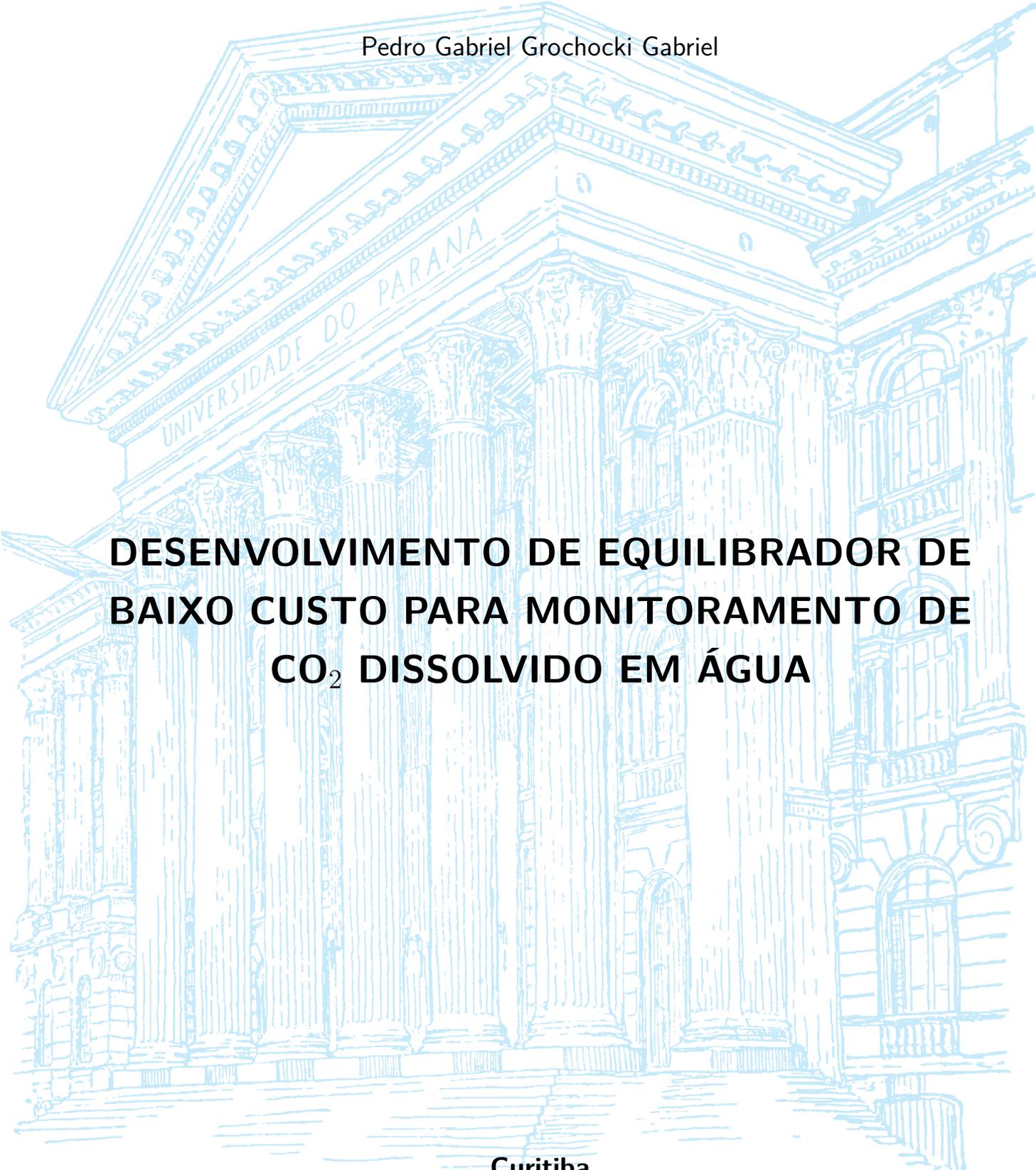


Universidade Federal do Paraná

Pedro Gabriel Grochocki Gabriel



**DESENVOLVIMENTO DE EQUILBRADOR DE  
BAIXO CUSTO PARA MONITORAMENTO DE  
CO<sub>2</sub> DISSOLVIDO EM ÁGUA**

Curitiba

2021

Pedro Gabriel Grochocki Gabriel

**DESENVOLVIMENTO DE EQUILBRADOR DE BAIXO  
CUSTO PARA MONITORAMENTO DE CO<sub>2</sub>  
DISSOLVIDO EM ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná, como exigência parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Michael Mannich

**Curitiba  
2021**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

## TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

Pedro Gabriel Grochocki Gabriel

Desenvolvimento de equilibrador de baixo custo para monitoramento de CO<sub>2</sub> dissolvido em água

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 7,8, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** MICHAEL MANNICH  
Data: 16/12/2021 13:47:48-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Orientador(a): \_\_\_\_\_  
Michael Mannich  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Co-orientador(a): \_\_\_\_\_  
Prof. Emilio G. F. Mercuri  
Dpto. de Engenharia Ambiental  
Universidade Federal do Paraná  
Matrícula: 203974  
Emilio Graciliano Ferreira Mercuri  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 1: \_\_\_\_\_  
Tobias Bleninger  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 2: \_\_\_\_\_  
Fernando Augusto Silveira Armani  
Centro de Estudos do Mar / UFPR (Pontal)

Curitiba, 16 de dezembro de 2021

# Agradecimentos

Aos meus pais, sem o apoio e incentivo deles eu não teria chegado até aqui.

Ao meu orientador, professor Michael Mannich, pela oportunidade, confiança e parceria ao longo dos anos.

Aos professores Fernando Armani, Tobias Bleninger e Emílio Mercuri, que aceitaram o convite de compor a minha banca, dedicando tempo e atenção, além de também enviarem suas contribuições para o trabalho.

À professora Regina Kishi cujo trabalho de monitoramento de rios urbanos foi fonte de inspiração para dar início a esse trabalho.

Aos meus amigos, que estiveram sempre presentes. Em especial a Larissa Fernandes e Luciana Leite pelas constantes leituras dos textos aqui presentes.

E finalmente, aos meus bichos de estimação que alegam a minha casa, aos meus cães (Laika e Kaila), gatos (Tobias e Dalila) e canário (Marvin) que me fizeram companhia durante o TCC inteiro.

*"O mundo está cheio de perguntas para aqueles que têm olhos para vê-las."  
(Ken Thompson)*

# Resumo

Este documento discorre sobre o desenvolvimento de um equilibrador marble, utilizando de sensores de temperatura e gás carbônico de baixo custo, cujo objetivo é de realizar o monitoramento desses parâmetros em água com alta frequência temporal e espacial. Os sensores utilizados foram o K30 para medição da concentração de CO<sub>2</sub> e DS18D20 para temperatura da água. O sistema foi montado utilizando a plataforma raspberry como controlador bem como de componentes eletrônicos. Os resultados indicaram o bom funcionamento do conjunto e sugerem que a estratégia adotada pode servir como guia para estudos similares no Brasil, já que muitas vezes os custos desse tipo de monitoramento são impeditivos.

**Palavras-chave:** Equilibrador, gases do efeito estufa em reservatórios, baixo custo.

# Sumário

	<b>Lista de tabelas</b> . . . . .	<b>7</b>
	<b>Lista de ilustrações</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> . . . . .	<b>4</b>
2.1	<b>EFEITO ESTUFA</b> . . . . .	<b>4</b>
2.2	<b>O MECANISMO DO EFEITO ESTUFA</b> . . . . .	<b>4</b>
2.3	<b>OS PRINCIPAIS GASES INDUTORES DO EFEITO ESTUFA</b> . . . . .	<b>5</b>
2.4	<b>CICLO DO CARBONO</b> . . . . .	<b>5</b>
2.5	<b>GASES DO EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS</b> . . . . .	<b>6</b>
2.6	<b>EMISSIONES DE GASES DO EFEITO ESTUFA EM RIOS</b> . . . . .	<b>6</b>
2.7	<b>MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÕES E FLUXOS DE GASES</b> . . . . .	<b>7</b>
2.8	<b>EQUILIBRADOR COMERCIAL</b> . . . . .	<b>11</b>
2.8.1	<b>FUNCIONAMENTO DO EQUILIBRADOR SPRAY COMERCIAL</b> . . . . .	<b>11</b>
2.9	<b>CONSUMO ELÉTRICO</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> . . . . .	<b>14</b>
3.1	<b>DESENVOLVIMENTO DO EQUILIBRADOR MARBLE</b> . . . . .	<b>14</b>
3.1.1	<b>INFLUÊNCIA DA VAZÃO NO TEMPO DE EQUILÍBRIO</b> . . . . .	<b>14</b>
3.1.2	<b>DIMENSIONAMENTO DO EQUILIBRADOR</b> . . . . .	<b>14</b>
3.1.3	<b>Construção do equilibrador</b> . . . . .	<b>15</b>
3.1.4	<b>Teste de vazão</b> . . . . .	<b>20</b>
3.2	<b>MONTAGEM DOS COMPONENTES ELETRÔNICOS</b> . . . . .	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>23</b>
4.1	<b>MONTAGEM DO SISTEMA DE BOMBEAMENTO DE AR E A INFLUÊNCIA NAS MEDIÇÕES</b> . . . . .	<b>23</b>
4.2	<b>TEMPO DE RESPOSTA DO EQUILÍBRIO EM AMBIENTE SATURADO E INSATURADO</b> . . . . .	<b>25</b>
4.3	<b>VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE CO<sub>2</sub> COM DIFERENTES TEMPERATURAS</b> . . . . .	<b>27</b>
4.4	<b>CUSTOS ENVOLVIDOS E COMPARAÇÃO COM EQUILIBRADOR COMERCIAL</b> . . . . .	<b>28</b>
4.4.1	<b>SENSORES USADOS NO EQUILIBRADOR COMERCIAL E NO EQUILIBRADOR EM DESENVOLVIMENTO</b> . . . . .	<b>29</b>

4.5	CONSUMO ENERGÉTICO EQUILIBRADOR MARBLE . . . . .	30
5	CONCLUSÃO . . . . .	32
	REFERÊNCIAS . . . . .	33
	<b>ANEXOS</b>	<b>38</b>
	<b>ANEXO A – CÓDIGOS USADOS . . . . .</b>	<b>39</b>
A.1	<b>Programa Controle RTC, DHT, K30 e Relê . . . . .</b>	<b>39</b>
A.2	<b>Programa para gerar gráficos . . . . .</b>	<b>45</b>
A.2.1	Efeitos da bomba nas medições . . . . .	45
A.2.2	Tempo de Equilíbrio em Ambiente Saturado e Insaturado . . . . .	48
A.2.3	Comparativo entre Lei de Henry e medições . . . . .	52
A.3	<b>Programa para enviar dados para planilha . . . . .</b>	<b>56</b>
A.4	<b>Programa para enviar dados por email . . . . .</b>	<b>60</b>
A.5	<b>Programa para baixar os dados que foram enviados por email . . . . .</b>	<b>63</b>

# Lista de tabelas

Tabela 1	–	Resumo da busca na literatura de referências para a montagem do equilibrador <i>marble</i> , sendo apresentados o ambiente do uso, as dimensões, e o tempo para se atingir o equilíbrio. . . . .	15
Tabela 2	–	Resposta de um detector NDIR K-30 em relação a ação da bomba. Existe uma variação considerável entre a medição com o equipamento exposto a atmosfera e a ação do sistema de bombeamento com o adaptador. . .	25
Tabela 3	–	Tempo para o equilibrador atingir o $t_{90}$ nas medições em diferentes temperaturas e horários de medição ao longo de um dia. . . . .	26
Tabela 4	–	Custos envolvidos na construção do equilibrador <i>marble</i> em comparação com o custo de equilibrador comercial. . . . .	29
Tabela 5	–	Comparativo entre os sensores usados no desenvolvimento e o comercial.	30
Tabela 6	–	Consumo energético por componente e o total para o funcionamento diário do equilibrador. . . . .	31

