no sistema inalteradas. Para a determinação de  $\text{CO}_2$  total, a amostra deve ser acidificada ( $\text{pH} < 4$ ) para que o equilíbrio seja deslocado e todas as espécies de carbonato se apresentem na forma de  $\text{CO}_2$ .

Esta configuração do sistema FIA consome aproximadamente 7 litros de água desionizada para a análise de cada ponto de amostragem. Além disso, devido à dispersão das amostras líquidas no fluido carregador, é necessário um ajuste na sensibilidade do registrador, gerando uma grande quantidade de ruído quando se usa redes elétricas mal estabilizadas, mais comumente encontradas em campo.

Procurando solucionar o problema da quantidade de água usada nas análises, foi proposta uma modificação na configuração do sistema FIA de modo que a linha do fluido receptor usasse um circuito fechado de água desionizada. Assim, a água usada como fluido receptor recebe o  $\text{CO}_2$  da amostra na cela de difusão, passa pela cela de condutividade carregando os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$ , e volta para o frasco inicial, recomeçando o ciclo. A fim de se evitar a contaminação da linha do fluido receptor com íons  $\text{H}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$  ao longo da análise, é inserida na linha uma coluna de troca iônica para retirar estes íons do fluido receptor antes que este

chegue novamente à cela de difusão. A Figura 6 ilustra a nova configuração.



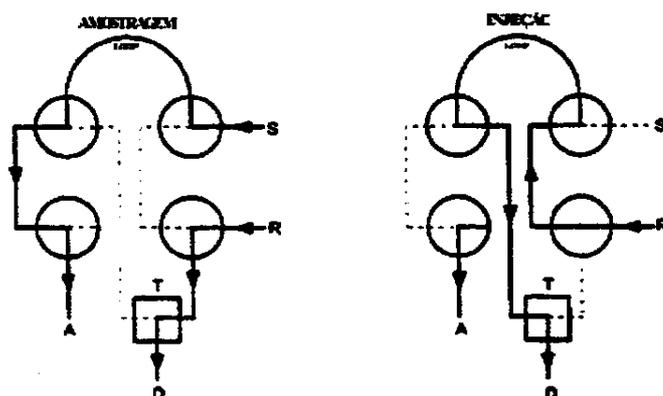
**Figura 6:** Sistema FIA/Condotométrico usando circuito fechado de fluido receptor.

O volume de água desionizada necessário para a análise, então, foi reduzido pela metade do volume usado com a configuração anterior. Apenas 50ml de água desionizada são suficientes na linha receptora, sem alteração da linha-base por todo o tempo da análise.

A fim de reduzir ainda mais a quantidade de água utilizada na análise, o fluido carregador, que então era água desionizada, foi substituído por ar atmosférico filtrado numa coluna de cal sodada para eliminar o CO<sub>2</sub>, e então receber a amostra e levá-la à cela de difusão.

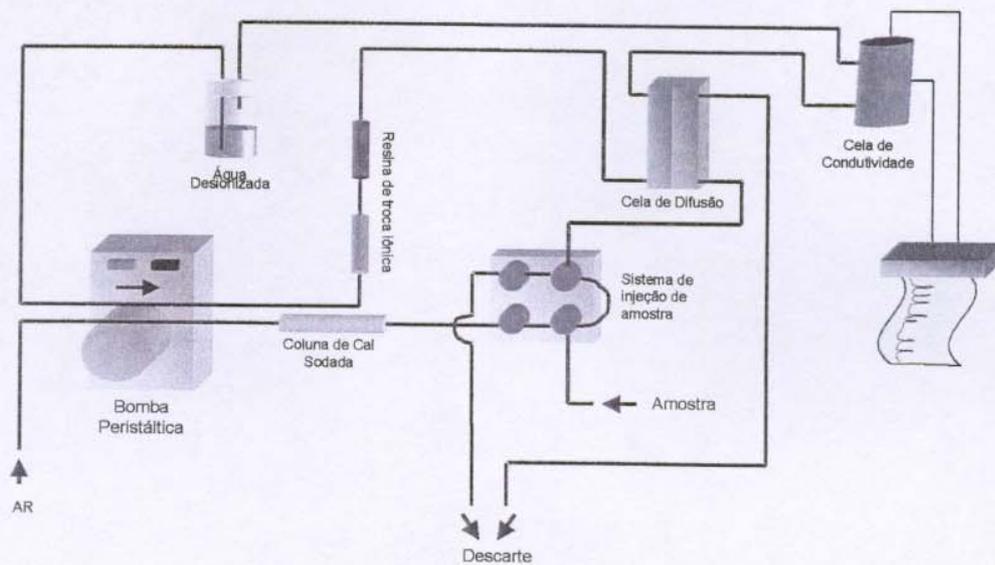
Porém, como as partes móveis do injetor-comutador de acrílico não oferecem a vedação apropriada, permitindo a fuga do gás carregador para fora do sistema e prejudicando a reprodutibilidade dos picos, foi utilizado um sistema eletromecanizado de injeção da amostra, composto por um

sistema de válvulas solenóides de três vias controlado por um circuito temporizador, conforme descrito no trabalho de Canela *et al* (1996) para a análise de mercúrio em fluxo. A Figura 7 ilustra o esquema de comutação de vias quando o injetor passa da posição de amostragem (válvulas desligadas) para a posição de injeção (válvulas ligadas). As válvulas são ligadas quando aciona-se um interruptor no circuito temporizador e são desligadas automaticamente por este depois de um tempo pré-estabelecido. Este tempo é sempre o mesmo para todas as amostras durante uma análise, assim os picos de condutividade são sempre muito bem reproduzíveis.



**Figura 7:** Esquema de válvulas utilizado no sistema de injeção mecanizado, para as posições de amostragem e injeção, respectivamente. S = amostra, R = carregador (ar), D = detector (cela de difusão).

Desta forma, a configuração definitiva do sistema FIA/Conducométrico utilizada neste trabalho, esquematizada na Figura 8, tornou-se mais robusta, mais compacta e utilizando, para todo um dia de trabalho em campo, somente 50 mL de água desionizada.



**Figura 8:** Sistema FIA/Condutométrico para análise de  $\text{CO}_2$  utilizando circuito fechado de fluido receptor, ar atmosférico como fluido carregador e sistema de injeção de amostra mecanizado.



**Figura 9:** Foto do sistema FIA/Condutométrico para análise de  $\text{CO}_2$  utilizando circuito fechado de fluido receptor, ar atmosférico como fluido carregador e sistema de injeção de amostra mecanizado.

## **5.2- Preparo das soluções padrão:**

### **5.2.1- Padrões aquosos:**

Foi utilizada uma solução estoque de 1000 mg de carbono/L (0,0833 mol/L) dissolvendo-se em um litro de água desionizada 3,500g de bicarbonato de sódio p.a. (Merck), seco em estufa a 110°C por duas horas, e 4,410g de carbonato de sódio p.a. (Merck), seco em estufa a 280°C, por uma hora.

Para a acidificação das amostras de CO<sub>2</sub> total e padrões preparou-se uma solução de ácido sulfúrico 0,1M.

Todas as soluções padrões foram preparadas e acidificadas no momento das análises.

A curva de calibração foi construída preparando-se quatro soluções a partir de diluições da solução estoque de carbono, com exceção do branco, preparado com água desionizada e acidificada com a solução de ácido sulfúrico 0,1 M.

### **5.2.2- Padrões gasosos:**

A partir de uma atmosfera saturada de CO<sub>2</sub> (produzida em um erlemmeyer de 250mL com septo de borracha e duas agulhas, para alívio da pressão, com quantidade suficiente de gelo seco) injetou-se, com o auxílio de uma seringa de 1000µL, porções de CO<sub>2</sub> em um segundo erlemmeyer, com volume calibrado de 2,182 L, fechado com septo de borracha.

Foram realizadas quatro adições de CO<sub>2</sub> no referido erlemmeyer, variando a concentração de 143,0 a 888,0 ppmv.

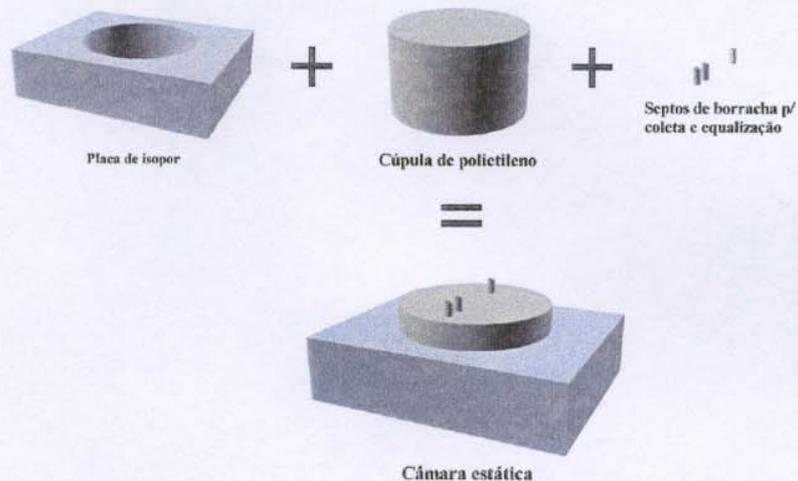
Neste caso também foi medido o valor do branco, ou seja, anteriormente ao início das adições de CO<sub>2</sub> gasoso o erlemmeyer de 2,182 L era purgado com N<sub>2</sub> até que a atmosfera no seu interior estivesse totalmente livre de CO<sub>2</sub>.

Observando-se a dificuldade de se obter gelo seco para os padrões gasosos durante as coletas de campo, foi testado o uso de um extintor de incêndio, contendo 300mL CO<sub>2</sub> a alta pressão, disponível comercialmente, como fonte de CO<sub>2</sub> saturado na obtenção dos padrões.

A fim de se avaliar a eficácia desta forma de armazenagem de CO<sub>2</sub>, foram comparadas as duas curvas de calibração: uma utilizando os padrões produzidos com gelo seco e outra utilizando o CO<sub>2</sub> do extintor. Os resultados serão mostrados no item 6 deste trabalho.

### **5.3- Construção e funcionamento da câmara estática:**

A câmara estática nada mais é do que uma cúpula de polietileno de aproximadamente 19 L de capacidade e de 0,13 m<sup>2</sup> de área na base, inserida numa placa de isopor de 0,25 m<sup>2</sup> de área e 12 cm de altura, como mostra a Figura 10. A placa de isopor serve como bóia e a cúpula é fixada nela de forma que sua abertura fique, aproximadamente, 2 cm abaixo da superfície da água.



**Figura 10:** Esquema de montagem da câmara estática. Todos os seus componentes são fixos com cola de silicone.

A câmara então é depositada na superfície da água e, a intervalos de tempo determinados, são retiradas amostras da atmosfera em seu interior, pelo septo de borracha inserido na câmara, por meio de seringas plásticas. A câmara contém um septo adicional para a equalização da pressão no interior da câmara a cada retirada de amostra.



**Figura 11:** Câmara Estática em operação.

As seringas contendo as amostras são inseridas em um tampão de borracha a fim de selar as aberturas das agulhas até o momento da análise.

Após a análise do conteúdo das seringas é obtido um gráfico cujo coeficiente angular da regressão linear fornece o valor da variação de concentração de CO<sub>2</sub> no "headspace" da câmara, em gL<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>. Obtêm-se o valor de emissão para o corpo aquático extrapolando-se este valor de variação da seguinte maneira:

$$\text{Emissão de CO}_2 \text{ pelo reservatório} = d\text{CO}_2/dt * f * V \div A$$

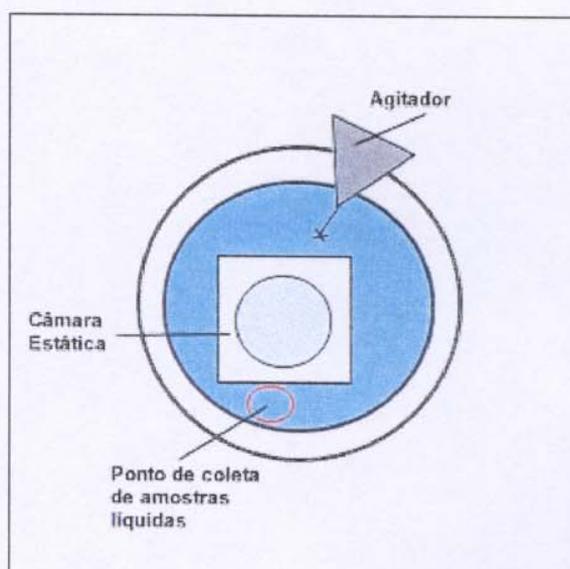
Onde dCO<sub>2</sub>/dt é a variação de CO<sub>2</sub> no "headspace" dado em molL<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, f é o fator de correção minuto-dia que é de 1440 mind<sup>-1</sup>, V é o volume da câmara em litros e A é a área de contato da câmara com superfície da água dada em m<sup>2</sup>.