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Balanço energético anual médio na Terra (Kiehl e Trenberth, 1997). . . . .	4
Figura 2 – Esquema da câmara flutuante com coleta do gás sendo realizada : A) por seringa para medição por cromatografia, B) sistema de bombeamento com passagem em sensor. . . . .	8
Figura 3 – Análise headspace com agitação manual. O primeiro frasco contem a amostra a ser equilibrada, após uma agitação tem-se o segundo frasco com a atmosfera interna em equilíbrio com a água. . . . .	9
Figura 4 – Esquema do funcionamento de um equilibrador <i>spray</i> (Adaptado de Yoon, 2016), e água entra pela parte superior e passa por um borrifador que permite criar minúsculas gotículas, tais gotículas possuem uma grande área superficial para facilitar as trocas gasosas. . . . .	10
Figura 5 – Esquema do funcionamento de um equilibrador <i>marble</i> , consistindo de um sistema de bombeamento de água para a câmara, sistema para a secagem do ar coletado, passagem pelo sensor de medição da espécie química e bombeamento do ar. . . . .	10
Figura 6 – Equilibrador <i>Spray</i> *. . . . .	11
Figura 7 – Equilibrador <i>Spray</i> Completo*. . . . .	12
Figura 8 – Efeito da vazão no tempo de resposta do equilibrador para CO <sub>2</sub> em um equilibrador <i>marble</i> . (Adaptado de Jackie, 2016) . . . . .	14
Figura 9 – Esquema dos componentes do equilibrador <i>marble</i> , as setas indicam o sentido dos fluxos, sendo as pretas para o fluxo de água e as cinzas para o fluxo de ar. Também estão indicados os componentes para o funcionamento do sistema, como a bomba de água, bomba de ar, sensor, dissecante de ar e as vazões de cada equipamento. . . . .	16
Figura 10 – Componentes usados usados para o bombeamento da água a ser equilibrada, coleta do ar equilibrado, controle do acionamento do bombeamento e meio redutor de umidade. Bomba de água (a), micro bomba de vácuo (b), módulo relê (c) e sistema dissecante do ar (d). . . . .	17
Figura 11 – Sensor de CO <sub>2</sub> (a), sensor de temperatura da água (b), sensor de temperatura e umidade do ar (c), Raspberry Pi 3B para uso como microcontrolador (d), módulo RTC para registro dos dados horários em caso de falta de energia (e) e conversor de tensão para funcionamento do Raspberry pi usando uma bateria de 12V (f). . . . .	18
Figura 12 – Principais conectores do Raspberry Pi 3B utilizados (Fonte: < <a href="https://www.raspberrypi.org/documentation/usage/gpio/">https://www.raspberrypi.org/documentation/usage/gpio/</a> >) . . . . .	19

Figura 13 – Conexões pneumáticas. Engate rápido 6mm (a) e Engate rápido 1/2 Pol. (b) . . . . .	19
Figura 14 – Teste de vazão com o equilibrador montado sobre um banco, tendo a entrada de água pela mangueira preta e a saída por orifício na parte de baixo, a recirculação da água ocorre após ela cair de volta na caixa e sendo direcionada pela bomba e mangueira para a parte superior. . . .	20
Figura 15 – Montagem dos componentes eletrônicos em caixa hermética, foi usado como base uma chapa de polipropileno não condutora, tendo os componentes fixados por meio de parafusos. . . . .	21
Figura 16 – Equilibrador montado (peça central confeccionada em PVC) com os engate rápido, grade de proteção da bomba (canto inferior esquerdo) e componentes eletrônicos dentro da caixa hermética (caixa cinza ao chão no canto inferior direito). . . . .	22
Figura 17 – Montagem bomba - sensor com fluxo saindo do sistema de secagem do ar, passando pelo sensor, na sequencia pela bomba, tendo na saída os gases descartados (a). Adaptador para o fluxo de gás, usado na parte superior do sensor K30 (b). . . . .	23
Figura 18 – Montagem bomba - sensor. Com fluxo saindo do sistema de secagem do ar, passando pela bomba na sequencia pelo sensor, tendo na saída os gases descartados. . . . .	24
Figura 19 – Montagem bomba-sensor K30. Sensor aberto para atmosfera (a) e ligado no sistema de bombeamento aberto para atmosfera, em ambos os cenários tinha um ventilador, com o intuito de evitar a contaminação da medição com a respiração. . . . .	24
Figura 20 – Local de Instalação do equilibrador, tendo o ambiente interno (a) para a instalação do equilibrador e ambiente externo (b) para a instalação da parte eletrônica. . . . .	26
Figura 21 – Resultado do tempo de equilíbrio com a câmara insaturada, com o $t_{90}$ ocorrendo após 6 minutos. A linha vermelha indica o valor usado como referência para o $t_{90}$ , enquanto a linha preta a medição e o $t_{90}$ indicados.	27
Figura 22 – Resultado do tempo de equilíbrio com a câmara saturada, com o $t_{90}$ ocorrendo após 6 minutos. A linha vermelha indica o valor usado como referência para o $t_{90}$ , enquanto a linha preta a medição e o $t_{90}$ indicados.	27
Figura 23 – Resposta do equilibrador à mudança de temperatura da água. Os pontos pretos mostram as leituras de $CO_2$ realizados pelo equilibrador, em vermelho estão os resultado calculados pela Lei de Henry para cada uma das temperaturas medidas pelo equilibrador. . . . .	28
Figura 24 – Medição da tensão (a) e corrente (b) para o cálculo do consumo diário.	31

# 1 Introdução

Os gases do efeito estufa (GEE) são fundamentais como mecanismo natural para a manutenção da temperatura da Terra. Pois, através de suas propriedades físico-químicas, o calor é mantido na atmosfera, contudo, o excesso desses gases causam um desequilíbrio climático. O grande número de esforços recentes observados pelos artigos de Cole et al., 2007; Battin et al., 2009; Butman e Raymond, 2011; Raymond et al., 2013; Borges et al., 2015; Yoon, T. K et al., 2016, destacam a importância das emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de águas interiores no ciclo global do carbono. A taxa de emissão de  $\text{CO}_2$  pode ser estimada pela diferença na concentração ( $\text{pCO}_2$ ) entre a água e o ar, e a velocidade de transferência do gás (Abril, 2014; Yoon et al., 2016) ou medindo diretamente a sua transferência entre a interface água-ar (Abril, 2006). Existem diversos meios para realizar a medição, se destacando o uso de câmaras flutuantes e as torres micrometeorológicas. Apesar de as câmaras flutuantes serem muito utilizadas devido ao seu baixo custo para medir a quantidade de  $\text{CO}_2$ , os dados coletados são representativos de uma área pequena durante um período de medição (Podgrajsek et al., 2014; Lorke et al., 2015), além de terem problemas devido à estabilidade da estação devido às interferências do clima e da instabilidade da superfície do reservatório. As torres micrometeorológicas, sendo um método muito custoso, calculam o fluxo pelo método das covariâncias turbulentas, exigindo dados medidos em alta frequência de velocidade vertical do vento e da concentração mássica daquilo que se deseja medir. Por fim, as equações empíricas também exigem uma alta frequência de levantamento dos dados devido à variação do coeficiente de difusão, o que gera custos energéticos elevados.

Os métodos com as coletas de amostras e medições diretas vêm sendo usados com sucesso para o monitoramento contínuo da concentração de  $\text{CO}_2$  ( $\text{pCO}_2$ ). Seu principal objetivo é de abordar a grande variabilidade espaço temporal (Frankignoulle et al., 2001; Johnson et al., 2010; Crawford et al., 2015). Dentre esses métodos, destaca-se o uso de equilibradores, implantados com sucesso para medições contínuas de  $\text{pCO}_2$  em grandes rios e estuários (Frankignoulle et al., 1998; Griffith e Raymond, 2011; Bianchi et al., 2013; Abril et al., 2014).

Portanto, o objetivo do presente estudo é desenvolver um equilibrador de baixo custo para monitoramento de  $\text{CO}_2$  dissolvido em água. De maneira mais ampla, deseja-se verificar qual o modelo de equilibrador mais adequado para a espécie química que pretende-se medir a concentração, considerando o tempo para se atingir o equilíbrio. Uma vez que pretende-se usar tal equipamento em ambientes como reservatórios, o gasto energético também é um fator a ser considerado, visto que, em muitos casos, não é possível ter uma fonte de energia que não seja proveniente de baterias.

Este texto está organizado de ordem a ter: o capítulo 2 descrevendo brevemente

sobre o efeito estufa, e a importância do CO<sub>2</sub> para o mesmo e os modelos mais conhecidos de equilibradores. Em seguida, o capítulo 3 detalha os parâmetros levados em consideração para o desenvolvimento, além dos equipamentos utilizados. Os resultados sobre o funcionamento e os problemas enfrentados são apresentados no capítulo 4. Finalmente, o capítulo 5 traz as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

## 2 Revisão de Literatura

### 2.1 EFEITO ESTUFA

O efeito estufa é um processo natural, responsável pela manutenção da temperatura do planeta. Tal fenômeno é regido por determinados gases presentes na atmosfera que, quando em contato com a radiação emitida pela Terra, absorvem parte da energia, como consequência disso, uma parcela da mesma é retida na superfície, não sendo libertado para o espaço. Tal fato cria condição para a existência da vida como a conhecemos (Xavier e Kerr, 2004).

### 2.2 O MECANISMO DO EFEITO ESTUFA

Todo o processo se inicia pelo Sol, a fonte primária, que emite energia ao planeta na forma de radiação. Cerca de 20% dessa radiação é absorvida pela atmosfera, 49% é absorvida pela superfície terrestre e o restante é a parcela refletida para o espaço pelas nuvens, aerossóis, gelo, neve, areia e a própria ação da atmosfera e da superfície terrestre (Kiehl e Trenberth, 1997). O esquema desse processo é representado pela Figura 1.

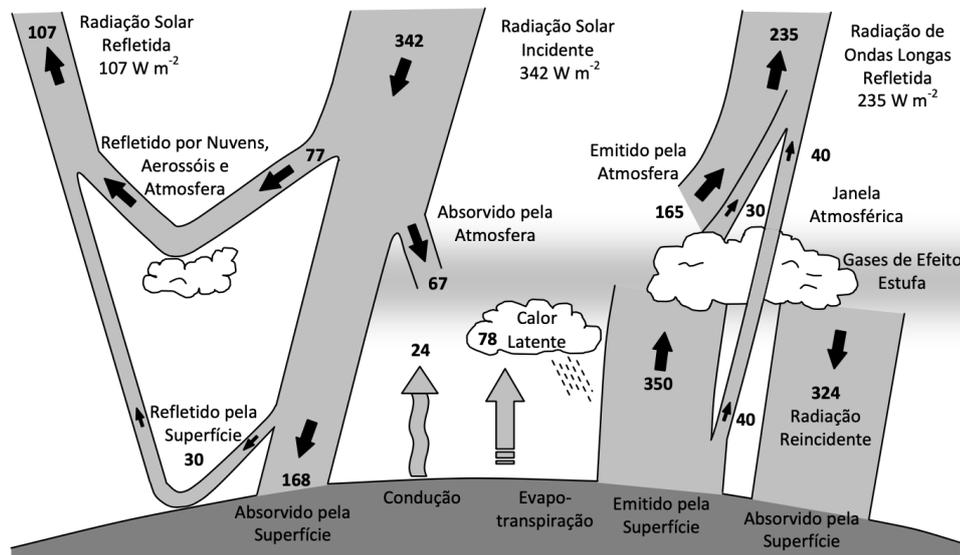


Figura 1 – Balanço energético anual médio na Terra (Kiehl e Trenberth, 1997).

À Terra, por ser um corpo aquecido, emite radiação térmica, e alguns gases presentes na atmosfera conseguem interagir com essa radiação no espectro infravermelho. A radiação infravermelha faz com que os átomos, ou grupos de átomos, vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem (Solomons, 1996, p. 556), o que aumenta a energia interna do sistema. Esse aumento resultará em um

aumento da temperatura do gás, provocando aquecimento adicional da atmosfera e da superfície.

## 2.3 OS PRINCIPAIS GASES INDUTORES DO EFEITO ESTUFA

Atmosfera é a camada de gases que envolve o planeta, sendo mantida pela atração gravitacional da Terra. A mistura de gases na atmosfera forma um sistema complexo organizado em camadas. Embora existam diversos gases, os quatro principais gases constituem 99,998% da massa de ar limpo e seco (ar não poluído que não contém vapor de água). São eles o Nitrogênio ( $N_2$ ) ocupando 78,084%, Oxigênio ( $O_2$ ) 20,946% e 0,934% de Argônio (Ar) (Brimblecombe, 1996).

Dentre esses, os existentes em menores proporções são os indutores do efeito estufa: o vapor de água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), óxido nitroso ( $N_2O$ ), compostos clorofluorcarbonetos (CFC), hidrócloro fluorcarbonetos (HCFC), hidrofluorcarbonetos (HFC) e ozônio ( $O_3$ ).

Naturalmente, a atmosfera raramente, ou nunca, está completamente seca. O vapor de água, dependendo da localização, está presente em cerca de 4% do volume total. Em regiões desérticas da Terra os ventos secos característicos têm concentrações de vapor de água próxima a zero (Zehnder, 2015).

Cada categoria de ligação química absorve energia em determinado comprimento de onda, por isso alguns gases não contribuem para o efeito estufa, pois suas ligações absorvem energia em comprimentos de onda diferentes daqueles emitidos pela superfície terrestre.

O vapor de água acaba sendo o gás do efeito estufa mais importante, contribuindo com 60% do efeito total (Kiehl e Trenberth, 1997). Entretanto, quando comparado ao  $CO_2$ , seus efeitos individuais da molécula são menos eficientes (Baird, 2002).

No que diz respeito à influência antropogênica, o  $CO_2$  é considerado o gás do efeito estufa mais importante, já que sua concentração vem crescendo com maior intensidade na atmosfera nos últimos anos (IPCC, 2007). Tal aumento é associado às práticas humanas de queima de combustíveis fósseis, queimadas e produção de cimento, que causam um aumento de lançamento superior às taxas naturais de remoção do ciclo do carbono (Houghton, 1997). Segundo Kiehl e Trenberth (1997), o  $CO_2$  é o segundo maior responsável pelo efeito estufa, respondendo por 26% do fenômeno.

## 2.4 CICLO DO CARBONO

O ciclo do carbono é regido pelos processos de respiração, fotossíntese e degradação da matéria orgânica. Sendo a fotossíntese, o processo em que seres autótrofos absorvem  $CO_2$  e liberam  $O_2$ . Dá-se em zonas com presença de luz solar, pois a mesma é componente

essencial para o processo. O seu inverso é a respiração, pela qual os organismos consomem  $O_2$  e liberam  $CO_2$ . Da energia acumulada por seres autótrofos através da fotossíntese, parte é consumida pelo seu próprio metabolismo e parte é acumulada na forma de carboidratos no organismo, conhecido como produtividade primária líquida (PPL). Os organismos heterótrofos, pela ingestão dos carboidratos acumulados nos autótrofos, liberam energia para o meio através da respiração (Spiro e Stigliani, 1996). O processo de degradação é desencadeado principalmente por bactérias, que agem como sumidouro do carbono orgânico e fonte de carbono inorgânico.

No sedimento de lagos e/ou reservatórios, a decomposição da matéria orgânica por meios anaeróbios ocorre após o término do oxigênio dissolvido devido aos processos de degradação terem totalmente o consumido. Em condições anaeróbias, os principais gases formados são o dióxido de carbono, via desnitrificação e redução de sulfatos, o metano via a metanogênese e o  $N_2$  via desnitrificação (Santos et al., 2005). Os gases  $CO_2$  e  $CH_4$  gerados se acumulam no sedimento, até o momento em que vencem a resistência da água e emergem à superfície (Huttuneme, 2005).

## 2.5 GASES DO EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS

Na questão dos reservatórios, os gases do efeito estufa possuem origem em processos biogeoquímicos, que ocorrem no sedimento e na água. O reservatório recebe da bacia hidrográfica matéria orgânica, águas provenientes das chuvas na superfície e da matéria orgânica de fertilizantes da agricultura. Durante os processos de degradação, os principais gases produzidos são o  $CO_2$  e  $CH_4$ , emitidos de maneira gradual para a atmosfera, principalmente por difusão na superfície e pelo borbulhamento (Mannich, 2013).

## 2.6 EMISSÕES DE GASES DO EFEITO ESTUFA EM RIOS

Shao (2019) sugere que a emissão de  $CO_2$  de riachos e rios compreende uma parte variável dos fluxos de carbono terrestre, representando 1 a 16% da produção primária líquida (PPL) terrestre, dependendo de diferentes escalas espaciais e climas. Entre rios e reservatórios, a principal diferença entre as emissões de gases é o efeito do fluxo rápido da água, que causa condições turbulentas no escoamento dos rios, aumentando a transferência dos gases na superfície ar-água (Farrer, 2007; Mannich, 2013).

Segundo Guérin et al. (2006), estas emissões podem corresponder até 33% de emissões de  $CH_4$  e 25 % de emissões de  $CO_2$ , Guérin et al. (2007) e Abril et al. (2005) observaram o decaimento na média das concentrações e emissões de  $CH_4$  a medida que aumenta a distância para a jusante em relação à barragem. Apesar de a taxa de emissões de gases por unidade de área nos rios ser alta, as emissões nas superfícies dos reservatórios são maiores, já que sua área superficial é maior (Rosa et al., 2004).

## 2.7 MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÕES E FLUXOS DE GASES

No ano de 2009, um grupo de trabalho formado pela UNESCO/IHA criou um documento para padronizar os métodos utilizados em estudos de emissão de gases do efeito estufa em reservatórios. Esse documento contém os principais métodos usados para determinar os fluxos de gases na interface água-ar. Tais métodos são: (1) Por torres micrometeorológicas (Grelle e Lindroth, 1996), (2) Método da Camada Limite Fina ou equações paramétricas e (3) Câmaras estáticas de difusão.

O primeiro método utiliza uma estrutura para a montagem dos equipamentos micrometeorológicos.

A determinação do fluxo é feita através do método das covariâncias turbulentas (MCT), que se baseia na medição em alta frequência da velocidade vertical do vento e da concentração mássica da grandeza cujo fluxo deseja-se mensurar (Rocha, 2009). A medição dos gases usando o MCT possui a vantagem da captura de dados temporais dos fluxos, cobrindo uma área de várias centenas de metros quadrados (Fowler e Duyzer 1989, Simpson et al., 1995; Rocha, 2009), porém não é possível fazer uma boa extrapolação dos dados devido à sua baixa representatividade, já que os ambientes aquáticos possuem grande variabilidade de profundidade e composição no fundo, e aliados à baixa mobilidade do equipamento devido a sua fixação, o uso de equipamentos específicos instalados, torna-se um desafio quando se quer cobrir uma grande área, além de ser considerado um método caro.

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

$$F = k(C_W - C_0) \quad (2.1)$$

onde:  $F$  é o fluxo,  $C_W$  é a concentração do gás na água,  $C_0$  é a concentração do gás no ar e  $k$  é um parâmetro que representa a taxa de transferência do processo.

O fluxo é proporcional ao gradiente de concentração do gás na interface ar-água (Mannich, 2013). O processo é regido pela transferência através das camadas limite difusivas na interface água-ar. Na fase líquida o processo é dominado pela viscosidade cinemática da água e difusividade molecular do gás na água, e a transferência dependente do número adimensional de Schmidt,  $Sc = \nu/D$ , onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática (em unidades de  $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $D$  é a difusividade de massa ( $\text{m}^2/\text{s}$ ), com outras forçantes como vento e temperatura (Mannich, 2013).

O Método da Camada Limite Fina parte da lei de Fick:

$$\vec{J} = -D\nabla c \quad (2.2)$$

Onde:  $D$  o coeficiente de difusão da espécie de concentração  $c$ .

O gradiente de concentração é o gerador do fluxo, e o  $\text{CO}_2$ , devido a sua reatividade, apresenta maiores concentrações logo abaixo da interface água-ar, apresentando maior

fluxo (Warninkhof e Knox, 1996; Rocha, 2009). Neste caso, a dissolução dos gases depende da afinidade do gás pela água, geralmente devido a sua solubilidade, tendo seu equilíbrio descrito pela lei de Henry:

$$C = k_{H,cp} \times pC^{atm} \quad (2.3)$$

onde:  $C$  - concentração do gás dissolvido na fase líquida (mol/L);  $k_{H,cp}$  - constante da lei de Henry para uma dada temperatura (mol/atmL) e  $pC^{atm}$  - pressão parcial do gás  $C$  na fase gasosa (atm).

Sendo feita uma estimativa do fluxo do gás, considerando a sua concentração sobre a superfície da água e logo abaixo dela (Rocha, 2009). Entretanto, por seu coeficiente de difusão, o coeficiente de Henry, ser empírico e fruto de condições ambientais específicas encontradas no local de amostragem (Warninkhof et al, 1990), é necessária uma alta frequência de medidas.

A câmara flutuante baseia-se na captura de gases na interface água–ar, registrando a concentração do gás no seu interior temporalmente (Duchemin et al, 1995; Oechel et al, 1994; Shultz et al, 1989; Rocha, 2009). A técnica apresenta um custo de desenvolvimento acessível e conta com baixo consumo de energia, simples operação e flexibilidade para medições em um curto período (Mannich, 2013), garantindo uma grande mobilidade, o que favorece a maior cobertura espacial (Duchemin et al., 1999; Rasera, 2010). No entanto, o tempo de amostragem e a preparação da câmara limitam o número de pontos de monitoramento e reduzem a capacidade de determinar os gradientes espaciais dos fluxos e quantificar as respostas aos forçantes meteorológicos (Sherman et al., 2012, Mannich, 2013). A câmara consiste em um recipiente hermético com uma face aberta que fica virada para baixo na superfície da água, para criar um volume de gás fechado hermeticamente e limitado na parte inferior pela lâmina de água (Mannich, 2013). As amostras de gases são coletadas através de uma seringa e analisadas por cromatografia gasosa ou bombeadas em um sistema de circulação fechado e medidos por um sensor.

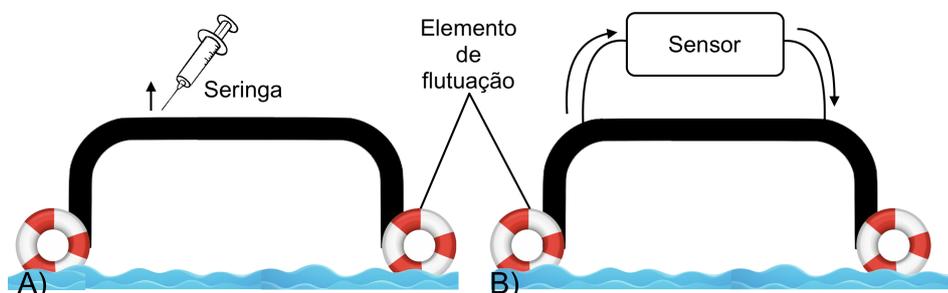


Figura 2 – Esquema da câmara flutuante com coleta do gás sendo realizada : A) por seringa para medição por cromatografia, B) sistema de bombeamento com passagem em sensor.

A análise do *headspace* é um método padrão para analisar a concentração de gases dissolvidos em líquidos (Kampbell et al., 1989; Koschorreck, 2020). Em princípio, uma

amostra de líquido é equilibrada por agitação manual com um espaço superior gasoso em um recipiente fechado sob temperatura definida, conforme apresentado na Figura 3. A pressão parcial do gás no *headspace* é analisada, geralmente por cromatografia gasosa ou espectroscopia de infravermelho (Koschorreck, 2020). A concentração do gás dissolvido na solução é então calculada pela aplicação da lei de Henry após a correção da quantidade de gás transferida da solução para o espaço superior.

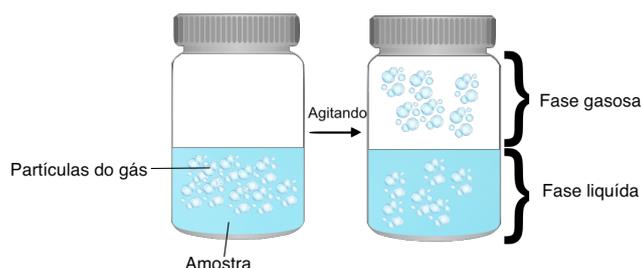


Figura 3 – Análise headspace com agitação manual. O primeiro frasco contém a amostra a ser equilibrada, após uma agitação tem-se o segundo frasco com a atmosfera interna em equilíbrio com a água.

Por fim, pode-se fazer uso de equilibradores para se medir a concentração de gases do efeito estufa, sendo os principais o tipo *spray* e *marble*. O equilibrador automatiza a agitação manual usada no método de equilíbrio do *headspace* usando um *spray*, bocal ou chuveiro e esferas que aumentam a interface água-ar para a troca gasosa (Yoon, 2016). No equilibrador do tipo *spray* (Figura 4), a água é bombeada e pulverizada de um bico e o  $p\text{CO}_2$  nas gotículas é posteriormente equilibrado com o ar do espaço superior na câmara do equilibrador (Takahashi, 1961). Os equilibradores do tipo *spray* têm sido usados desde sua introdução no final dos anos 1950, como um método padrão em estudos de monitoramento oceânico de  $p\text{CO}_2$  (Takahashi, 1961; Keeling et al., 1965; Feely et al., 1998; Dickson et al., 2007; Pierrot et al., 2009; Yoon, 2016). Yoon (2016) afirma que ainda faltam testes nesse modelo de equilibrador para períodos de funcionamento muito longos, visto que os orifícios do *spray* podem acabar entupindo.