#### **5.4- Comprovação da eficiência da Câmara Estática na obtenção de fluxos de CO<sub>2</sub>:**

A fim de se comprovar a eficiência do método da câmara estática para a obtenção dos fluxos de CO<sub>2</sub>, foi proposto um experimento, em laboratório e em microescala, que simulava uma rotina de coleta. O esquema do experimento, descrito abaixo, é ilustrado pela Figura 12.

Neste experimento, saturava-se com CO<sub>2</sub>, por adição de barras de gelo seco, 140 L de água contidos numa piscina plástica infantil. Esta água era permanentemente agitada, por meio de um agitador mecânico, e

então depositava-se a câmara e procedia-se as coletas, da maneira citada no ítem 5.3 deste trabalho, com uma diferença: amostras de água da piscina eram retiradas no mesmo instante em que eram retiradas amostras do “headspace” da câmara, mantendo-se o intervalo entre as coletas de 10 em 10 minutos. As amostras, líquidas e gasosas, eram analisadas no sistema FIA. Esperava-se, com isto, que a variação de concentração de  $\text{CO}_2$  na água da piscina estivesse de acordo com a variação prevista pela câmara estática.



**Figura 12:** Esquema geral de montagem do experimento com a piscina para a comprovação da eficiência da câmara estática.

Como a água da piscina ficava supersaturada de  $\text{CO}_2$  e o pH desta água, após a adição de gelo seco, ficava abaixo de 6,5, o que deslocava o equilíbrio citado no ítem 3.10 deste trabalho todo para a formação de  $\text{CO}_2$  gasoso, neste experimento obtinha-se emissões descontroladas de  $\text{CO}_2$ , o que produzia resultados pouco reprodutíveis. Além disto, o sistema FIA não permitia a análise simultânea de amostras aquosas e gasosas. Então

foi necessária toda uma otimização das condições experimentais para se obter os resultados desejados.

A fim de se melhorar a sensibilidade do experimento, uma vez que as amostras aquosas eram supersaturadas e de difícil análise, estas foram, então, analisadas em um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-5000. Este equipamento funciona por meio da oxidação catalítica a alta temperatura com detecção de CO<sub>2</sub> por meio de um detector infravermelho não dispersivo, que permite a quantificação de carbono total, orgânico e inorgânico. Usando-se um catalizador de alta sensibilidade neste aparelho, era possível detectar variações sutis de CO<sub>2</sub> na água da piscina, o que não era possível fazê-lo no sistema FIA. As amostras gasosas continuaram sendo analisadas no sistema FIA. Outra mudança no experimento foi a substituição do agitador magnético, que causava muita turbulência na água, por uma bomba de recirculação, que mantinha a agitação da água de forma mais calma e uniforme ao longo do experimento.

### **5.5- Influência do volume da câmara nos valores dos fluxos de CO<sub>2</sub>:**

Utilizando-se o mesmo esquema experimental descrito na Figura 12, foi realizado um experimento usando-se duas câmaras, uma de 19L e outra de 9L, ao mesmo tempo e comparando os valores de variação de CO<sub>2</sub> obtidos por cada uma para a piscina. O propósito deste experimento era o de investigar a influência do volume da câmara na previsão dos fluxos. Os resultados são mostrados no item 6 deste trabalho.

## **5.6- Coleta de amostras:**

Todas as amostras foram coletadas nas margens do lago da UNICAMP, do lago da Fazenda Rio das Pedras, no distrito de Barão Geraldo – SP e na represa do Lobo, em Itirapina - SP, também foram realizadas coletas nos reservatórios das UHE de Barra Bonita, Álvaro Souza Lima (Bariri-SP) e Mário Lopes Leão (Promissão-SP), todas no curso do Rio Tietê. Uma descrição mais detalhada dos reservatórios será feita mais adiante.

As amostras gasosas foram coletadas em seringas plásticas de 10 mL, no interior da câmara, através do septo de coleta, e a agulha inserida no tampão de borracha. A amostragem era feita de 10 em 10 minutos e eram coletadas em torno de 8 amostras. Já as amostras aquosas foram sempre retiradas nos finais de coleta, em seringas plásticas de 60 mL acopladas com uma torneira do tipo “luer-lock” de três vias, diretamente na água, a uma profundidade aproximada de 5 a 10 cm da superfície.

Juntamente com as amostras de CO<sub>2</sub>, outros parâmetros foram medidos: O<sub>2</sub> dissolvido, temperatura da água, velocidade do vento e pH. Estes parâmetros foram medidos a fim de se avaliar suas possíveis influências no fluxo de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera.

Todas as amostras foram analisadas em, no máximo, duas horas após a coleta.

## **5.7- Tratamento dos dados:**

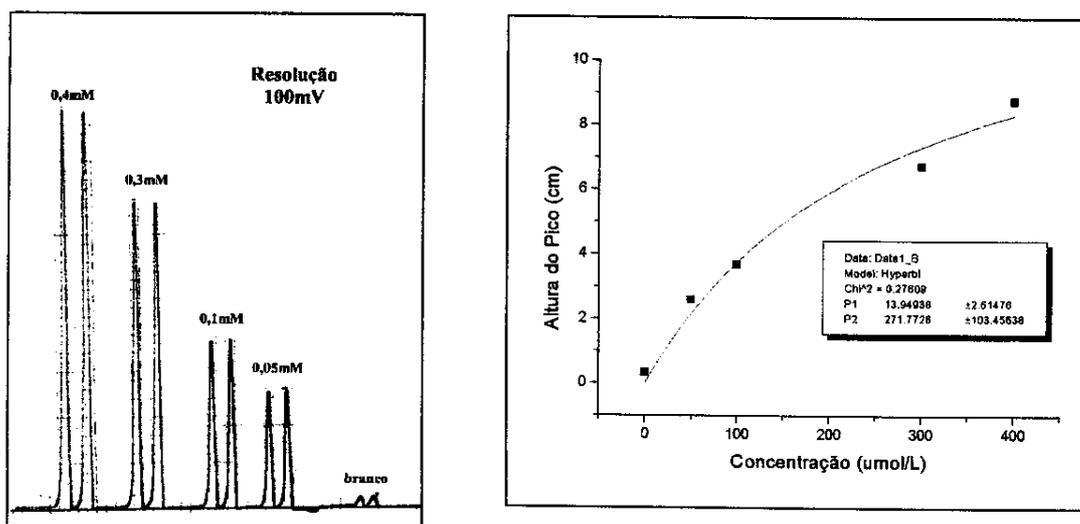
Para as curvas de calibração, foi realizada a regressão hiperbólica  $\left( \frac{A \cdot x}{B + x} \right)$  dos dados, onde tal método foi escolhido pela facilidade em se tratar o valor dos brancos obtidos, pois este é considerado como concentração zero nas curvas.

## **6- RESULTADOS E DISCUSSÕES:**

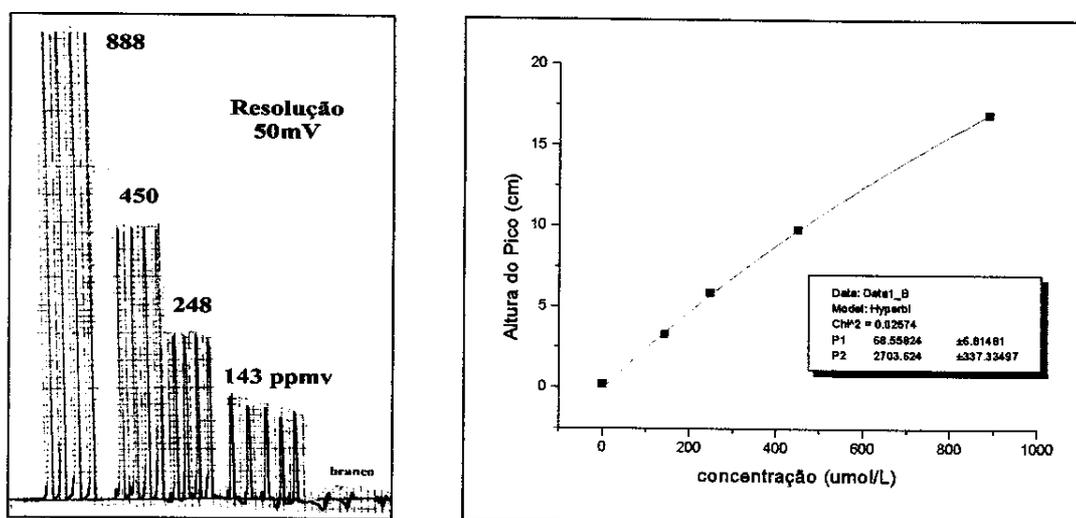
### **6.1- Curvas de calibração:**

Como foi dito no item 3.11 deste trabalho, foram feitas uma série de modificações no sistema FIA/Conducométrico, ao longo do trabalho, a fim de se melhorar a sua performance em análises "in situ" de CO<sub>2</sub> nos reservatórios. Abaixo são mostradas as curvas de calibração, tanto para amostras aquosas quanto amostras gasosas, de duas conformações do sistema FIA: a primeira conformação testada no início do trabalho e a conformação definitiva do sistema que foi utilizada nas medidas dos reservatórios.

### 6.1.1- Primeira conformação do sistema FIA/Condutométrico:



**Figura 13:** Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração para CO<sub>2</sub> aquoso usando a primeira conformação do sistema FIA/Condutométrico. Fundo de escala – 100mV.



**Figura 14:** Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração de CO<sub>2</sub> atmosférico usando a primeira conformação do sistema FIA/Condutométrico. Fundo de escala – 50 mV.

### 6.1.2- Conformação definitiva do sistema FIA/Condutométrico:

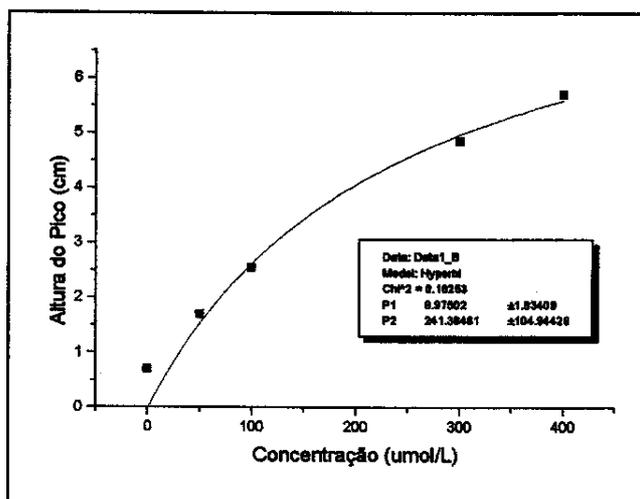
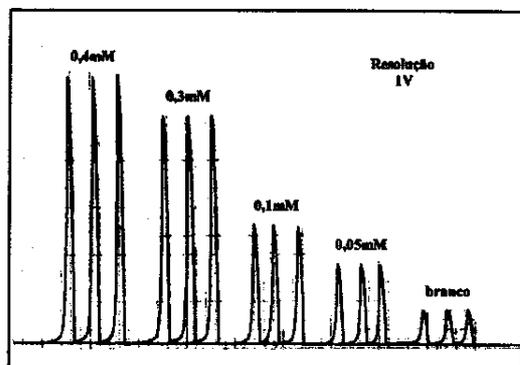


Figura 15: Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração para CO<sub>2</sub> aquoso usando a conformação definitiva do sistema FIA/Condutométrico. Fundo de escala – 1V.

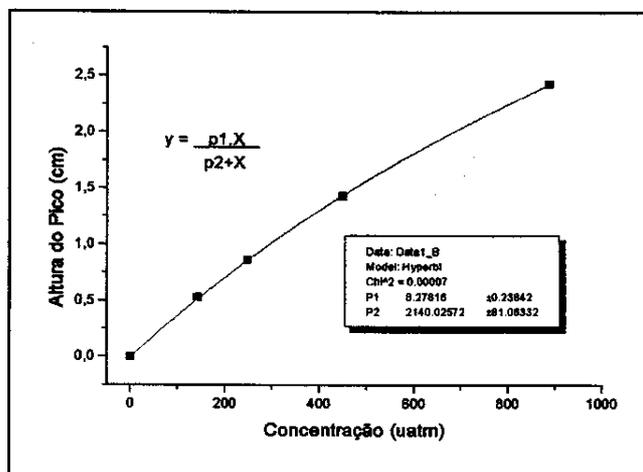
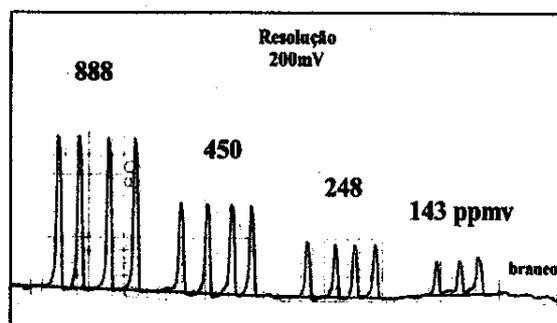
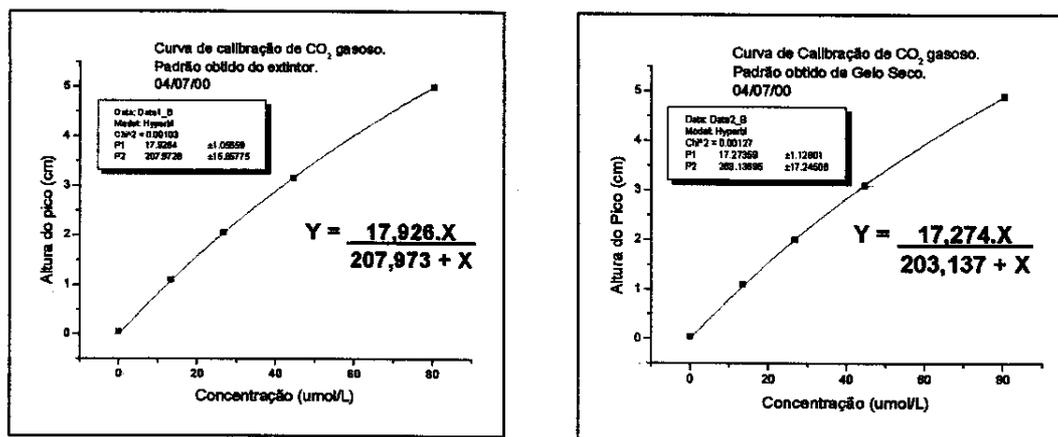


Figura 16: Diagrama e regressão hiperbólica da curva de calibração para CO<sub>2</sub> atmosférico usando a conformação definitiva do sistema FIA/Condutométrico. Fundo de escala – 200 mV.

## 6.2- Uso do extintor de incêndio como fonte de CO<sub>2</sub> saturado para a obtenção de padrões gasosos:

Conforme citado no item 5.2.2., foram comparadas duas curvas de calibração: uma utilizando os padrões gasosos produzidos com gelo seco num erlenmeyer e outra utilizando o CO<sub>2</sub> diretamente de um extintor de incêndio. A Figura 17 mostra a semelhança entre as equações calculadas por regressão hiperbólica das curvas de calibração obtidas com cada padrão:



**Figura 17:** Comparação das curvas de calibração geradas a partir dos padrões obtidos com o extintor e com gelo seco, respectivamente.

Isto mostra, então, que o CO<sub>2</sub> saturado obtido pelo extintor tem o mesmo grau de pureza daquele obtido usando-se gelo seco; possibilitando, assim, o uso do extintor para as calibrações durante as coletas de campo.

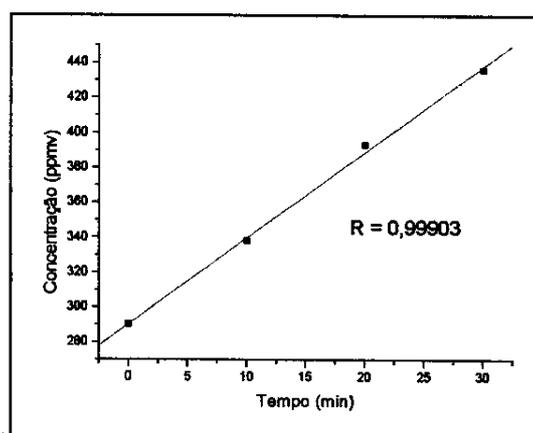
### **6.3- Testes com a câmara estática:**

Uma vez contruída a câmara estática, depois de definidos os materiais e volume supostamente ótimos para sua boa operação, foram necessários alguns testes a fim de se verificar a operacionabilidade e, principalmente, a confiabilidade dos resultados de fluxos de CO<sub>2</sub> obtidos por ela. Estes testes foram realizados, então, na lagoa da Fazenda Rio das Pedras e no Lago da UNICAMP, ambos localizados no distrito de Barão Geraldo. Os resultados destes testes são mostrados a seguir:

#### **6.3.1- Lago da UNICAMP:**

**Tabela 7:** Variação de concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico no interior da câmara estática.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração (µatm)</b>
0	290,34
10	338,14
20	393,04
30	436,13



**Figura 18:** Variação de concentração de CO<sub>2</sub> no interior da câmara estática com ao longo do tempo para a lagoa da UNICAMP.

### **6.3.1.1.- Cálculo do fluxo de CO<sub>2</sub> no lago da UNICAMP:**

Usando o método de cálculo da emissão de CO<sub>2</sub> pelo corpo d'água usando a variação de concentração no interior da câmara estática, conforme descrito no item 5.3 deste trabalho, foi obtido o fluxo de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera para o lago da UNICAMP.

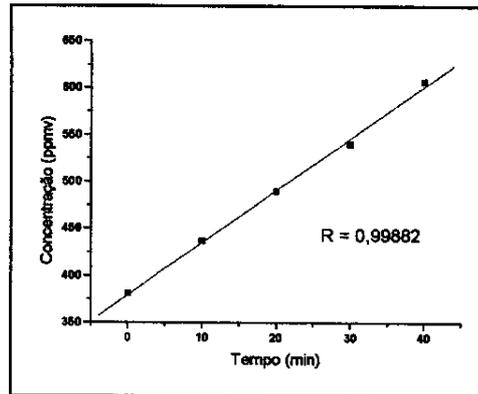
A variação de concentração de CO<sub>2</sub> no interior da câmara, obtido a partir do coeficiente angular da reta ajustada por regressão linear dos pontos contidos na figura 18, foi de 4,92 µatm/min. A temperatura da água no momento da coleta era de 19°C, assim a constante de Henry para este caso, que vai servir para a conversão de µatm para molL<sup>-1</sup>, era de 4,06x10<sup>-2</sup> M/atm; a câmara utilizada tinha um volume de 19 L e área de 0,13 m<sup>2</sup>.

Assim, usando-se a fórmula descrita no item 5.3 deste trabalho e tendo em mãos os valores acima, chega-se a um valor de fluxo de CO<sub>2</sub> para a lagoa da UNICAMP de 77,00 mgCO<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>

### **6.3.2- Lago Rio das Pedras:**

**Tabela 8:** Variação de concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico no interior da câmara estática.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração (µatm)</b>
<b>0</b>	<b>380,94</b>
<b>10</b>	<b>436,48</b>
<b>20</b>	<b>490,05</b>
<b>30</b>	<b>539,80</b>
<b>40</b>	<b>607,06</b>



**Figura 19:** Variação de concentração de CO<sub>2</sub> no interior da câmara estática com ao longo do tempo para a represa Rio das Pedras.

### **6.3.2.1- Cálculo do fluxo de CO<sub>2</sub> no lago Rio das Pedras:**

Assim como para o cálculo do fluxo de CO<sub>2</sub> para o lago da UNICAMP (item 6.3.1.1), foi realizado o cálculo do fluxo para o lago Rio das Pedras conforme o método descrito no item 5.3. A variação de concentração de CO<sub>2</sub> no interior da câmara, obtido pelo coeficiente angular da reta ajustada dos pontos da figura 19, foi de 5,555  $\mu\text{atm}/\text{min}$ . A temperatura era de 25°C e a constante de Henry, então, era  $3,42 \times 10^{-2}$  M/atm.

Assim, utilizando-se a fórmula descrita no item 5.3 deste trabalho, chega-se a um valor de fluxo de CO<sub>2</sub> para o lago Rio das Pedras foi de 73,48  $\text{mgCO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

#### **6.4- Comparação entre os valores obtidos com a câmara estática com os valores calculados a partir do modelo teórico:**

Como já citado no tópico 3.8. deste relatório, ambos os lados da interface água-ar existem camadas limites para a transferência de gases. Porém, devido ao coeficiente de difusão para gases traço na água ser 4 ordens de magnitude menor que no ar, a transferência de gases pouco e moderadamente solúveis é exclusivamente controlada pela região da camada limite estagnada da água (stagnant boundary layer) (Jähne, 1987).

O fluxo de um composto reativo como CO<sub>2</sub>, através da interface água-ar será maior que o de espécies não-reativas e o ganho neste fluxo é conhecido como fator de aumento ou "enhancement factor" (Wanninkhof, 1996). O modelo mais utilizado para se calcular o fator de aumento e, conseqüentemente o fluxo de CO<sub>2</sub> foi o proposto por Lewis-Whitman (Emerson, 1975). O cálculo do fluxo por este modelo pode ser bastante complexo quando se leva em consideração todos os parâmetros que interferem no fluxo e, por isso, vários autores que utilizam esses cálculos para amostras reais preferem trabalhar com equações de fluxo derivadas empiricamente (Frankignoulle, 1988; Gosink, 1992; Sellers, 1995).

O carbono inorgânico pode ocorrer no ambiente aquático em três formas principais: o carbono inorgânico livre ( $H_2CO_3^* = H_2CO_3 + CO_2$ ), íons bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) e carbonato ( $CO_3^{2-}$ ). Estas formas estão estreitamente relacionadas com o pH do meio. Para um pH abaixo de 6,3 há a predominância do CO<sub>2</sub> livre ( $H_2CO_3^*$ ); entre os valores de pH 6,3 e

10,3 há a predominância do íon  $\text{HCO}_3^-$  e acima de pH 10,3 o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  que predomina.

As espécies de  $\text{CO}_2$  em soluções aquosas abertas para a atmosfera e em equilíbrio, podem ser calculadas utilizando-se dois dos quatro parâmetros conhecidos:  $\text{CO}_2$  total, alcalinidade, pH e pressão parcial do dióxido de carbono.

Neste trabalho foram determinadas as concentrações de  $\text{CO}_2$  total e livre, de forma a não depender da alcalinidade e do pH do meio para inferir estas espécies, como normalmente se faz. Lembrando que corpos d'água abertos para a atmosfera raramente estão em equilíbrio.

Segundo a Lei de Henry, num sistema aberto para a atmosfera, onde a água está em contato com uma imensa quantidade de gás, a pressão parcial deste gás é constante e não varia com a proporção do gás adsorvido na fase aquosa, assim há uma troca de gases entre as fases e a concentração de todas as espécies de carbono inorgânico será dependente da pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera (Stumm e Morgan, 1996).

A partir, então, de  $K_H$ , constante definida no tópico 3.9. deste relatório, encontramos a concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido na água se estivesse em equilíbrio com a atmosfera.

Com os dados obtidos experimentalmente de  $\text{CO}_2(\text{atm})$ , e da concentração de  $\text{CO}_2$  na água, podemos calcular o fluxo de dióxido de carbono para a atmosfera através da expressão:

$$F = D \times \alpha \times h^{-1} \left[ [\text{CO}_2]_{(\text{água})} - [\text{CO}_2]_{(\text{atm})} \right] \quad \text{ou} \quad [11]$$

$$F = K \times \left[ [\text{CO}_2]_{(\text{água})} - [\text{CO}_2]_{(\text{atm})} \right] \quad [12]$$

Onde  $F$  é o fluxo de  $\text{CO}_2$  na interface, em  $\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ,  $D$  é a difusibilidade molecular em  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $h$  é a espessura da camada estagnada em metros,  $\alpha$  é a solubilidade do gás na água,  $[\text{CO}_2]_{(\text{água})}$  é a concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido na água,  $[\text{CO}_2]_{(\text{atm})}$  é a concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido, caso a água estivesse em equilíbrio com a atmosfera, obtido pela Lei de Henri, e  $K$  é a velocidade de transferência gasosa, uma constante específica do gás.

A constante  $K$  é função da viscosidade da água e do coeficiente de difusão do gás. Estes dois últimos se relacionam entre si também através do número de Schmidt ( $Sc$ ). Assim é possível obter uma relação entre  $K$  e o número de Schmidt.

Isto é uma vantagem quando se deseja obter equações de fluxo empíricas utilizando-se gases traçadores ( $\text{O}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ), que então são normalizadas para  $Sc = 600$ , o número de Schmidt para o  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$ .

Uma dessas equações foi proposta por Wanninkhof (1990), através de medidas de um gás traçador, o hexafluoreto de enxofre,  $\text{SF}_6$ , em um lago a diferentes velocidades de vento.