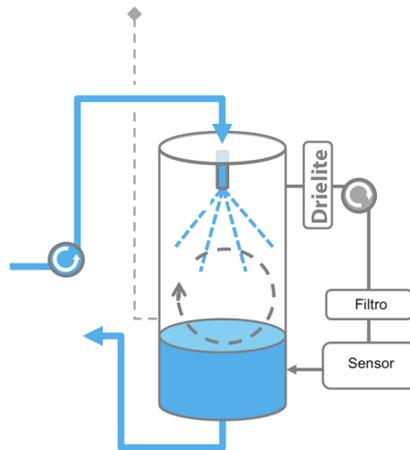


Figura 4 – Esquema do funcionamento de um equilibrador *spray* (Adaptado de Yoon, 2016), e água entra pela parte superior e passa por um borrifador que permite criar minúsculas gotículas, tais gotículas possuem uma grande área superficial para facilitar as trocas gasosas.

O equilibrador *marble* (Figura 5) consiste em um tubo vertical que é preenchido com esferas para aumentar a troca de superfície e reduzir o volume de ar.

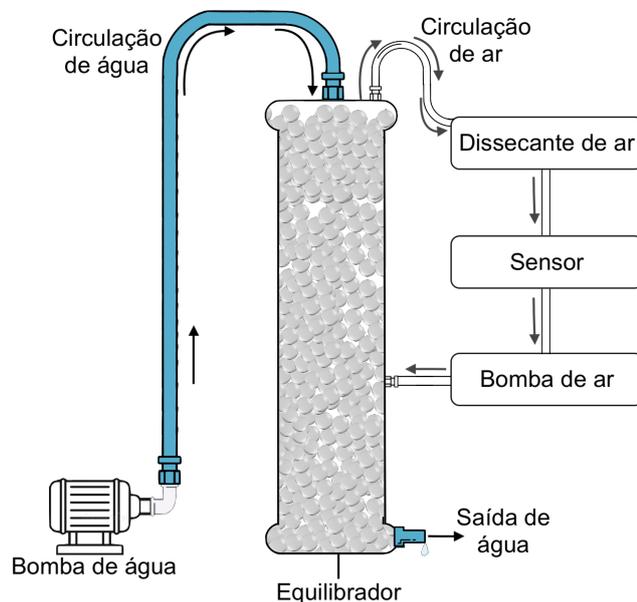


Figura 5 – Esquema do funcionamento de um equilibrador *marble*, consistindo de um sistema de bombeamento de água para a câmara, sistema para a secagem do ar coletado, passagem pelo sensor de medição da espécie química e bombeamento do ar.

O início do funcionamento se dá pela água, que chega ao equilibrador pela parte superior, em um circuito de ar fechado, garantindo a circulação do gás através do equilibrador (de baixo para cima) com o uso de uma bomba de ar. A pressão barométrica

no equilibrador é mantida igual à atmosférica usando um tubo plástico fino aberto para a atmosfera. O ar bombeado do equilibrador passa por um sensor, conectado a uma interface de computador, permitindo a aquisição de dados de pCO<sub>2</sub> e temperatura. O fluxo de água relativamente alto através do sistema tem duas consequências: (1) não há água estagnada no equilibrador, o que levaria a um tempo de equilíbrio mais lento, (2) o equilíbrio térmico do sistema é rápido.

## 2.8 EQUILBRADOR COMERCIAL

O objetivo dessa sessão é de apresentar o modelo comercial usado como referência, afim de compará-lo posteriormente com o modelo em desenvolvimento.

### 2.8.1 FUNCIONAMENTO DO EQUILBRADOR SPRAY COMERCIAL

O modelo encontrado para compra é o equilibrador spray, pois o mesmo possui um baixo tempo de equilíbrio (<2 minutos).



Figura 6 – Equilibrador Spray\*.

\* Fonte: <<https://www.generaloceanics.com/pco2-measuring-system-8050.html>>

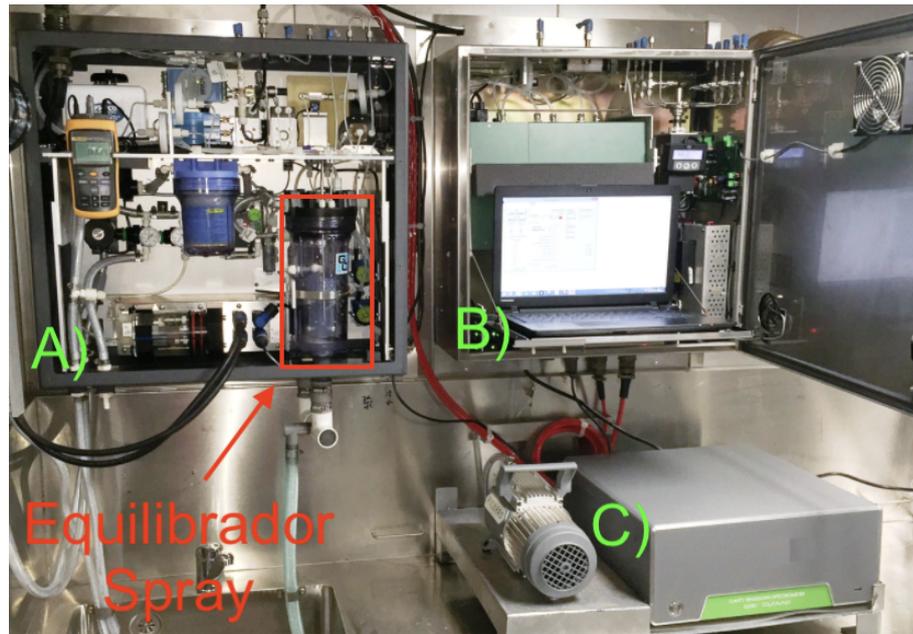


Figura 7 – Equilibrador Spray Completo\*.

(\* Fonte: <<https://www.generaloceanics.com/pco2-measuring-system-8050.html>>

A) Caixa molhada: Largura 61 cm, Altura 61 cm e Profundidade 25,4 cm

B) Caixa seca: Largura 61 cm, Altura 61 cm e Profundidade 25,4 cm

C) Bombeamento: Largura 35,6 cm, Altura 26,7 cm e Profundidade 20,4 cm

A água é conduzida pelo sistema de bombeamento para a caixa molhada (Figura 7), onde passa pelo sistema de filtragem para reter partículas que possam entupir o spray. Ainda na caixa molhada são feitas as medições dos parâmetros de temperatura, pH e condutividade. Os gases que se formam no *headspace* do equilibrador são conduzidos por um sistema de secagem dos gases, direcionados para a caixa seca onde ocorrem as medidas de concentração do CO<sub>2</sub>. O sistema armazena os dados que podem ser acessados por um computador, além de contar com um cabo de rede para envio de dados para um servidor.

A grande desvantagem do sistema é a sua instalação que é elaborada e conta com diversos equipamentos, exigindo que a montagem seja efetuada por um profissional competente, e uma vez instalado o sistema não pode ser movido do local para realizar medições em pontos diferentes.

## 2.9 CONSUMO ELÉTRICO

Como existe a preocupação do funcionamento em campo, e a dificuldade para se ter um fornecimento de energia via cabo, o dimensionamento do sistema considerará os gastos de cada componente usado e calculado a quantidade de baterias necessárias para o funcionamento do sistema. O cálculo de base utilizado é representado pela Equação 2.4, sendo necessário considerar as perdas do sistema de usualmente 20%.

$$\text{Consumo}(KWh) = \frac{\text{Tensão} \times \text{Corrente} \times \text{Horas}}{1000} \quad (2.4)$$

onde a Tensão é dada em volts (V), a corrente em ampere (A) e as Horas são o tempo estimado de funcionamento em horas (H).

## 3 Material e Métodos

### 3.1 DESENVOLVIMENTO DO EQUILIBRADOR MARBLE

Para este projeto foi escolhido o equilibrador *marble*, cujo funcionamento, custos envolvidos na operação e nos equipamentos para o monitoramento, gastos com atividades de campo e manutenção se aliam a proposta de desenvolvimento de baixo custo de um sistema de monitoramento de CO<sub>2</sub> dissolvido em água.

#### 3.1.1 INFLUÊNCIA DA VAZÃO NO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Jackie (2016) realizou testes para avaliar o efeito da vazão no tempo de resposta de equilíbrio. Conforme a Figura 8, nota-se que o benefício de aumentar a vazão com o objetivo de diminuir o tempo de equilíbrio, diminui substancialmente após cerca de 4 L min<sup>-1</sup> para o sistema de equilibrador *marble* supõe-se que será necessária uma bomba que garanta essa vazão na entrada de água no equilibrador.

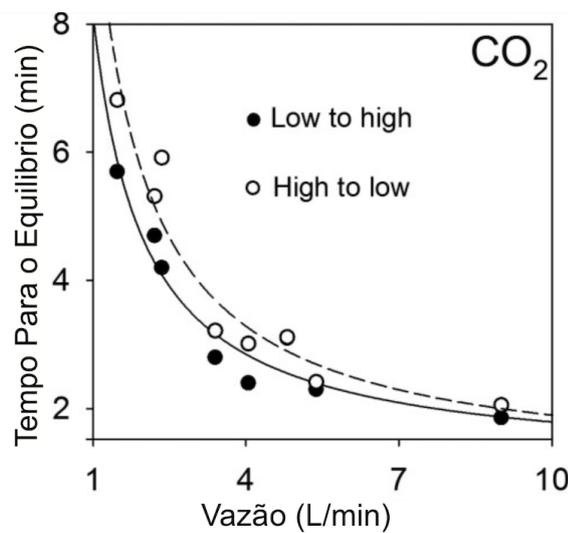


Figura 8 – Efeito da vazão no tempo de resposta do equilibrador para CO<sub>2</sub> em um equilibrador marble. (Adaptado de Jackie, 2016)

Dado que o consumo de energia é frequentemente um aspecto importante ao fazer medições em campo, uma compensação precisa ser estabelecida entre uma taxa de fluxo de água ideal, tempo de equilíbrio e requisitos de energia de bombas maiores.

#### 3.1.2 DIMENSIONAMENTO DO EQUILIBRADOR

Segundo Jackie et al. (2016), os fatores que mais importam no dimensionamento de um equilibrador são: (1) O tamanho da câmara, ou seja, o volume do espaço superior

afeta o tempo de resposta, pois em câmaras maiores, a detenção do gás também será maior. (2) O equilibrador mais apropriado a ser usado varia conforme os objetivos do estudo, as espécies de gás sendo medidas e a resolução temporal das medições necessárias.

Através da revisão sistematizada foram estudados os principais dados dos equilibradores para auxiliar na tomada de decisões na montagem, tais informações constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumo da busca na literatura de referências para a montagem do equilibrador *marble*, sendo apresentados o ambiente do uso, as dimensões, e o tempo para se atingir o equilíbrio.

<b>Autor</b>	<b>Tipo de ambiente</b>	<b>Dimensões Diâmetro x Altura (m)</b>	<b>Vazão entrada (ml/s)</b>	<b>Tempo de Equilíbrio (s)</b>
<b>FRANKIGNOULLE (2001)</b>	Estuário	0,1x0,8	50	91
<b>Yoon (2016)</b>	Reservatório	0,04x0,3	25	125
<b>Cotovicz Jr. (2016)</b>	Estuário	0,08x1	33,3	384–282

Encontra-se pouco material relacionado as dimensões do equilibrador *marble*. Geralmente, o diâmetro das esferas e a quantidade não são mencionadas, mas é esperado que o volume ocupado por elas influencie no tempo de equilíbrio, pois se altera o volume do headspace. Cabe ressaltar, que se as esferas forem muito pequenas, corre-se o risco de não ter área de troca entre a superfície da água e a atmosfera interna do equilibrador devido aos espaços entre as esferas estarem preenchidos com água.

### 3.1.3 Construção do equilibrador

O projeto da câmara consiste em um tubo de PVC, com altura de 80 cm e diâmetro de 10 cm preenchido com bolas de gude com diâmetro entre 16 e 18 mm (Figura 9).