O modelo propões duas situações: ventos até 3 m/s de velocidade e ventos com velocidade acima de 3 m/s.

Para ventos  $< 3$  m/s:

$$K_{600} = 0,76\mu \quad [13]$$

$$K_{\text{CO}_2} = K_{600}[600/Sc_{\text{CO}_2}]^{0,67} \quad [14]$$

Para ventos  $> 3$  m/s:

$$K_{600} = (5,6\mu) - 14,4 \quad [15]$$

$$K_{\text{CO}_2} = K_{600}[600/Sc_{\text{CO}_2}]^{0,5} \quad [16]$$

Onde  $\mu$  é a velocidade do vento que, no caso dos experimentos realizados em campo, foi medida 15 minutos antes das coletas.

Comparando-se, então, os resultados de fluxo obtidos com a câmara estática e os calculados pelo modelo:

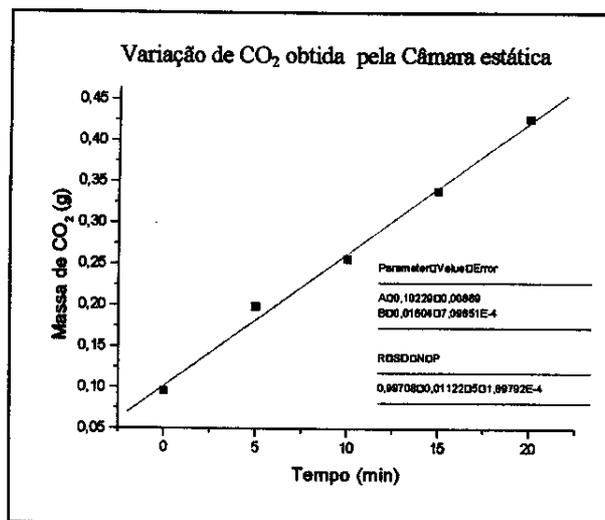
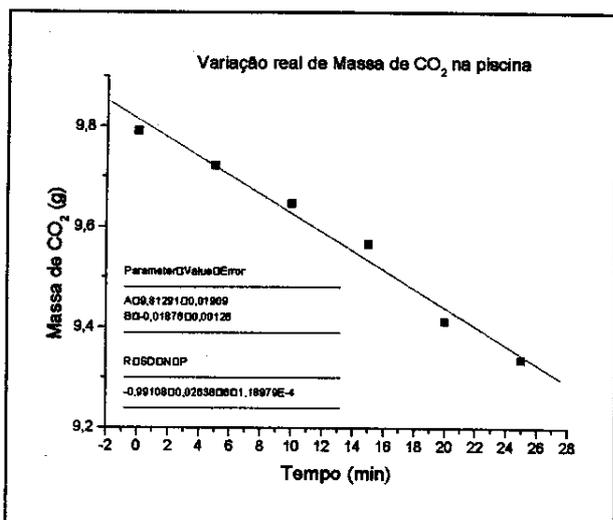
**Tabela 9:** Comparação entre os valores de fluxo obtido com a câmara estática com os calculados pelo modelo.

Lago	Fluxo pela câmara ( $\text{mgCO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Fluxo pelo modelo ( $\text{mgCO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )
UNICAMP	77,00	27,72
Rio das Pedras	73,48	176,44

Está claro que há um problema de concordância entre os dois métodos de obtenção do fluxo de  $\text{CO}_2$ , e nenhuma outra coleta de campo foi realizada desde que se descobriu este problema. Seria necessário um aperfeiçoamento desta modelagem matemática, incluindo aí parâmetros biogeoquímicos e limnológicos que também influenciariam a dinâmica do  $\text{CO}_2$  na interface água-atmosfera, tornando esta modelagem melhor aplicável para sistemas naturais. Como isto não fazia parte dos objetivos principais deste trabalho, partiu-se para a investigação das ferramentas já disponíveis no laboratório para o prosseguimento do trabalho.

### **6.5- Comprovação da eficiência da Câmara Estática na obtenção de fluxos de $\text{CO}_2$ .**

Na Figura 20 compara-se a variação real de massa de  $\text{CO}_2$  na água da piscina com a variação obtida pelos dados da câmara estática:



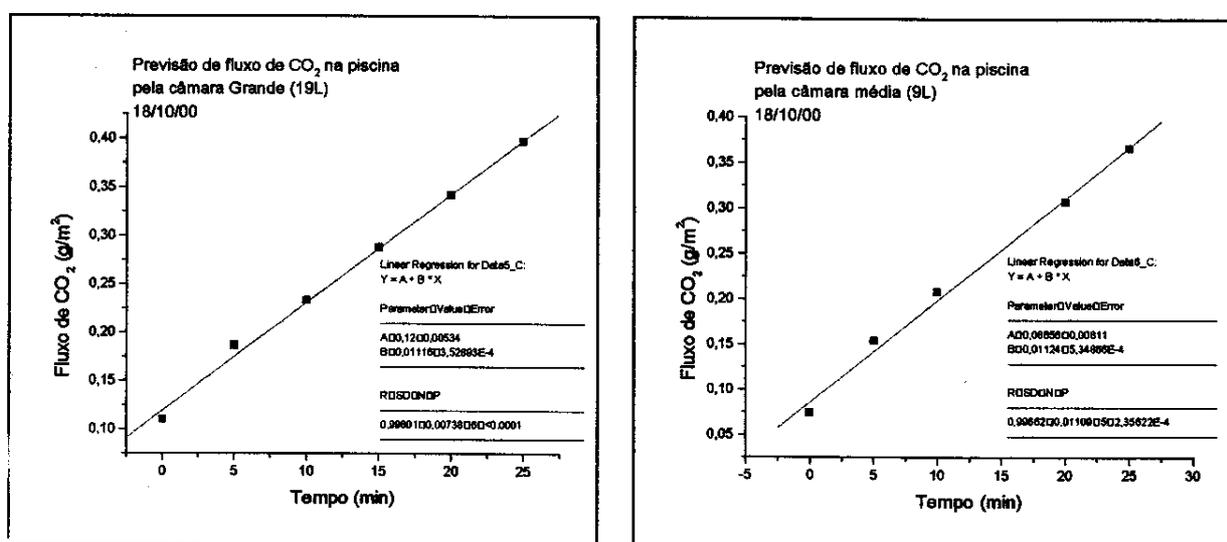
**Figura 20:** Resultados do experimento da piscina: Variação de massa de CO<sub>2</sub> na água da piscina = 18,7 mgmin<sup>-1</sup>. Variação obtida pela câmara = 16,04 mgmin<sup>-1</sup>.

Com estes resultados, conclui-se que o método da câmara estática é eficiente para a obtenção das medidas de emissão de CO<sub>2</sub> em corpos d'água. Desta forma, as discrepâncias entre os resultados obtidos com a câmara e os obtidos pelo modelo matemático podem ser atribuídas aos cálculos do valor da constante K da Fórmula 12, descrita no ítem 6.4 deste trabalho, uma vez que nesta as outras variáveis, [CO<sub>2</sub>]<sub>(água)</sub> e [CO<sub>2</sub>]<sub>(atm)</sub>, são parâmetros mensuráveis. Conforme também dito no ítem 6.4, o método de cálculo desta constante considera somente o valor da velocidade do vento e não considera outras variáveis de provável importância para sistemas ambientais. Assim, como dito anteriormente, é necessária uma investigação mais profunda sobre as teorias envolvidas neste modelo matemático, a fim de adapta-lo às diversas situações encontradas em campo.

Com a comprovação da eficiência da câmara para medidas de fluxo, foram então, retomadas as coletas nas usinas.

## 6.6- Influência do volume da câmara nos valores de previsão dos fluxos de CO<sub>2</sub>:

Na Figura 21 são mostradas as variações de concentração de CO<sub>2</sub> no interior das duas câmaras, de 19 e 9L, que foram operadas simultaneamente no experimento da piscina, descrito no ítem 5.4 deste trabalho:



**Figura 21:** Valores de variação de CO<sub>2</sub> na piscina, obtidos por duas câmaras simultaneamente.

Câmara de 19L = 11,16 mgm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup>. Câmara de 9L = 11,24 mgm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup>.

As câmaras resultaram em valores de fluxo de 11,16 e 11,24 mgm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup> para as câmaras de 19 e 9 L, respectivamente. Observou-se assim, que, para câmaras relativamente grandes, o volume destas não altera significativamente o fluxo de CO<sub>2</sub> na área coberta pela câmara devido à rápida saturação no "headspace", o que ocorre com câmaras muito pequenas, resultando em valores de fluxos não verdadeiros.

## 6.7- Coletas de campo:

Como citado no ítem 5.6 deste trabalho, foram realizadas duas campanhas de coletas nas usinas hidroelétricas de Barra Bonita, Promissão (Mário Lopes Leão) e Bariri (Álvaro Sousa Lima), todas pertencentes à Companhia de Geração de Energia Elétrica Tietê (AESTietê). A localização destas usinas é mostrada no mapa abaixo (Figura 22):



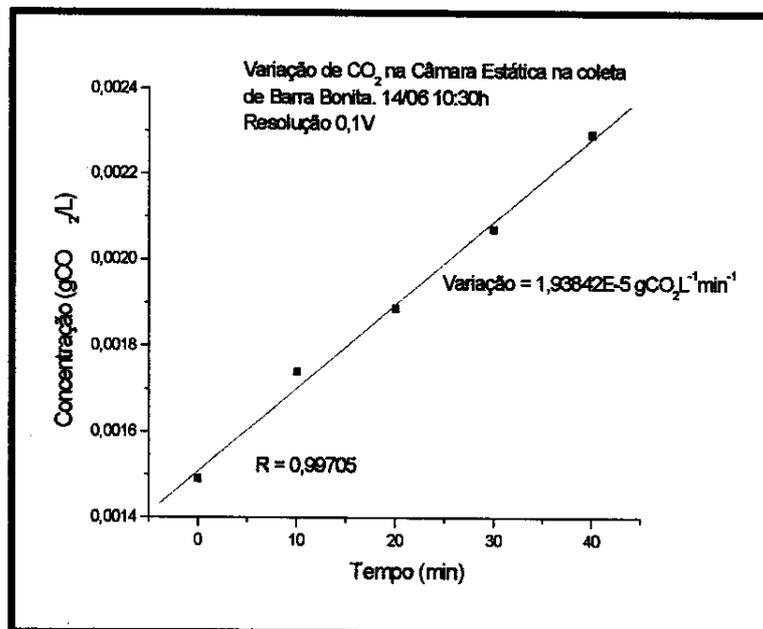
**Figura 22:** Localização das usinas estudadas (assinaladas em verde). Fonte: AESTietê Homepage.

As coletas iniciais, realizadas no mês de Junho de 2000, tiveram um caráter exploratório, sendo usadas somente para se estabelecer uma rotina

de coleta e análise para futuros trabalhos. Uma segunda campanha, realizada no mês de Março de 2001, foi mais completa, tomando-se vários pontos da superfície de cada reservatório, tentando-se abranger toda a extensão de cada um. Para cada valor de emissão obtido, foi calculado também a relação entre este valor de emissão com a potência de cada usina. É esta relação que será usada na comparação com as emissões das termoelétricas.

### **6.7.1- Usina de Barra Bonita:**

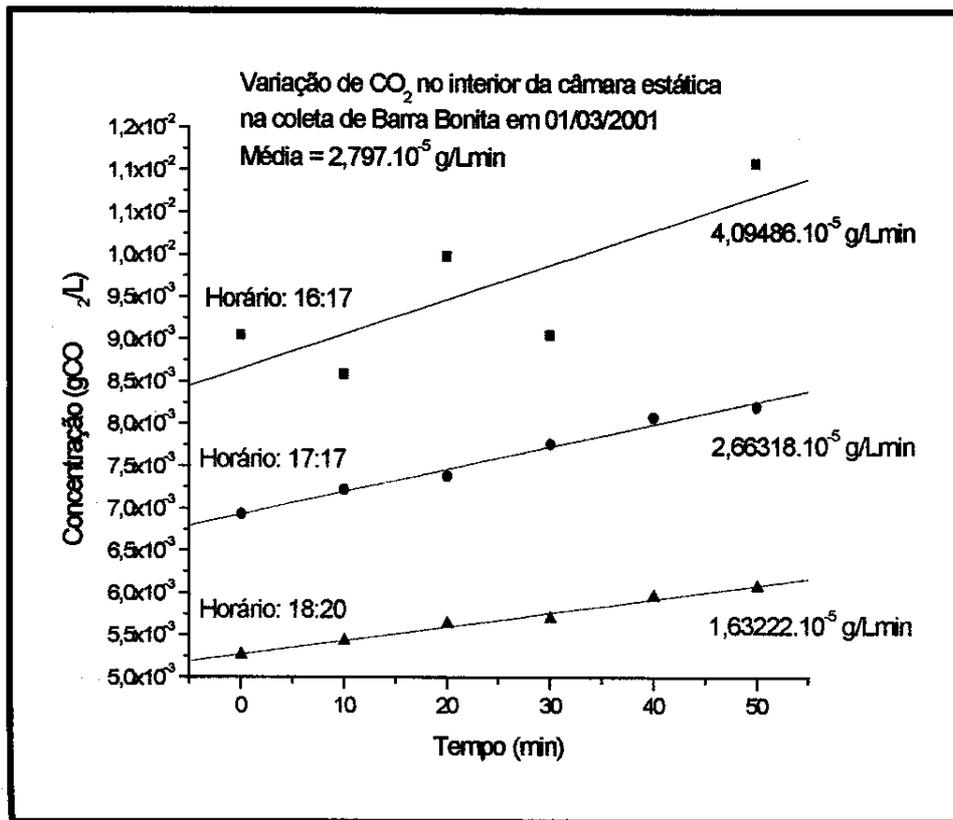
A UHE de Barra Bonita têm uma potência instalada de 141 MW equipada com 4 turbinas, que entraram em operação em 1973. Seu reservatório, de 310 km<sup>2</sup>, situa-se no médio Tietê entre as cidades de Barra Bonita e Igarapu, e começou a ser inundado a partir de 1957, sendo concluído em 1964.



**Figura 23:** Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Barra Bonita. Coleta do dia 14/06/2000.

Pelo coeficiente angular da reta ajustada por regressão linear dos pontos contidos na Figura 23, obtêm-se uma variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara de 0,44055 μmolL<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>. Utilizando-se o método de cálculo descrito no item 5.3 deste trabalho, ou seja, o produto desta variação pelo volume da câmara e dividindo pela área de contato da câmara com a superfície da água, têm-se um valor de emissão de CO<sub>2</sub> pelo reservatório de Barra Bonita de 4080 mgm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, ou 1264,8 TCO<sub>2</sub>d<sup>-1</sup>.

A razão entre o valor de emissão e a potência da usina, parâmetro a ser utilizado na comparação com os valores de emissão de CO<sub>2</sub> das termoeleétricas, conforme citado no final do item 3.11 deste trabalho, é de 8,97 TCO<sub>2</sub>MW<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>



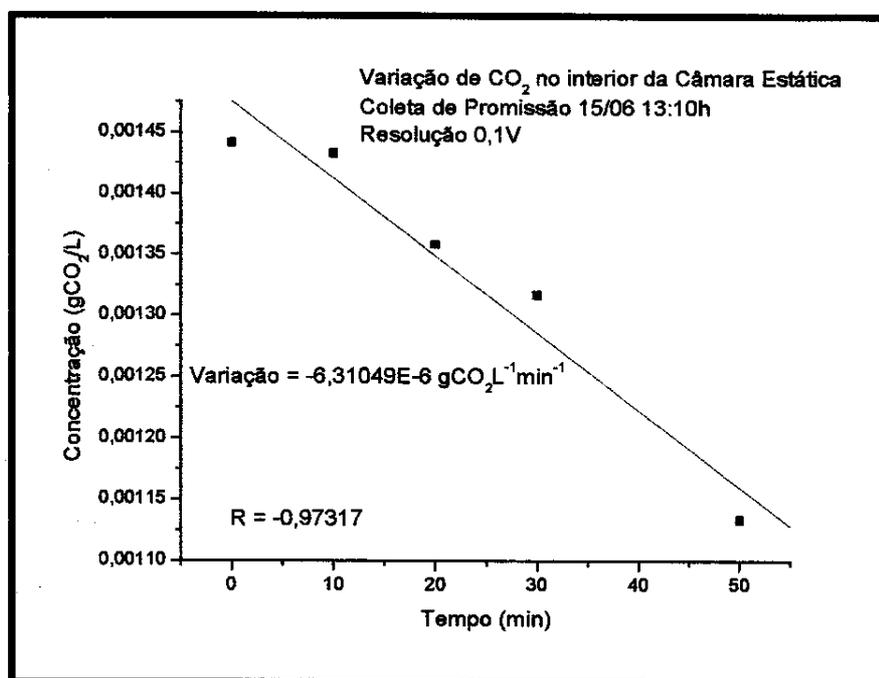
**Figura 24:** Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Barra Bonita. Coleta do dia 01/03/2001. Média de variação: 2,797.10<sup>-5</sup> g/Lmin

A média de variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara, obtida pela média dos coeficientes angulares das três retas ajustadas da Figura 24, é de  $2,797 \cdot 10^{-5} \text{ gL}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Utilizando-se o método de cálculo descrito no item 5.3 deste trabalho chega-se a um valor de emissão de CO<sub>2</sub> pelo reservatório de  $5887 \text{ mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ , ou  $1824,8 \text{ TCO}_2\text{d}^{-1}$ .

A razão entre o valor de emissão com a potência da usina é de  $12,94 \text{ TCO}_2\text{MW}^{-1}\text{d}^{-1}$ .

### **6.7.2- Usina de Promissão (Mario Lopes Leão):**

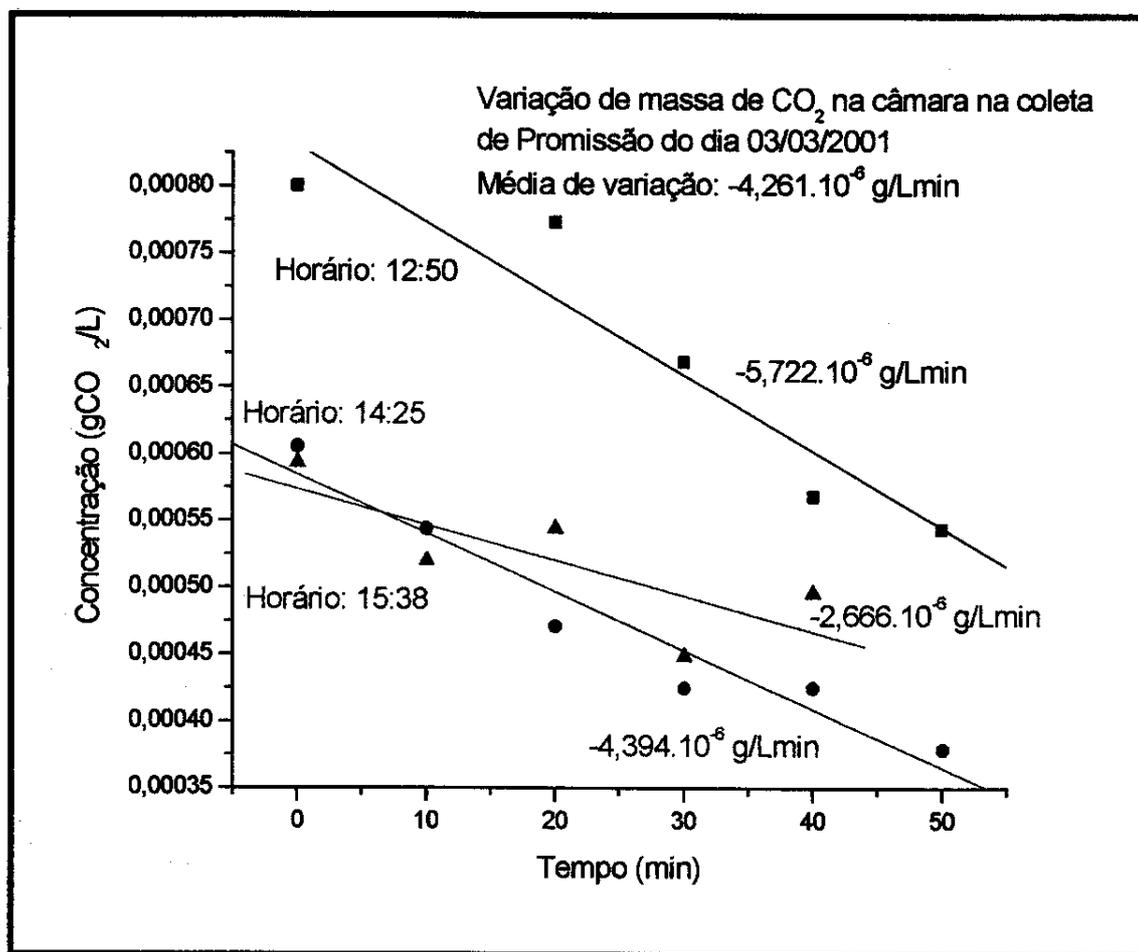
A UHE de Promissão foi concluída em 1977, possui 3 turbinas e potência instalada de 264 MW. Seu reservatório situa-se no rio Tietê, entre os municípios de Promissão e Ibitinga, próximo às corredeiras de Lages. Possui uma área de  $530 \text{ km}^2$ .



**Figura 25:** Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Promissão do dia 15/06/2000.

Do mesmo modo realizado para o caso da usina de Barra Bonita, a regressão linear dos pontos da Figura 25 resultou numa variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara de  $-0,1434\mu\text{molL}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Assim, calculando-se o valor de emissão de CO<sub>2</sub> pelo reservatório da usina Mário Lopes Leão da mesma forma descrita no item 5.3 deste trabalho, chega-se a um valor de  $-1328\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ , ou  $-703,8\text{TCO}_2\text{d}^{-1}$ .

A razão entre o valor de emissão de CO<sub>2</sub> com a potência da usina é de  $-2,66\text{TCO}_2\text{MW}^{-1}\text{d}^{-1}$ .

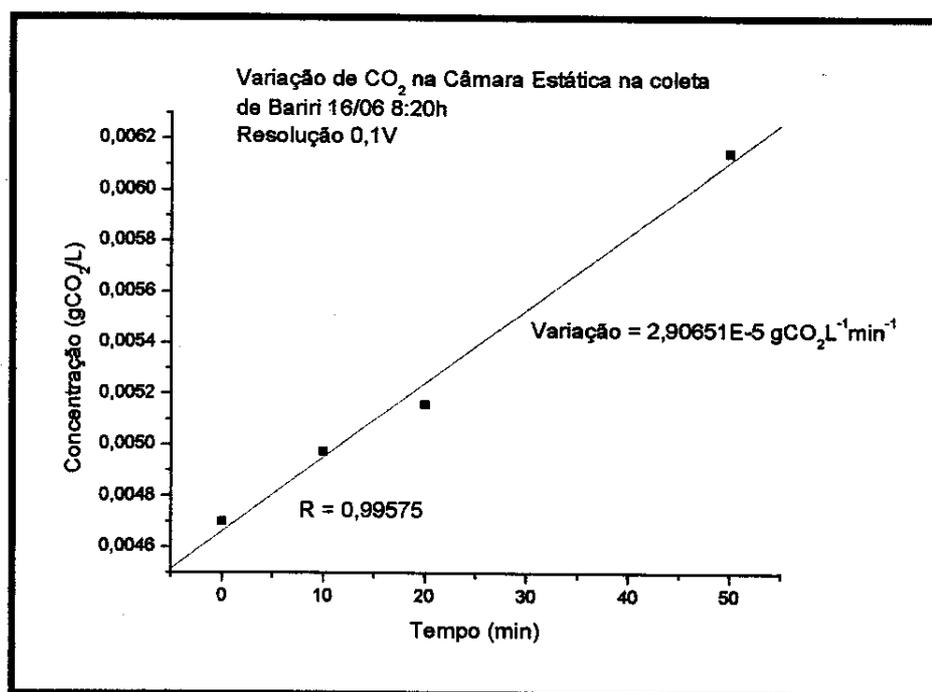


**Figura 26:** Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Promissão do dia 03/03/2001.

A média de variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara, obtida pela média dos coeficientes angulares das retas da Figura 26 é de  $-4,261 \cdot 10^{-6} \text{ gL}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . O valor de emissão de CO<sub>2</sub> pelo reservatório, nesta coleta do dia 03/03/2001, calculado pela fórmula descrita no item 5.3 deste trabalho, é de  $-896,8 \text{ mgm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , ou  $-450,3 \text{ TCO}_2 \text{ d}^{-1}$  e a razão entre o valor de emissão com a potência da usina é de  $-1,71 \text{ TCO}_2 \text{ MW}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

### **6.7.3- Usina de Bariri (Álvaro Souza Lima):**

A UHE de Bariri possui 3 turbinas com potência total de 143 MW. Seu reservatório foi concluído em 1969, situa-se entre as cidades de Bariri e Boracéia e possui 63 km<sup>2</sup> de área inundada.



**Figura 27:** Variação de CO<sub>2</sub> dentro da câmara estática na coleta da UHE de Bariri. Coleta do dia 16/06/2000.