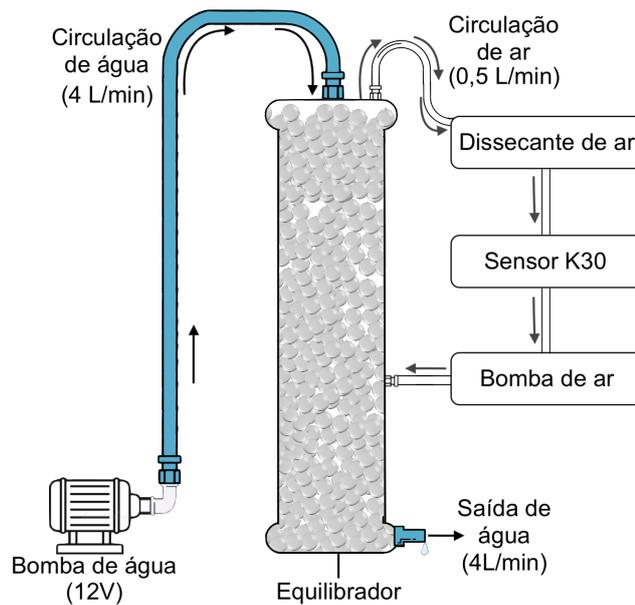


Figura 9 – Esquema dos componentes do equilibrador marble, as setas indicam o sentido dos fluxos, sendo as pretas para o fluxo de água e as cinzas para o fluxo de ar. Também estão indicados os componentes para o funcionamento do sistema, como a bomba de água, bomba de ar, sensor, dissecante de ar e as vazões de cada equipamento.

A água chega ao equilibrador com vazão de  $4 \text{ L min}^{-1}$ , entrando pela parte superior do tubo. A vazão é garantida por uma bomba de 12V ( Figura 10a). O ar que fica acumulado no equilibrador é bombeado por uma micro bomba de amostras, que garante um fluxo de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  ( Figura 10b). Foi utilizado um módulo relê de dois canais (Figura 10c), visando controlar o acionamento das bombas. A pressão barométrica no equilibrador é mantida igual à atmosférica, usando um tubo plástico fino de 3 mm aberto para a atmosfera. A troca total de superfície para equilíbrio, incluindo o tubo vertical e 1100 bolas de gude, é estimada em  $1 \text{ m}^2$ . O ar coletado passa pelo sistema de remoção de umidade (Figura 10d), pois a presença de umidade poderia acabar danificando o equipamento, além de afetar as medições, sendo então direcionado para os sensores.

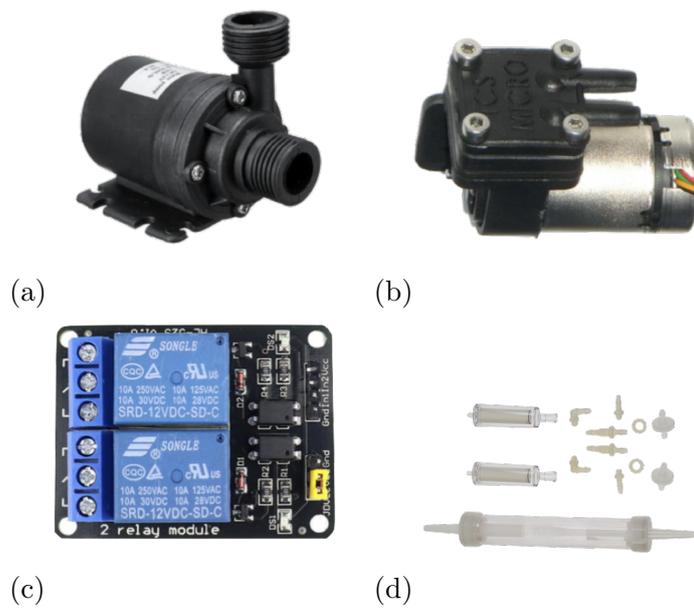


Figura 10 – Componentes usados para o bombeamento da água a ser equilibrada, coleta do ar equilibrado, controle do acionamento do bombeamento e meio redutor de umidade. Bomba de água (a), micro bomba de vácuo (b), módulo relê (c) e sistema dissecante do ar (d).

Para a construção do equilibrador deste trabalho, foi utilizado o sensor de  $p\text{CO}_2$  modelo K30 (Figura 11a), que opera na faixa de 0 a 10.000 ppmv das medições ambientais, possuindo uma precisão de  $30\text{ppmv} \pm 3\%$  da medição. A temperatura da água é monitorada através de uma sonda DS18D20 (Figura 11b), que opera na faixa de  $-10^\circ\text{C}$  a  $85^\circ\text{C}$  com precisão de  $0,5^\circ\text{C}$  e resolução menor que  $0,1^\circ\text{C}$ . A temperatura do ar é medida com o sensor AM2302 DHT22 (Figura 11c), que realiza leituras de temperaturas entre  $-40$  a  $+80^\circ\text{C}$  com precisão de  $0,5^\circ\text{C}$ . Para a coleta de dados e controle dos demais componentes, é utilizado um Raspberry Pi 3B com 4Gb de memória RAM (Figura 11d), sendo um computador de placa única com conectividade via Wi-fi e Bluetooth, sua função é controlar a operação da bomba de água, bomba de ar e o funcionamento dos sensores de  $\text{CO}_2$ , temperatura do ar e da água. O sistema salva os dados em um cartão de memória como um *backup*, com o envio diário dos dados coletados via 3G para um endereço eletrônico, para acompanhamento dos dados de maneira remota. A leitura do horário de cada amostragem é feita pelo módulo RTC DS3231 (Figura 11e), com uma frequência de 15 segundos durante o funcionamento de 15 minutos e intervalo de 45 minutos até nova amostragem. Como o sistema de bombeamento da água necessita de uma tensão de 12V e o Raspberry necessita de uma tensão de 5V, o projeto foi feito para operar com uma fonte única de 12V fornecida por uma bateria, sendo usado um redutor de tensão (Figura 11f) para o Raspberry. Os dados coletados são salvos em um cartão micro SD de 1gb, podendo também serem acessados conectando um pendrive e sendo feita a transferência de forma manual. O arquivo fica salvo no formato de texto (.txt), podendo ser aberto em um editor de planilhas. Ressalta-se que toda vez que o equipamento é ligado uma planilha nova é

gerada para evitar perda de dados.

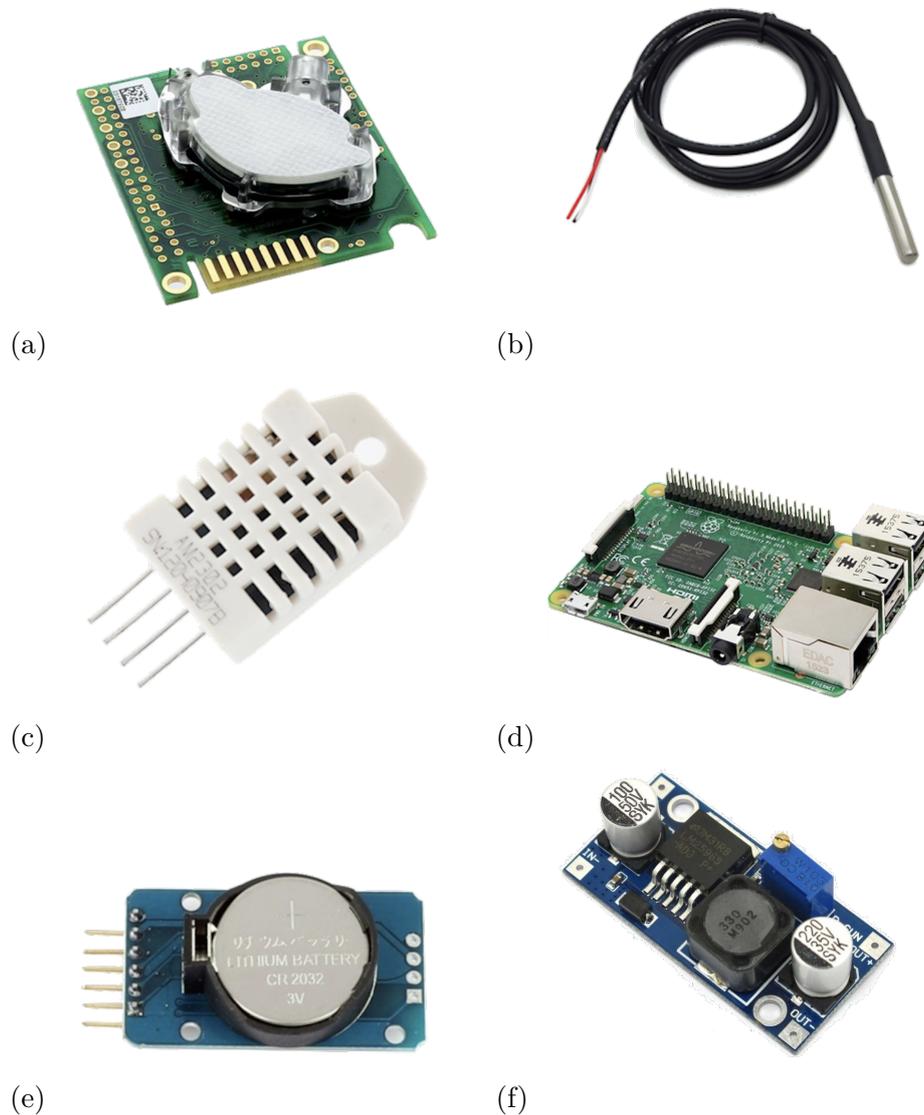


Figura 11 – Sensor de CO<sub>2</sub> (a), sensor de temperatura da água (b), sensor de temperatura e umidade do ar (c), Raspberry Pi 3B para uso como microcontrolador (d), módulo RTC para registro dos dados horários em caso de falta de energia (e) e conversor de tensão para funcionamento do Raspberry pi usando uma bateria de 12V (f).

A escolha do Raspberry Pi 3B, se deu pela complexidade e quantidade de tarefas a serem realizadas, logo, controladores mais simples não teriam o número grande de conectores usados, além da transmissão específica de formato de dados que o sensor K30 exigia, sendo necessário realizar a comunicação serial utilizando protocolo UART (Receptor / transmissor assíncrono universal) com uma voltagem específica abaixo de 3,3 V, algo que nem todos os outros controladores possuem, além da possibilidade de conectar mais sensores futuramente.

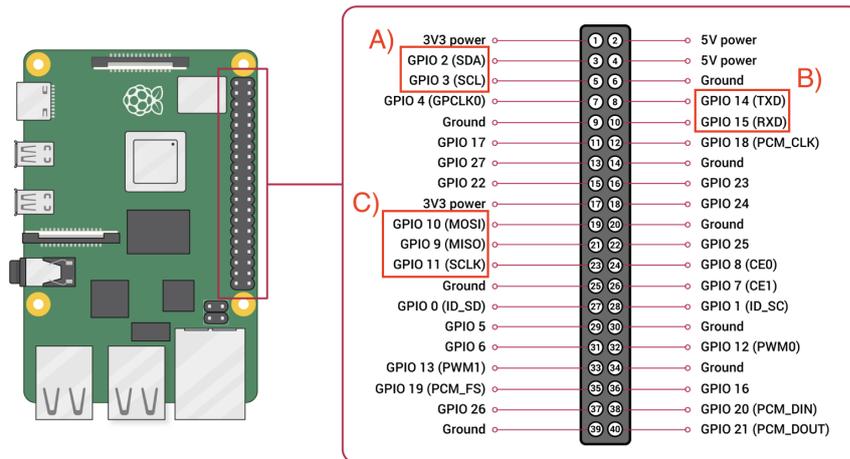


Figura 12 – Principais conectores do Raspberry Pi 3B utilizados (Fonte: <<https://www.raspberrypi.org/documentation/usage/gpio/>>)

As entradas GPIO (Entra/saída para propósito geral) são utilizados para os sensores de temperatura da água, temperatura do ar, umidade e controle do módulo relê para acionamento das bombas. As entradas GPIO 2 (SDA) e GPIO 3 (SCL)(Figura 12 A)) são utilizadas para o módulo RTC, configurado na programação do sistema operacional para fornecer a data e hora para o controlador. Os conectores GPIO 15 (RXD) e GPIO 14 (TDX) (Figura 12 B)), são usados para receberem os dados do sensor K30. O Raspberry também conta com uma entrada nativa para cartão de memória micro SD, onde é possível salvar os dados, entretanto, se a quantidade de dados for muito pesada, é possível utilizar as entradas GPIO 10 (MOSI), GPIO 9 (MISO) e GPIO 11 (SCLK)(Figura 12 C)) para conexão com um cartão de memória a mais. Para a programação do controlador foi instalado o sistema Raspbian (Raspberry Pi OS) sendo uma distribuição Linux criada para rodar nos Raspberry Pi, sendo possível programar nas linguagens Python e C. Os códigos usados na programação e testes encontram-se no ANEXO A.1.