O coeficiente angular da reta ajustada para os pontos da Figura 27 determina um valor de variação de  $\text{CO}_2$  dentro da câmara de  $0,6606 \mu\text{molL}^{-1}\text{min}^{-1}$ . O valor de emissão de  $\text{CO}_2$  para a usina Álvaro Souza Lima, calculado pela fórmula do item 5.3 deste trabalho, é, então, de  $6117 \text{ mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ , ou  $385,4 \text{ TCO}_2\text{d}^{-1}$ , e a razão entre a emissão de  $\text{CO}_2$  e a potência é de  $2,70 \text{ TCO}_2\text{MW}^{-1}\text{d}^{-1}$ .

No dia 02 de Março de 2001 foi realizada uma coleta diuturna na usina de Bariri, a fim de se avaliar a variação do fluxo de  $\text{CO}_2$  no reservatório ao longo do dia. Foram feitas quatro coletas, das 6:45 às 18:45 horas, em intervalos de 4 horas. Estes horários abrangeram as várias intensidades luminosas, do nascer ao pôr do sol.

As Figuras 28 e 29 mostram, respectivamente, os fluxos obtidos para cada período do dia e a variação de fluxo de  $\text{CO}_2$  ao longo do dia.

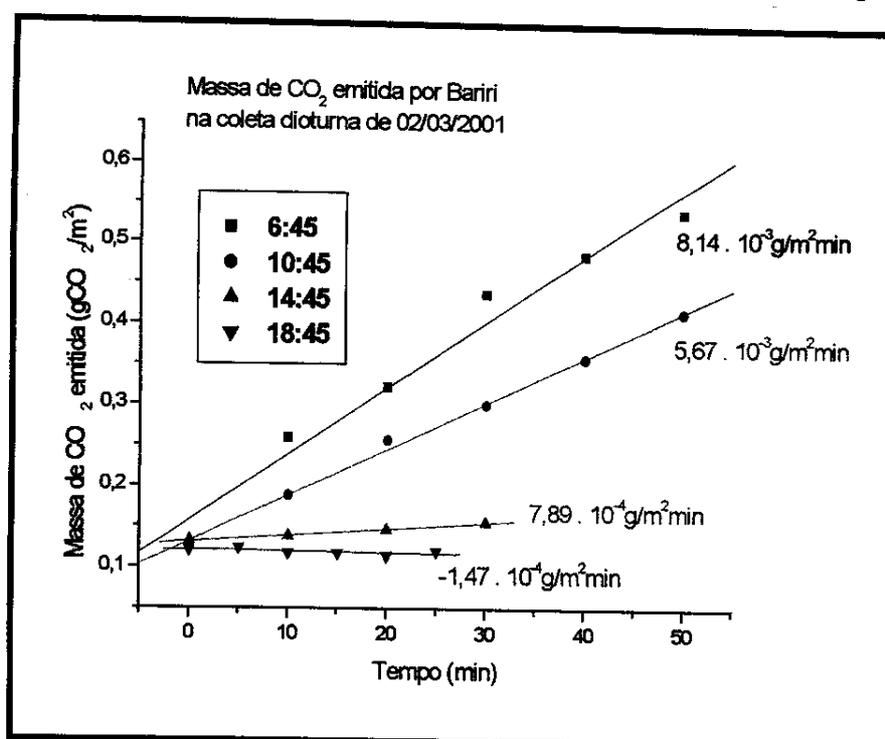


Figura 28: Fluxo de  $\text{CO}_2$  no reservatório de Bariri para cada período do dia. Coleta de 02/03/2001.

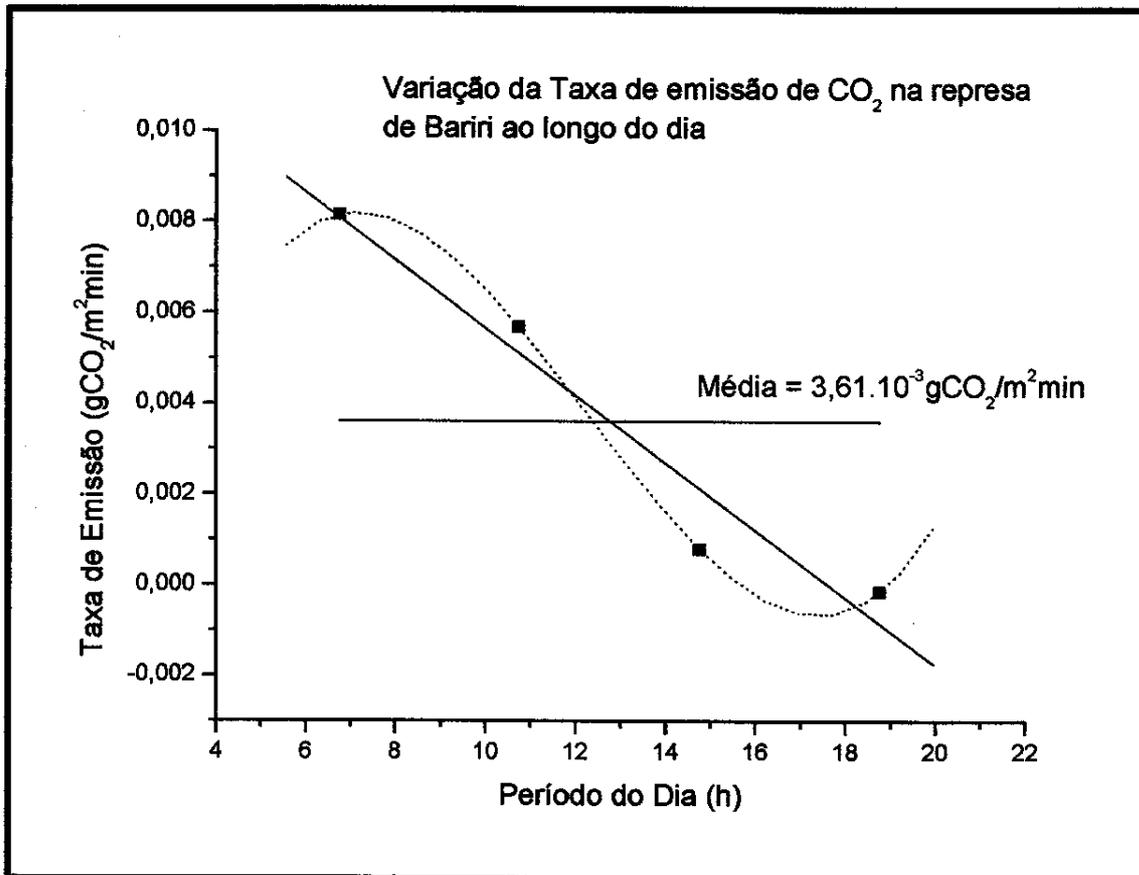


Figura 29: Variação do fluxo de CO<sub>2</sub> no reservatório de Bariri ao longo do dia. Coleta de 02/03/2001.

A emissão média diária de CO<sub>2</sub> pelo reservatório da usina Álvaro Souza Lima, obtida pela média dos valores de emissão das coletas de cada período do dia é de  $5198,4 \text{ mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ , ou  $327,5 \text{ TCO}_2\text{d}^{-1}$ . A razão entre o valor de emissão médio diário e a potência da usina é de  $2,29 \text{ TCO}_2\text{MW}^{-1}\text{d}^{-1}$ .

Observa-se que a variação do fluxo de CO<sub>2</sub>, pelo menos neste caso, acompanha a variação de incidência de luz solar no local ao longo do dia, o que está diretamente relacionado à atividade fotossintética no corpo aquático que, por sua vez, está relacionado à absorção ou emissão de CO<sub>2</sub>.

A atividade fotosintética do corpo aquático, um dos fatores que alteram significativamente o valor do fluxo de CO<sub>2</sub> na superfície, está diretamente relacionada com o nível de eutrofização do corpo. No caso do reservatório da usina Álvaro Souza Lima, o grau de eutrofização é relativamente alto por influência de grande parte da carga de poluentes orgânicos que o rio Tietê recebe da região metropolitana de São Paulo.

Para se observar melhor esta influência do nível de eutrofização no fluxo de CO<sub>2</sub>, foi realizada uma coleta diuturna na represa do Lobo, no município de Itirapina-SP.

#### **6.7.4- Represa do Lobo:**

A Represa do Lobo, ou Represa do Brôa, foi criada em 1936 a partir do represamento do rio Itaqueri para a geração de energia elétrica para as cidades de Itirapina e Brotas. Possui uma área de 6,8 km<sup>2</sup> e 3 metros de profundidade média. Atualmente, a região às margens da represa se tornou área de proteção ambiental, se tornando um importante centro de lazer e de pesquisa para a população local.

O tempo médio de residência da água neste reservatório é de 20 dias, a quantidade de nutrientes na água não ultrapassa os 3µgL<sup>-1</sup> para o nitrogênio e 16µgL<sup>-1</sup> para o fósforo, há também a presença de metais pesados, porém em quantidades pouco significantes (ILEC, 2001). Todos estes fatores são importantes inibidores para a eutrofização da Represa do Lobo, que de fato não apresenta nenhuma eutrofização há mais de 10 anos. As Figura 31 e 32 mostram o comportamento do fluxo de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera e a variação diuturna do fluxo, respectivamente.

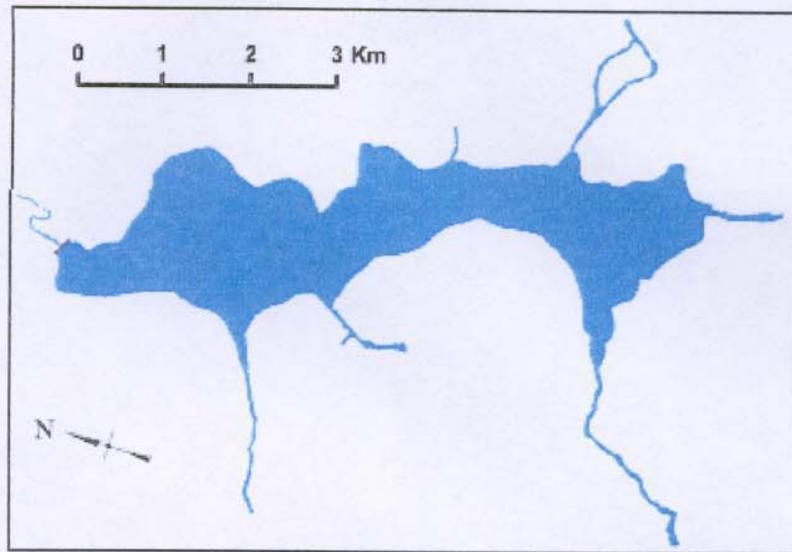


Figura 30: Mapa da represa do Lobo. Fonte: CHREA.

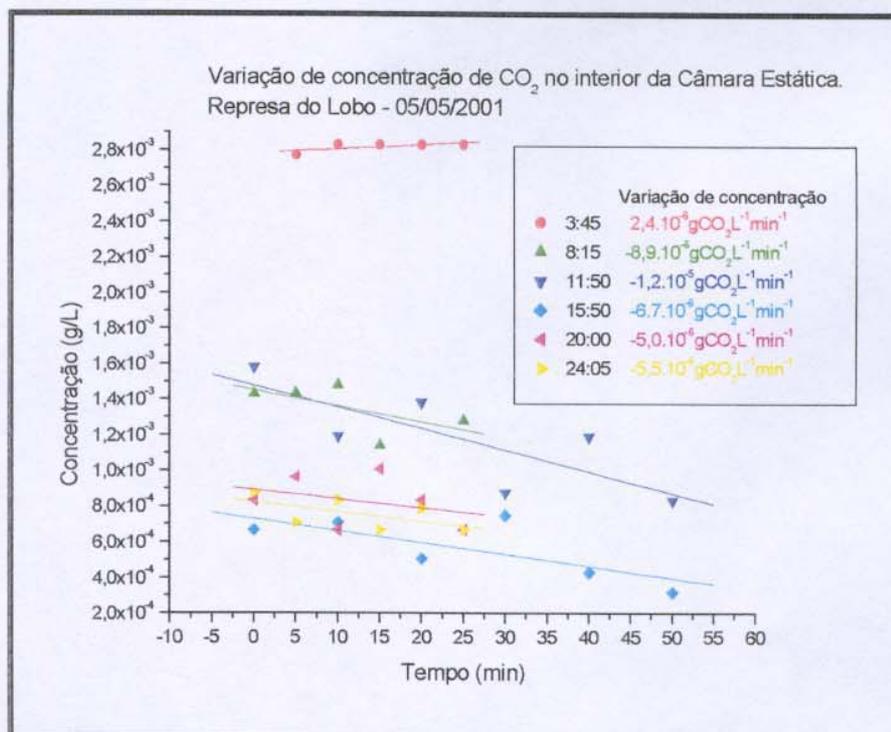
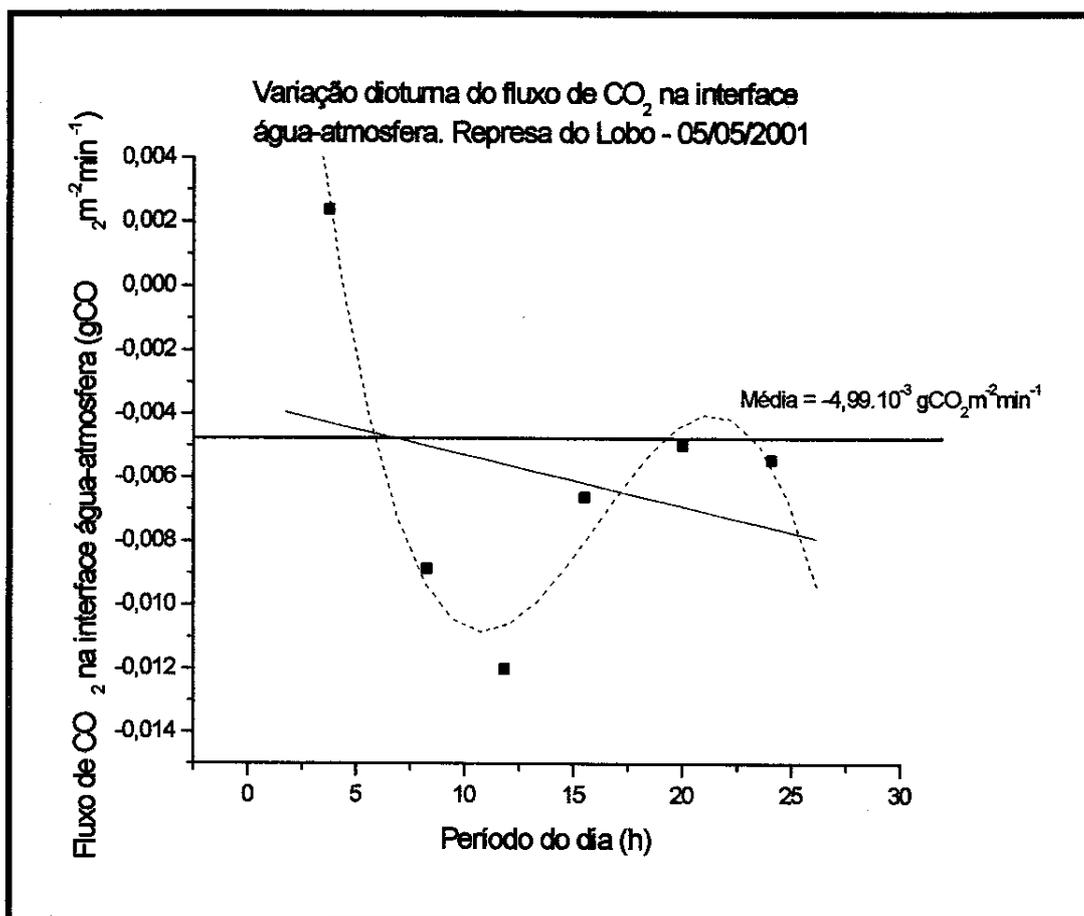


Figura 31: Variação de concentração de  $\text{CO}_2$  no interior da Câmara Estática para cada horário de coleta na Represa do Lobo.



**Figura 32:** Variação do fluxo de  $\text{CO}_2$  na interface água-atmosfera ao longo de um dia na Represa do Lobo

Comparando-se os resultados obtidos na Represa do Lobo com os obtidos no reservatório da usina Álvaro Souza Lima (Figuras 28 e 29), nota-se, apesar da diferença entre os fluxos médios, a similaridade entre os comportamentos dos dois casos. Para o reservatório da usina Álvaro Souza Lima, houve uma variação de  $9 \times 10^{-3} \text{ gCO}_2/\text{m}^2\text{d}$  entre o maior e o menor valor de fluxo, enquanto que na represa do Lobo houve uma variação, em módulo, de  $14 \times 10^{-3} \text{ gCO}_2/\text{m}^2\text{d}$ . Mesmo assim, existe uma variação de fluxo ao longo do dia na represa do Lobo, mas cujo comportamento aparentemente não acompanha a variação de insolação na

superfície do corpo aquático, como é o caso do reservatório de Bariri, levando-se a concluir que o nível de eutrofização do corpo d'água não é o único fator que determina o comportamento do corpo aquático em relação ao fluxo de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera.

### **6.8 – Valores de emissão de CO<sub>2</sub> nas usinas termoeletricas:**

A Tabela 10 mostra os valores de emissão de CO<sub>2</sub>, em toneladas de CO<sub>2</sub> por megawatt por dia, das usinas listadas no item 3.12 deste trabalho, calculadas pelos dois métodos descritos no mesmo item – pela eficiência e pelo consumo de cada usina, e os valores de emissão das hidroelétricas estudadas, obtidos pelo método da câmara estática:

**Tabela 10:** Comparação dos valores de emissão de CO<sub>2</sub> das UTE (calculadas pelos dois métodos citados) com as das UHE estudadas (obtidas com a câmara estática):

<b>NOME DA USINA (Termoeletricas)</b>	<b>POTÊNCIA (MW)</b>	<b>EMIÇÃO DE CO<sub>2</sub> (Método da eficiência) Rosa et alii (1996), (TCO<sub>2</sub>/MWd)</b>	<b>EMIÇÃO DE CO<sub>2</sub> (Método do consumo) (TCO<sub>2</sub>/MWd)</b>
Carioba	750	10,72	8,9
CCBS	180	8,68	7,25
CTPP	616	9,43	7,86
Rhodia Sto. André	100	8,93	7,45
UTE Cachoeira Paulista	180	8,68	7,25
Indaiatuba	180	8,68	7,25
Santa Branca	1067	8,99	7,51
Araraquara	500	8,93	7,45
Alto Tietê	88	8,87	7,41
Capuava	230	8,73	7,29

Taquaruçu	350	8,93	7,45
Bariri	700	8,93	7,45
Paulínea II	550	8,93	7,45
ABC	500	8,93	7,45
Valparaíso	220	9,13	7,62
Rhodia Paulínea	152	8,81	7,35
<b>(Hidroelétricas)</b>	<b>POTÊNCIA (MW)</b>	<b>EMIÇÃO MÉDIA DE CO<sub>2</sub> (TCO<sub>2</sub>/MWd)</b>	
Barra Bonita	141	10,96	
Mário Lopes Leão	264	-2,19	
Álvaro Souza Lima	143	2,50	

## **7- CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS:**

- 1- Foi desenvolvido um sistema de análise de CO<sub>2</sub> em matrizes aquosas e gasosas tendo por base o sistema de Análise por Injeção em Fluxo com detecção condutométrica. O sistema se mostrou prático, robusto e econômico para análises *in situ* de CO<sub>2</sub>
- 2- Foi construída e testada uma câmara estática de 19 litros, verificada sua eficiência na obtenção dos valores de fluxos de CO<sub>2</sub> na interface água-atmosfera e comprovado que não há alterações destes valores quando se usa câmaras de volumes diferentes.
- 3- Foi criada uma rotina de coleta e análises em campo de CO<sub>2</sub>.
- 4- Foram feitas coletas nas usinas hidroelétricas de Barra Bonita, Álvaro Souza Lima e Mário Lopes Leão utilizando-se a câmara estática, a fim de se avaliar as emissões por parte destas. Verificou-se que existe uma variação diuturna na intensidade do fluxo de CO<sub>2</sub> na interface água-

atmosfera, e que esta variação não depende somente do nível de eutrofização do corpo aquático.

- 5- Foram comparadas as emissões destas usinas com as emissões de CO<sub>2</sub> de usinas termoelétricas calculadas a partir dos dados de seus projetos de implementação. Concluiu-se que, com exceção da usina de Barra Bonita, todas as outras UHE obtiveram mérito quanto às emissões, isto é, emitiam menos CO<sub>2</sub> que as UTE estudadas.

Pelos resultados apresentados neste trabalho conclui-se que, de fato, existem emissões gasosas provenientes da geração de energia hidroelétrica, contrariando os conceitos de “energia limpa” dos anos 70. Porém, quando se compara estas emissões com as provenientes da tecnologia termoelétrica, a performance da primeira é sempre superior, excetuando-se o caso da usina de Barra Bonita.

O caso de Barra Bonita pode ser considerado um caso à parte, como um exemplo de construção mal planejada. Quando se compara a relação potência/área alagada (W/m<sup>2</sup>) das três usinas estudadas, Barra Bonita é a que também têm a pior performance.

O fluxo invasivo (atmosfera → água) observado no reservatório da usina Mário Lopes Leão pode ser explicado pelo alto valor do pH que, nas duas campanhas realizadas, era de aproximadamente igual a 8. Neste valor de pH, os equilíbrios descritos no item 3.9 deste trabalho são deslocados para a formação de bicarbonato; desta forma, a água passa a ser um sumidouro do CO<sub>2</sub> atmosférico. Obviamente a atividade fotossintética na coluna d'água também não deve ser descartada. Neste reservatório existe um porto de atracação para embarcações que se utilizam da hidrovia Tietê-Paraná para o transporte fluvial de cargas.

Durante as coletas, observava-se que, a cada parada de embarcação, as águas das proximidades apresentavam grande quantidade de resíduos, principalmente farelo de soja. Este tipo de atividade humana no reservatório confere um alto grau de eutrofização da coluna d'água, devido ao grande aporte de nutrientes. A alta atividade fotossintética, consequência desta eutrofização, pode ser a explicação para o valor de pH encontrado, uma vez que este fenômeno absorve  $\text{CO}_2$  do ambiente, no caso a água, diminuindo a concentração de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , desta forma elevando o pH da água..

Vale ressaltar que todos os estudos realizados neste trabalho focalizaram somente as emissões de  $\text{CO}_2$ . Mas, para o estudo de emissões gasosas de hidroelétricas, deve ser investigado também os fluxos de metano e outros gases causadores do efeito estufa que são provenientes somente das usinas hidroelétricas. São gases formados pela degradação anaeróbica da matéria orgânica que ocorre na zona anóxida do corpo d'água e, embora presentes em quantidades bem menores que o  $\text{CO}_2$  na atmosfera, possuem um potencial de aquecimento global (GWP) muito maior.

Como citado no item 6.7.4 deste trabalho, concluiu-se que o nível de eutrofização do corpo aquático não pode ser considerado como o único fator responsável pela variação diuturna do fluxo de  $\text{CO}_2$  na interface água-atmosfera. É necessário, então, um estudo limnológico mais aprofundado a respeito da dinâmica do  $\text{CO}_2$ , e de outros gases causadores do efeito estufa, tanto na interface quanto na coluna d'água, que resulte num modelo para estimativas de fluxos médios para futuras instalações.

Quanto à não concordância dos resultados relativos à câmara estática e a modelagem matemática, citada no item 6.4, foi dito que, uma vez comprovada experimentalmente a eficiência da câmara, foram realizadas as coletas de campo, e o modelo matemático foi posto de lado. Com as conclusões tiradas após as coletas, fica claro que o fluxo de  $\text{CO}_2$  na interface água-atmosfera depende de uma série de outros dados limnológicos, intrínsecos para cada reservatório, e não somente das concentrações absolutas de  $\text{CO}_2$  na água, no ar e da velocidade do vento. É necessário então, um ajuste ou a inclusão de novos termos, na modelagem matemática dos fluxos, de modo que se possa aplicá-la, sem restrições, a qualquer corpo aquático, seja um lago natural, um pântano ou um reservatório de usina hidroelétrica.

## **9- PERSPECTIVAS FUTURAS:**

- 1- Apesar de ter-se comprovado que o método da câmara estática realmente é eficiente para se prever a emissão de gases pelos reservatórios, os resultados obtidos por este não concordam com os resultados obtidos pelo modelo matemático. Então, é necessário um estudo aprofundado em cima de todas as teorias envolvidas neste modelo. Para tanto, a câmara estática se tornou uma eficiente ferramenta para a obtenção de vários dados pertinentes para tal estudo.
- 2- Desenvolver metodologias de coleta e análise de outros gases de importante contribuição para o efeito estufa, como  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , pois estes também são gerados na coluna d'água do reservatório.
- 3- Desenvolver uma modelagem teórica, abrangendo dados biogeoquímicos e limnológicos, para os fluxos de gases na interface água-atmosfera aplicáveis em qualquer sistema, natural ou artificial.