Para facilitar a montagem e desmontagem do sistema, foi utilizado de engates rápido, tanto para a parte do ar (Figura 13a) como para a parte da água (Figura 13b).



(a)



(b)

Figura 13 – Conexões pneumáticas. Engate rápido 6mm (a) e Engate rápido 1/2 Pol. (b)

### 3.1.4 Teste de vazão

Foram realizados testes com água, de modo a verificar o dimensionamento da entrada e saída de água (Figura 14). O objetivo era de verificar se ocorria o acúmulo de água no equilibrador, o que afetaria a eficiência do mesmo, além de verificar se a vazão de entrada atendia a projetada. A vazão de entrada do sistema ficou estável em 4 L/min.



Figura 14 – Teste de vazão com o equilibrador montado sobre um banco, tendo a entrada de água pela mangueira preta e a saída por orifício na parte de baixo, a recirculação da água ocorre após ela cair de volta na caixa e sendo direcionada pela bomba e mangueira para a parte superior.

## 3.2 MONTAGEM DOS COMPONENTES ELETRÔNICOS

Os componentes eletrônicos ficam armazenados em uma caixa hermética (Figura 15) para impedir a entrada de água e umidade, já que poderiam danificar os componentes e o funcionamento do sensor. Para a passagem dos fios e da tubulação foi usado prensa cabos e engate rápido pneumático. Durante os testes de bombeamento, foi levantada a questão do material em suspensão na água do reservatório comprometer o funcionamento

da bomba, então foi escolhida uma malha de aço inoxidável, com a finalidade de diminuir o tamanho das partículas que possam entrar em contato com a bomba.

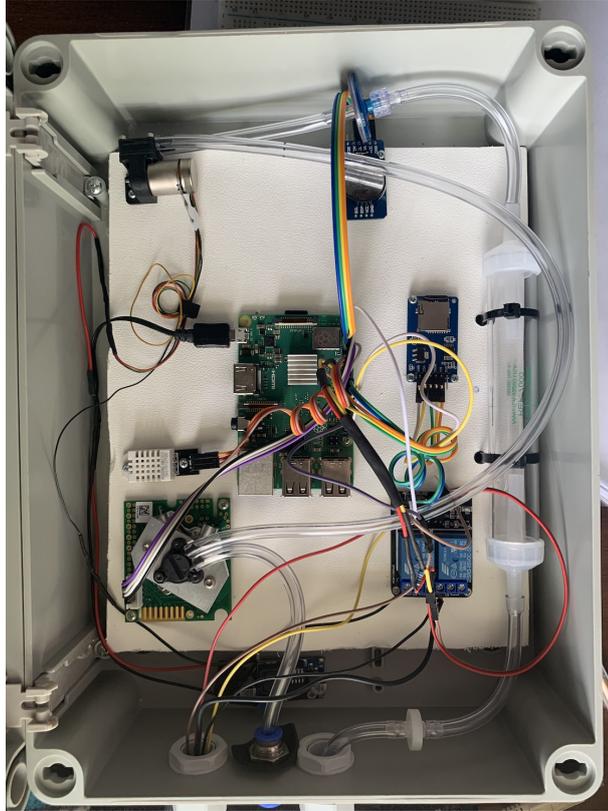


Figura 15 – Montagem dos componentes eletrônicos em caixa hermética, foi usado como base uma chapa de polipropileno não condutora, tendo os componentes fixados por meio de parafusos.



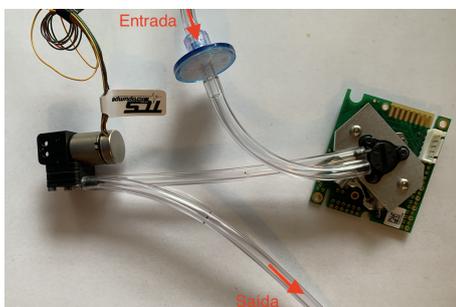
Figura 16 – Equilibrador montado (peça central confeccionada em PVC) com os engate rápido, grade de proteção da bomba (canto inferior esquerdo) e componentes eletrônicos dentro da caixa hermética (caixa cinza ao chão no canto inferior direito).

## 4 Resultados

Neste capítulo foram apresentados os resultados dos testes preliminares do funcionamento do equilibrador, verificando a influência da bomba nas medições, a convergência de medições em ambientes distintos com saturação e insaturação da câmara, a variação teórica da concentração de  $\text{CO}_2$  com relação à temperatura da água, o comparativo entre os custos da montagem e o equilibrador convencional e o consumo energético do sistema.

### 4.1 MONTAGEM DO SISTEMA DE BOMBEAMENTO DE AR E A INFLUÊNCIA NAS MEDIÇÕES

Nos testes iniciais afim de verificar o funcionamento da bomba e do sensor o sistema tinha o bombeamento do ar depois do sensor (Figura 17a), ou seja, o fluxo de ar vinha pela tubulação e passava pela secagem dos gases, posteriormente pelo sensor e tendo seu fim na bomba, porem o sensor foi concebido para atuar de forma passiva, logo é necessário utilizar um adaptador para o fluxo de gás (Figura 17b) com o objetivo de garantir a passagem do gás pelo sensor.



(a)



(b)

Figura 17 – Montagem bomba - sensor com fluxo saindo do sistema de secagem do ar, passando pelo sensor, na sequencia pela bomba, tendo na saída os gases descartados (a). Adaptador para o fluxo de gás, usado na parte superior do sensor K30 (b).

Devido à forma de encaixe do adaptador para o fluxo de gás, o sistema não fica totalmente vedado, uma vez que a peça é apenas posicionada e parafusada na cabeça do sensor. Tal situação leva a perda de pressão na tubulação, não tendo sucção o suficiente para retirar o ar que fica na câmara do equilibrador. A solução adotada, foi a montagem da bomba antes do sensor (Figura 18) já que não foi possível fazer a vedação do sistema.

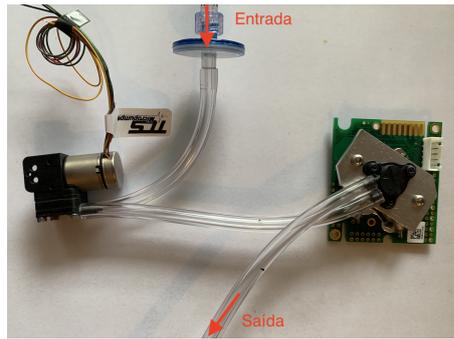
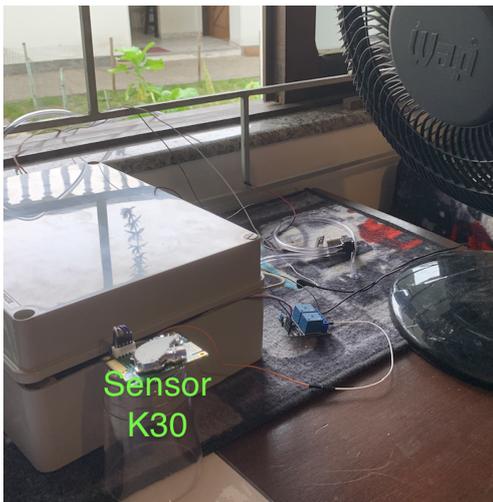


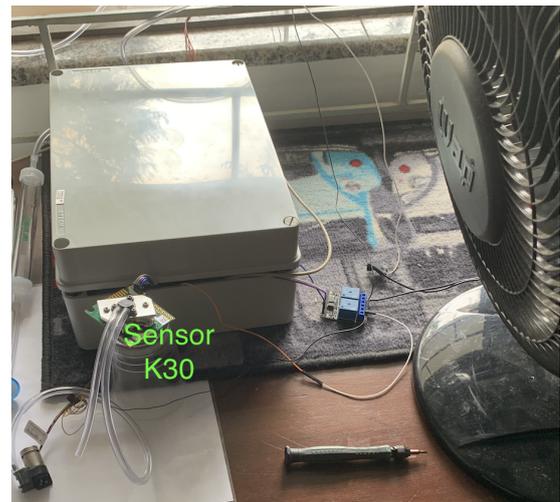
Figura 18 – Montagem bomba - sensor. Com fluxo saindo do sistema de secagem do ar, passando pela bomba na sequencia pelo sensor, tendo na saída os gases descartados.

Nos testes iniciais com o sensor de  $\text{CO}_2$ , os valores pareciam elevados, sendo então, checada a influência da bomba na medição, para isso o sensor K30 foi deixado ao lado de um ventilador e em ambiente ventilado (Figura 19a) para fazer a medição da concentração do  $\text{CO}_2$  atmosférico, deixado o equipamento funcionando por 15 minutos para garantir a estabilização. A coleta de dados foi feita com a média dos últimos 2 minutos em coletas de duração de 15 minutos, para as medições com frequência de 15 segundos em um total de 3 coletas.

O resultado médio encontrado foi de 677,5 ppm, segundo os dados mais recentes da Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA) o esperado seria 416,2 ppm. Na sequência o sensor foi acoplado a bomba (Figura 19b) e repetido a medição, dessa vez o valor estabilizado foi de 924,3 ppm.



(a)



(b)

Figura 19 – Montagem bomba-sensor K30. Sensor aberto para atmosfera (a) e ligado no sistema de bombeamento aberto para atmosfera, em ambos os cenários tinha um ventilador, com o intuito de evitar a contaminação da medição com a respiração.

Tabela 2 – Resposta de um detector NDIR K-30 em relação a ação da bomba. Existe uma variação considerável entre a medição com o equipamento exposto a atmosfera e a ação do sistema de bombeamento com o adaptador.

Sensor Aberto (ppm)	Sensor com Tub Cap (ppm)
683,4	921,6
686,0	924,7
663,0	926,4

Conclui-se que o sensor não se encontra calibrado, além de haver a influência da bomba na medição. Foi entrado em contato com o fabricante, o mesmo recomendou que se houvesse falta de pressão no sensor, seria necessário mudar a bomba do local, para antes do sensor, garantindo o fluxo do gás, porém não se teve resposta sobre as alterações nas medições. Com relação à calibração do equipamento, necessita-se de padrões do gás para ser feita ou de um equipamento de medição de  $p\text{CO}_2$  para calibração empírica.

## 4.2 TEMPO DE RESPOSTA DO EQUILÍBRIO EM AMBIENTE SATURADO E INSATURADO

Para realizar os testes de funcionamento do sistema na totalidade, foram realizadas coletas em ambiente externo e em local protegido (Figura 20a), tendo a parte eletrônica montada em ambiente interno com um ventilador apontado para a caixa para garantir que não teria acúmulo de  $\text{CO}_2$  próximo ao sensor (Figura 20b), visto que respirar muito próximo dele (cerca de 15cm) afetava as medições. Foi utilizada uma caixa d'água com cerca de 80L de água vinda de um poço artesiano que ficou armazenada em uma caixa de água por cerca de um dia antes do início das medições, em ambiente aberto de modo a estabilizar a amostra em concentração dos gases e temperatura.



(a)



(b)

Figura 20 – Local de Instalação do equilibrador, tendo o ambiente interno (a) para a instalação do equilibrador e ambiente externo (b) para a instalação da parte eletrônica.

Foi testado a consistência dos dados, para isso, inicialmente o sistema teve o ar interno da câmara do equilibrador retirado, sendo usado um aspirador de pó na base do equilibrador para fazer a remoção dos gases, para se ter uma concentração de  $\text{CO}_2$  próxima a da atmosfera no início da medição. Posteriormente o sistema foi ligado por 15 minutos para as medições em intervalos de 15 segundos, o tempo de 15 minutos foi escolhido devido a inúmeros testes de equilíbrio, o sistema ter o tempo necessário para se atingir 90% ( $t_{90}$ ) da faixa de variação da  $p\text{CO}_2$  entre 7 a 8 minutos (Tabela 3).

Tabela 3 – Tempo para o equilibrador atingir o  $t_{90}$  nas medições em diferentes temperaturas e horários de medição ao longo de um dia.

Horário Medição	$t_{90}$ (s)	Temperatura da água
08:23	420	23,3
14:32	420	25,8
22:45	420	21,9
02:51	480	20,5

Na sequência o equilibrador era saturado de  $\text{CO}_2$ , com uma pessoa espirando pela parte inferior enquanto a parte superior era mantida fechada, o processo durava cerca de 3 minutos e logo o sistema era ligado e feitas as medições com o mesmo período e duração do teste anterior. Ambos os testes foram feitos com água a  $26,3^\circ\text{C}$ .

Os resultados das medições são apresentados nas Figuras 21 e 22.

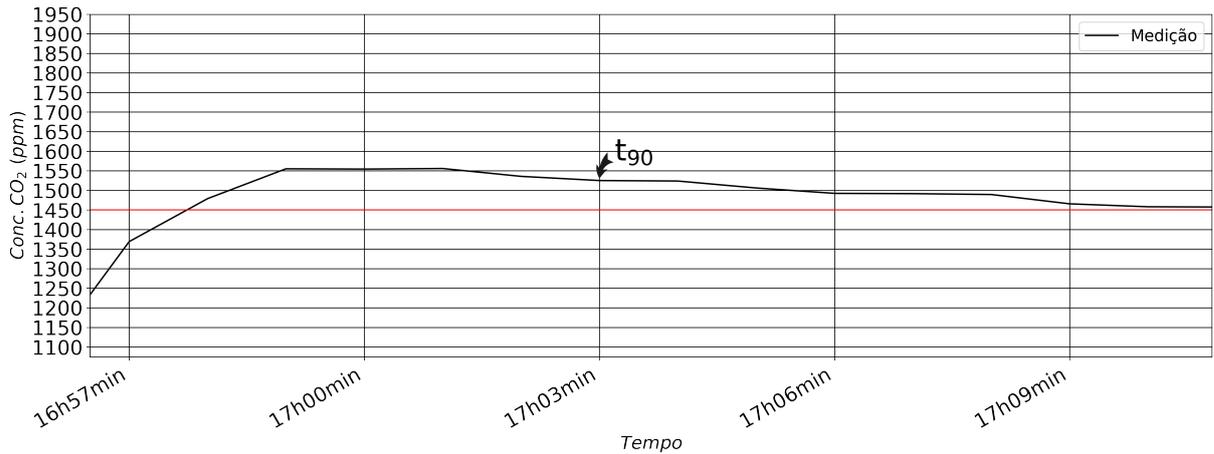


Figura 21 – Resultado do tempo de equilíbrio com a câmara insaturada, com o  $t_{90}$  ocorrendo após 6 minutos. A linha vermelha indica o valor usado como referência para o  $t_{90}$ , enquanto a linha preta a medição e o  $t_{90}$  indicados.

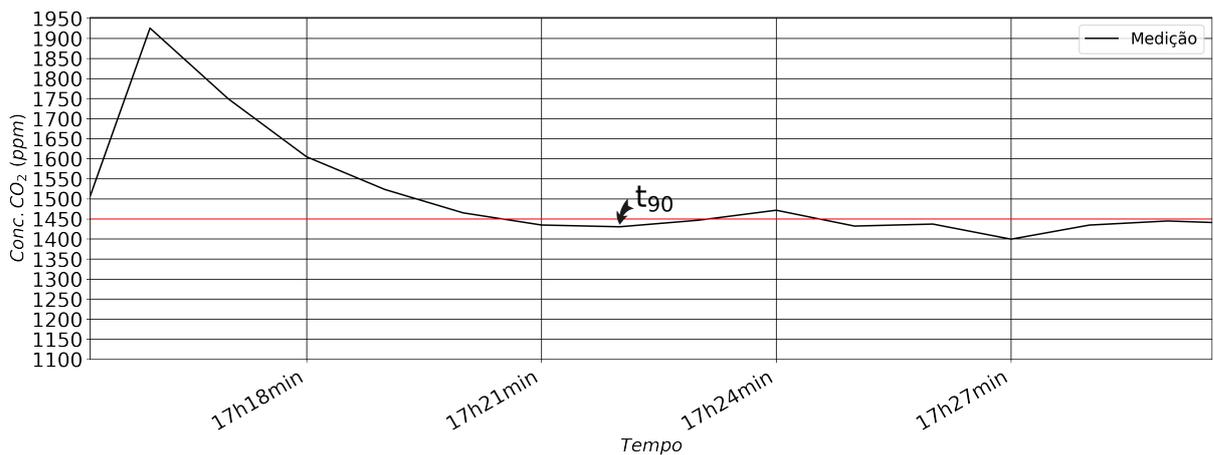


Figura 22 – Resultado do tempo de equilíbrio com a câmara saturada, com o  $t_{90}$  ocorrendo após 6 minutos. A linha vermelha indica o valor usado como referência para o  $t_{90}$ , enquanto a linha preta a medição e o  $t_{90}$  indicados.

O objetivo desse teste era de verificar a convergência da medição mesmo alterando as condições internas do equilibrador. Em ambos os casos o  $t_{90}$  ocorreu abaixo dos 7 minutos, e a medição se estabilizou com certa proximidade após 12 minutos.

#### 4.3 VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE $\text{CO}_2$ COM DIFERENTES TEMPERATURAS

Foi verificada a variação da concentração do gás na água conforme a variação da temperatura da água, para isso foi escolhido um período com alta amplitude térmica. Os dados foram coletados ao longo de 19h de coleta, essa iniciada às 9h do dia 22/11 e com término às 4h do dia 23/11. A coleta foi realizada em intervalos de 45 minutos e com

duração de 15 minutos, com o valor da concentração e da temperatura da água obtidos com a média dos últimos dois minutos de coleta. Para comparativo foram plotados os dados calculados a partir da lei de Henry. Para o cálculo da constante de Henry  $k_{H,cp}$  ( $\frac{L.atm}{mol}$ ) em função da temperatura foi usado a equação de Van't Hoff aplicada a lei de Henry:

$$k_{H,cp} = k_{H,cp}^{\ominus} \exp \left[ -C_{CO_2} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\ominus}} \right) \right] \quad (4.1)$$

Onde  $k_{H,cp}^{\ominus}$  é coeficiente de Henry ( $\frac{L.atm}{mol}$ ),  $C_{CO_2}$  é aentalpiadedissoluçãodocompostodivididapel para o  $CO_2$ ,  $T$  a temperatura da água em Kelvin e  $T^{\ominus}$  a temperatura em Kelvin do valor de concentração de referência usada para o coeficiente de henry (298,15 K). Para o cálculo da concentração foi usado o valor de 416,2 ppm para a atmosfera na equação 2.3.

Os resultados são apresentados na Figura 23.

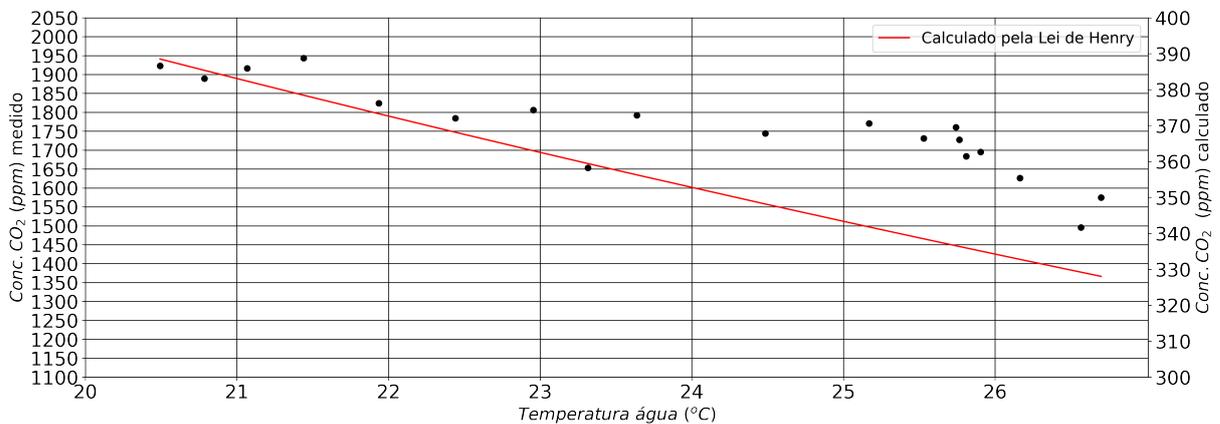


Figura 23 – Resposta do equilibrador à mudança de temperatura da água. Os pontos pretos mostram as leituras de  $CO_2$  realizados pelo equilibrador, em vermelho estão os resultado calculados pela Lei de Henry para cada uma das temperaturas medidas pelo equilibrador.

Observa-se que existe uma boa relação entre o comportamento esperado e os dados medidos. A diferença entre os valores está relacionada com a falta de calibração do sensor e os efeitos da bomba. Além disso, os valores em temperaturas mais elevadas foram as primeiras medições, logo, o sistema ainda estava se estabilizando e sofrendo influência do funcionamento do equilibrador na água, devido ao baixo volume da mesma.

#### 4.4 CUSTOS ENVOLVIDOS E COMPARAÇÃO COM EQUILIBRADOR COMERCIAL

A Tabela 4 mostra os custos envolvidos na montagem do equilibrador marble.

Tabela 4 – Custos envolvidos na construção do equilibrador marble em comparação com o custo de equilibrador comercial.

Nome	Custo(\$)
K30 (sensor pCO <sub>2</sub> ) + Flow Director (Direcionador de fluxo)	238,00
DS18B20 (sensor temperatura da água) <sup>(2)</sup>	3,55
Filtro de umidade (Water trap, Moisture Trap, Hydrophobic Filter)	126,00
PMP-0013 (micro bomba de gás) + Tubulação	304,00
Raspberry pi 3B+, fonte, capa e micro SD 8gb <sup>(2)</sup>	100,00
RTC (módulo relógio) <sup>(2)</sup>	5,90
Modulo Relê (5V duas entradas) <sup>(2)</sup>	3,15
Bomba submersa 12V 8 L/min <sup>(2)</sup>	10,00
Bolas de Gude (1200 unidades) <sup>(2)</sup>	24,00
Malha Filtrante (inox e nylon) <sup>(2)</sup>	22,00
PVC (100mm x 3m) <sup>(2)</sup>	7,00
Materiais (Colas, Fita, protoboard, conectores, regulador de tensão) <sup>(2)</sup>	32,50
Caixa Hermética 300 X 220 X 120MM	15,77
Prensa Cabos Rosca BSP-1/4	1,00
Engate Rápido 767	3,74
Conector Com Espiga 1/2"p/ Engate Rápido	1,00
Mangueira Preta 1/2"	2,00
<b>Custo Total da Montagem</b>	<b>899,61</b>
Sonda para medição de pCO <sub>2</sub>	7.000,00
C-Sense CO2 Logger (Sonda)	12.138,00
Equilibrador Spray (Sem sensores e bombeamento) <sup>(1)</sup>	1.150,00
PcO2 Assembly Wet Box (Equilibrador Spray completo) <sup>(1)</sup>	49.748,00

<sup>(1)</sup> Dados retirados de <<https://www.generaloceanics.com/pc02-monitoring/>>.

<sup>(2)</sup> A conversão de Real para Dólar foi feita considerando a cotação de 1 Dólar a R\$ 5,07 por conversão direta.

#### 4.4.1 SENSORES USADOS NO EQUILIBRADOR COMERCIAL E NO EQUILIBRADOR EM DESENVOLVIMENTO

*Existe uma grande diferença entre os custos envolvidos, visto que os equipamentos de uso comercial são mais precisos em suas medições, seu valor também é mais elevado. Existe também a questão energética visto que existem tantos equipamentos com alto consumo, é necessária uma ligação com a rede elétrica para operação do equilibrador comercial.*

*A Tabela 5 mostra as diferenças entre os sensores usados em um equilibrador comercial (Figura 6) e o em desenvolvimento.*

Tabela 5 – Comparativo entre os sensores usados no desenvolvimento e o comercial.