## **10- BIBLIOGRAFIA:**

- 1- Almeida, F.V., "Determinação do Fluxo de Dióxido de Carbono na Interface Águas Naturais-Atmosfera utilizando um equipamento portátil FIA/Conducométrico", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1998.
- 2- BEN – "Balanço Energético Nacional", Ministério das Minas e Energia, 2000.
- 3- Bruce, L., "A Comparison of Emissions from Hydropower vs. Coal-Fired Power Generation in the Amazon" – *in* Tropical Forestry Response Options to Global Climate Change – Conference Proceedings – São Paulo, January 1990.
- 4- Butler, E.C.V. e Mackey, D.J., "Continuous Shipboard Measurement of the pH of Surface Seawaters, and Derivation of the Corresponding Record of  $p_{\text{CO}_2}$ ", *Sci. Total Environ.*, 112: 165-175, 1992.
- 5- Canela, M.C.; Jardim, W.F. e Rohwedder, J.J.R., "Automatic determination of mercury in samples of environmental interest", *J. Autom. Chem.*, 18(6): 193-198, 1996.
- 6- Carignan, R. e Lean, D.R.S., "Regeneration of Dissolved Substances in a Seasonally Anoxic Lake: The Relative Importance of Processes Occurring in the Water Column and in the Sediments", *Limnol. Oceanogr.*, 36: 683-707, 1991.
- 7- Cicerone, R.J. e Oremland, R.S. "Biogeochemical Aspects of Atmospheric Methane", *Global Biogeochem. Cycles*, 2: 299-327, 1988.
- 8- D.O.U. – Portaria nº 43 do Ministério das Minas e Energia de 25 de fevereiro de 2000, publicada no Diário Oficial da União, seção I-E, do dia 28 de fevereiro de 2000.

- 9- Doka, G.; Frischknecht, R.; Hofstetter, P.; Knoepfel, I.; Suter, P.; Walder, E. e Dones, R., "Eco-Inventory For Energy-Systems - Example Regenerative Energy-Systems", *Brennstoff-Warme-Kraft*, 47(10): 426-431, 1995.
- 10- Dubeau, D.; Bourbonniere, M.; Chamberland, A., "Hydroelectricity, a tool for Sustainable Development and Reducing Atmospheric Emissions.", *World Energy Council 16<sup>th</sup> Congress*, paper 4.14, 1996.
- 11- Duchemin, E.M.; Canuel, R. e Chamberland, A., "Production of a Greenhouse Gases CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by Hydroelectric Reservoirs of the Boreal Region.", *Global Biogeochem. Cycles*, 9: 529-540, 1995.
- 12- Eletrobrás, "Plano 2015 - Plano Nacional de Energia Elétrica 1993 – 2015", Volume I – Relatório executivo, Eletrobrás, 1995
- 13- Emerson, S., "Chemically Enhanced CO<sub>2</sub> Gas Exchange in a Eutrophic Lake: A General Model.", *Limnol. And Oceanogr.*, 20: 743-753, 1975.
- 14- Faria, L.C. e Pasquini, C., "Flow-Injection Determination of Inorganic Forms of Nitrogen by Gas Diffusion and Conductimetry", *Anal. Chim. Acta*, 245: 183-190, 1991.
- 15- Fowler, D. e Duyzer, J.M., "Micrometeorological Techniques for the measurements of Trace Gas Exchange" em *Exchange of Trace Gases Between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*. M.O.Andreae & D.S.Schimel eds., Wiley and Sons Ltd, 189-207, 1989.
- 16- Frankignoulle, M., "Field Measurements of Air-Sea CO<sub>2</sub> exchange.", *Limnol. Oceanogr.*, 33(3): 313-322, 1988.
- 17- GasNet Home Page – [www.gasnet.com.br](http://www.gasnet.com.br)

- 18- Gagnon, L. e Chamberland, A., "Emissions from Hydroelectric Reservoirs and Comparison of Hydroelectricity, Natural Gas and Oil" AMBIO, 22: 568-569, 1993.
- 19- Gosink, T.A., "Air-Water Gas Exchange. An Empirical approach.", The Science of the Total Environment, 112: 221-231, 1992.
- 20- Goyet, C. e Snover, A.K., "High-Accuracy Measurements of Total Dissolved Inorganic Carbon in The Ocean: Comparison of Alternate Detection Methods" Marine Chemistry, 44: 235-242, 1993.
- 21- Guimarães, J.R., "Determinação e Especificação de Carbono Inorgânico em Águas Naturais e Atmosfera por Análise em Fluxo", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- 22- Harris, R.C., "Preliminary Estimate of the Contribution of Ontario Hydro's Hydroelectric Developments to Atmospheric Methane Loading, Ontario-Hydro (Canadá)", tech. memo, TM91/2, 1991.
- 23- Hellsten, S.K.; Martikainen, P.; Väisänen, T.S.; Niskanen, A.; Huttunen, J.; Heiskanen, M. e Nenonen, O., "Measured Greenhouse Gas emissions from Two Hydropower Reservoirs in Northern Finland", IAEA (Advisory Group Meeting on Assesment of Greenhouse Gas emissions from the Full Energy Chain for Hydropower, Nuclear Power and other Energy Sources. Hydro-Québec Headquarters, Montreal-Canadá), 1996.
- 24- Hope, D.; Kratz, T.K.; Riera, J.L., "Relationship Between  $p_{CO_2}$  and Dissolved Organic Carbon in Northern Wisconsin Lakes.", J. Environ. Qual., 25: 1442-1445, 1996.
- 25- ILEC – International Lake Environment Committe Database – UNEP, 2001 – [www.ilec.or.jp](http://www.ilec.or.jp)

- 26- IPCC, "Climate Change 1992 – The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment" edited by J.T Houghton ; B.A.Callander; S.K. Varney, Cambridge University Press, 1992.
- 27- IPCC, "Climate Change 1995 – the Science of Climate Change" edited by J.T Houghton ; B.A.Callander; S.K. Varney, Cambridge University Press, 1995
- 28- IPCC, "Revised IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories" edited by J.T Houghton ; B.A.Callander; S.K. Varney, Cambridge University Press, 1996.
- 29- Itaipú Binacional Home Page – [www.itaipu.gov.br](http://www.itaipu.gov.br)
- 30- Jähne, B.; Münnich, K.O.; Bössinger, R.; Dutzi, A.; Huber, W. e Libner, P., "On the Parameters Influencing Air-Water Gas Exchange", *Journal of Geophysical Research*, 2(C2): 1937-1949, 1987.
- 31- Jardim, W.F.; Guimarães, J.R. e Allen, H.E., "Flow Injection conductimetry of Dissolved Inorganic Carbon", *Ciência e Cultura*, 43(6): 454-465, 1991.
- 32- Lenzen, M., "Greenhouse Gas Analysis of Solar-Thermal Electricity Generation", *Solar Energy*, 65(6): 353-368, 1999.
- 33- Liss, P.S.; Balls, P.W.; Martinelli, F.N. e Coanic, M., "The effect in the evaporation and condensation on gas transfer across the air-water interface", *Oceanologica Acta*, 4, 129-138, 1981.
- 34- Liss, P.S. e Slater, P.G., "Flux of Gases Across the Air-Sea Interface", *Nature*, 247: 181-184, 1974.
- 35- OECD, "Estimation of Greenhouse Gas Emission and Sinks" – Organization for Economic Cooperation and Development Expert Meeting, Background Report, 1991. [www.oecd.org](http://www.oecd.org)

- 36- Oechel, W.C.; Cowles, S.; Grulke, N.; Hastings, S.J.; Lawrence, B.; Prudhomme, T.; Riechers, G.; Strin, B.; Tissue, D. e Vourlitis, G., "Transient Nature of CO<sub>2</sub> Fertilization in Artic Tundra", *Nature*, 371: 500-507, 1994.
- 37- Pasquini, C. e Faria, L.C., "Flow-Injection determination of ammonia in Kjeldahl digests by gas diffusion and conductometry", *Limnol. Oceanogr.*, 8: 487-488, 1987.
- 38- Rosa, L.P. and Ribeiro, S.K., "Implication of the Greenhouse Effect on Energy Planning: the Brazilian Case", Genebra, Suíça, 1990.
- 39- Rosa, L.P.; Sikar, B.M.; Santos, M.A.; Sikar, E.M., "Emissão de Gases do Efeito Estufa Derivados de Reservatórios Hidrelétricos", Comunicação Nacional, Convenção sobre Mudança do Clima, Ministério da Ciência e Tecnologia, 1996.
- 40- Rosa, L.P. e Schaeffer, R., "Greenhouse Gas Emmissions from Hydroelectric Reservoirs.", *AMBIO*, 23: 164-165, 1994.
- 41- Rosa, L.P.; Schaeffer, R.; Santos, M.A., "Emissões de Metano e Dióxido de Carbono de Hidroelétricas Comparadas às Termoelétricas Equivalentes", in Diagnóstico Ambiental e Energético das Hidroelétricas na Amazônia, vol 1, cadernos de Energia – março de 1996 – edição especial, ENERGE, Rio de Janeiro, 1996.
- 42- Rudd, J.W.M.; Harris, R.; Kelly, C.A. e Hecky, R.E., "Are Hydroelectric Reservoirs Significant Sources of Greenhouse Gases?" *AMBIO*, 22(4): 246-248, 1993.
- 43- Rudd, J.W.M. e Taylor, C.D., "Methane Cycling in the Aquatic Environment", *Advances Aquat. Microbiol.*, 2: 77-150, 1980.

- 44- dos Santos, M.A., "Inventário de Emissões de Gases de Efeito Estufa derivados de Hidrelétricas", tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, 2000.
- 45- Sellers, P.; Hesslein, R.H. e Kelly C.A., "Continuous Measurements of CO<sub>2</sub> for Estimation of Air-Water Fluxes in Lakes: An in Situ Technique" *Limnol. And. Oceanogr.*, 40:575-581, 1995.
- 46- Simpson, I.J.; Thurtell, G.E.; Kidd, M.; Lin, M.; Demetriades, S.T.H.; Flitcroft, J.D.; Kanemasu, E.T.; Nie, D.; Bronson, K.F. e Neue, H.U., "Tunable Diode Laser Measurements of Methane Fluxes from a Irrigated Rice Paddy Field in the Phillipines", *J. Geophys. Res.*, 100: 7283-7290, 1995.
- 47- Souza, W.L., "Impactos Ambientais de Hidrelétricas: uma Análise Comparativa de duas abordagens", dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, 2000.
- 48- Stumm, W. e Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience Publication (3<sup>o</sup> edição), EUA, 1996.
- 49- Suenson, B.S. e Ericson, S.O., "Does Hydroelectric Power Increase Global Warming?" *AMBIO*, 22:569-570, 1993.
- 50- UNEP, "Climate Change – Information Unit for Conventions", United Nations Environment Programme, 1997.
- 51- Van der Vate, J.F., "Hydropower: Potencial Sources of Greenhouse Gases.", IAEA (Advisory Group Meeting on Assesment of Greenhouse Gas emissions from the Full Energy Chain for Hydropower, Nuclear Power and other Energy Sources. Hydro-Québec Headquarters, Montreal-Canadá), 1996.

- 52- Wuebbles, D.J.; Grant, K.E.; Connel, P.S. e Penner, J.E., "The Role of Atmospheric Chemistry in Climate Change." *Air & Waste Management Association*, 39(1): 22-28, 1989.
- 53- Wahlen, M., "The Global Methane Cycle" *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22: 407-426, 1993.
- 54- Wahlen, M.; Tanaka, N.; Henry, R.; Deck, B.; Deck, B.; Zeglen, J.; Vogel, J.S.; Southon, J.; Shemesh, A.; Fairbanks, R. e Broecker, W., "Carbon-14 in Methane Sources and in Atmospheric Methane Sources and in Atmospheric Methane: The contribution from Fossil Carbon." *Science*, 245: 286-290, 1989.
- 55- Yavitt, J.B.; Angel, L.I.; Faley, T.L.; Cirno, C.P. e Driscoll, C.T., "Methane Fluxes Concentrations and Production in Two Adirondack Beaver Impoundments.", *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1057-1066, 1992.
- 56- Wanninkhof, R.; Ledwell, J.; Crusius, J., "Gas Transfer Velocities in Lakes Measurements with Sulfur Hexafluoride" em *Air-Water Mass Transfer* S.C.Wielhems & J.S. Gulliver eds. *Am. Soc. Civil Eng.*, 413-431, 1990.
- 57- Wanninkhof, R. and Knox, M., "Chemical Enhancement of CO<sub>2</sub> Exchange in Natural Waters", *Limnol. Oceanogr.*, 41(4): 689-697, 1996.