Equilibrador Spray (Comercial)*					
	Escala	Precisão	Resolução	Tempo medição (s)	Peso (kg)
LI-7000 (CO <sub>2</sub> )	0 a 3.000ppm	1% <sup>1</sup>	<0,1ppm	0,5	39,46
Temp. da água	-3 a 50°C	0,003°C	0,0005°C	0,05	
Equilibrador Marble (em desenvolvimento)					
K30 (CO <sub>2</sub> )	0 a 10.000ppm	30ppm ± 3% <sup>1</sup>	3ppm	0,5	<10,00
DS18D20	-10 a 85°C	0,01	0,5°C	1	

\* Dados obtidos em <[https://www.licor.com/env/products/gas\\_analysis/LI-7000/specifications.html](https://www.licor.com/env/products/gas_analysis/LI-7000/specifications.html)> e <<https://www.generaloceanics.com>>

<sup>1</sup> Porcentagem da medição em ppm.

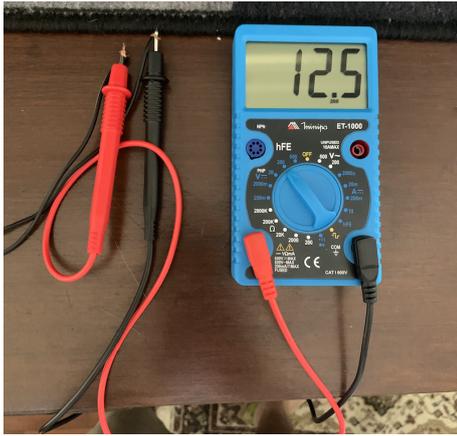
Além dos sensores listados, o Equilibrador Spray acompanha os sensores de oxigênio, pH e condutividade.

*O uso de materiais de baixo custo como o PVC, borrachas de vedação e conexões mais simples para a construção do equilibrador, reduziu consideravelmente os custos. Mas a maior redução se deu na parte eletrônica, em que se buscou usar equipamentos encontrados em lojas especializadas em sensores para detecção de gás e monitoramento que funcionassem com baixo consumo energético e para uso em escalas menores.*

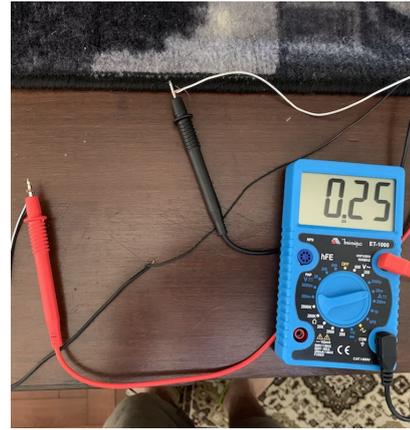
## 4.5 CONSUMO ENERGÉTICO EQUILIBRADOR MARBLE

*Como, visto que o equipamento ficará em um ambiente externo e longe do fornecimento de energia, existe a preocupação com o consumo energético, já que sua principal forma de alimentação virá de uma bateria de 12V. Tendo isso em mente, foi calculado o consumo em KWh/dia de operação para posterior dimensionamento do sistema de fornecimento.*

*Para se saber o consumo de cada equipamento foi realizada a medição (Figuras 24a e 24b) para uso na equação 2.4. Os resultados das medições e o seu consumo diário são apresentados em detalhe na Tabela 6.*



(a)



(b)

Figura 24 – Medição da tensão (a) e corrente (b) para o cálculo do consumo diário.

Tabela 6 – Consumo energético por componente e o total para o funcionamento diário do equilibrador.

Componente	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo funcionamento * (min)	Kwh/dia
Bomba de água	12,5	0,6000	15	0,04500
Bomba de ar	5,5	0,0900	15	0,00297
K30	5,5	0,0400	15	0,00132
Raspberry	5,5	0,2700	15	0,00891
Módulo relê	5,5	0,0710	15	0,00234
AM2302	5,5	0,0025	15	0,00008
DS18B20	5,5	0,0015	15	0,00005
RTC	5,5	0,0002	60	0,00003
<b>Consumo total</b>	-	-	-	0,06070

<sup>(1)</sup> Base por acionamento do sistema, tendo 24 acionamentos em um dia.

*Através do consumo diário torna-se possível dimensionar o sistema de fornecimento energético para a montagem em campo.*

*Tendo como base o gasto mensal de 1,821KWh, seria necessária uma bateria de 12V com 7Ah considerando a perda de 20%.*

## 5 Conclusão

*Neste trabalho foi desenvolvido um protótipo de um equilibrador marble para medição de  $CO_2$  dissolvido em água, sendo este capaz de quantificar concentrações de gás carbônico (em ppm) com certa confiabilidade no intervalo de medição para o qual foi projetado. O sistema foi concebido para funcionar na plataforma Raspberry e com envio de dados para acompanhar os resultados a distância, além de possuir um "backup" das informações coletadas em um cartão de memória.*

*O desenvolvimento consistiu na busca na literatura, para uma referência para os parâmetros que mais influenciam no funcionamento no equilibrador. Sendo o mais importante o tamanho do headspace e a vazão na entrada. Com isso foi possível encontrar materiais de baixo custo que pudessem suprir as necessidades do projeto, como uma vazão de 4 L/min, levantada como a melhor em termos da relação tempo de equilíbrio e gasto energético, e o uso de PVC para a construção da câmara e bolinhas de gude para o preenchimento da mesma.*

*O tempo de equilíbrio ficou estável em 7 minutos ( $t_{90}$ ), mesmo tendo variações na temperatura da água e na concentração no  $CO_2$  no equipamento, garantindo um bom tempo de resposta.*

*Quanto a questão energética, ao consumo ficou relativamente baixo tendo um dia de operação o consumo equivalente a seis lâmpadas fluorescentes ligadas por meia hora, necessário o uso de uma bateria de 12V com 7Ah.*

*Os resultados iniciais mostram-se promissores e condizentes com a teoria, porém é recomendada a realização de novos experimentos que proporcionem uma maior base de dados, e em condições mais estáveis, estas que só podem ser garantidas em ambiente laboratorial utilizando gases padronizados e, preferencialmente, condições de temperatura controlada, além de um volume de água bem maior para garantir uma baixa influência do próprio funcionamento do equilibrador nos resultados.*

*É uma rota promissora o desenvolvimento de baixo custo, a medida que a tecnologia permite a produção de equipamentos a custos mais acessíveis que o convencional. O equilibrador demonstrou-se promissor embora ainda existam alguns desafios a serem superados. Desses, destaca-se a calibração do sensor K30 que exige um tanque com gás nitrogênio 100% para ajuste da concentração em 0ppm e mais a medição em ambiente aberto para a concentração de 400ppm. A vedação no sensor K30 para uma montagem em que a bomba não influencie as medições. Também foi levantado os efeitos da tensão em que o K30 opera, uma baixa tensão faz o sensor não coletar dados em alguns momentos. Apesar de seu trabalho exigir uma tensão de 5,5V, existem variações naturais que ocorrem na tensão fornecida Raspberry, logo é recomendado que o fornecimento ocorra de forma independente com tensões na faixa de 6V a 9V.*

## Referências

- ABRIL, G., MARTINEZ, J.-M., ARTIGAS, L. F., MOREIRA-TURCQ, P., BENEDETTI, M. F., VIDAL, L., MEZIANE, T., KIM, J.-H., BERNARDES, M. C., SAVOYE, N., DEBORDE, J., SOUZA, E. L., ALBERIC, P., LANDIM DE SOUZA, M. F., and ROLAND, F.: *Amazon River carbon dioxide outgassing fueled by wetlands*, *Nature.*, 505, 395–398, 2014.
- ARMANI, FERNANDO AUGUSTO SILVEIRA; DIAS, NELSON LUÍS; DAMAZIO, JORGE MACHADO. *Eddy-covariance CO<sub>2</sub> fluxes over Itaipu lake, southern Brazil*. RBRH, Porto Alegre , v. 25, e43, 2020.
- BATTIN, T. J., LUYSSAERT, S., KAPLAN, L. A., AUFDENKAMPE, A. K., RICHTER, A., and TRANVIK, L. J.: *The boundless carbon cycle*, *Nat. Geosci.*, 2, 598–600, 2009.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, 2 ed., 2002, 622 pp.
- BIANCHI, T. S., GARCIA-TIGREROS, F., YVON-LEWIS, S. A., SHIELDS, M., MILLS, H. J., BUTMAN, D., OSBURN, C., RAYMOND, P., SHANK, G. C., DIMARCO, S. F., WALKER, N., REESE, B. K., MULLINS-PERRY, R. QUIGG, A., AIKEN, G. R., and GROSSMAN, E. L.: *Enhanced transfer of terrestrially derived carbon to the atmosphere in a flooding event*, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 116–122, 2013., 2009.
- BRIMBLECOMBE, P. *Air Composition & Chemistry*. 2 ed. Cambridge University Press, 1996, 253 pp. Cambridge.
- BORGES, A. V., DARCHAMBEAU, F., TEODORU, C. R., MARWICK, T. R., TAMOOH, F., GEERAERT, N., OMENGO, F. O., GUERIN, F., LAMBERT, T., MORANA, C., OKUKU, E., AND BOUILLON, S.: *Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters*, *Nat. Geosci.*, 8, 637–642, 2015.
- BUTMAN, D. and RAYMOND, P. A.: *Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States*, *Nature Geosci.*, 4, 839–842, 2011.
- CRAWFORD, J. T., LOKEN, L. C., CASSON, N. J., SMITH, C., STONE, A. G., and WINSLOW, L. A.: *High-speed limnology: Using advanced sensors to investigate spatial variability in biogeochemistry and hydrology*, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 442–450, 2015.
- COLE, J. J., PRAIRIE, Y. T., CARACO, N. F., MCDOWELL, W. H., TRANVIK, L. J., STRIEGL, R. G., DUARTE, C. M., KORTELAINEN, P., DOWNING, J. A., MIDDELBURG, J. J., and MELACK, J.: *Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget*, *Ecosystems*, 10, 172–185, 2007.

COTOVICZ JR., Luiz C. et al . *Comparações entre medições em tempo real da pCO<sub>2</sub> aquática com estimativas indiretas em dois estuários tropicais contrastantes: O estuário entronizado da Baía de Guanabara (RJ) e o estuário oligotrófico do rio São Francisco (AL)*. *Quím. Nova, São Paulo* , v. 39, n. 10, p. 1206-1214, Dec. 2016.

DICKSON, A. G., SABINE, C. L., and CHRISTIAN, J. R. (Eds.): *Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements, PICES Special Publication 3, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, USA, 2007.*

DUCHEMIN, E., LUCOTTE, M., CANUEL, R., 1996, “Source of Organic Matter Responsible for Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Complexes of the Boreal Region”. In: *4th International Symposium on the Geochemistry of the Earth’s Surface, Inglaterra, 22-28 Julho.*

DUCHEMIN, V. E.; LUCOTTE, M.; CANUEL R. *Comparison of Static Chamber and Thin Boundary Layer Equation Methods for Measuring Greenhouse Gas Emissions from Large Water Bodies. Environmental Science Technology, v.33, pp.350-357. 1999.*

ESTEVEES, F. A. *Fundamentos de Limnologia. Interciência. 2a ed. pp. 662. Rio de Janeiro. 1998*

ERVIM, L.; FAVERO, L. O. B. *Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência. Rio de Janeiro. LTC, 465 pp. 2009.*

FARRER, C. (2007). *Hydroelectric Reservoirs – the Carbon Dioxide and Methane Emissions of a “Carbon Free” Energy Source. Term Paper in Biogeochemistry and Pollutant Dynamics. Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich.*

FEELY, R. A., WANNINKHOF, R., MILBURN, H. B., COSCA, C. E., SRAPP, M., and Murphy, P.: *A new automated underway system for making high precision pCO<sub>2</sub> measurements onboard research ships, Analytica Chimica Acta, 377, 185–191, 1998.*

FOWLER, D., DUYZER, J. H., 1989, “Micrometeorological Techniques for the Measurement of Trace Gas Exchange”. In: *Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere, Andrae M.O., Schimel D.S., (eds). New York, USA, John Wiley & Sons, pp. 189-207.*

FRANKIGNOULLE, M., ABRIL, G., BORGES, A., BURGE, I., CANON, C., DELILLE, B., LIBERT, E., and THÉATE, J.-M.: *Carbon dioxide emission from European estuaries, Science, 282, 434–436, 1998.*

FRANKIGNOULLE, M., BORGES, A., and BIONDO, R.: *A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments, Water Res., 35, 1344–1347, 2001.*

GRELLE, A., LINDROTH, A., 1996, "Eddy-Correlation System for Long-Term Monitoring of Fluxes of Heat, Water Vapor and CO<sub>2</sub>", *Global Change Biology*, v. 3, pp 297-307.

GRIFFITH, D. R. and RAYMOND, P. A.: *Multiple-source heterotrophy fueled by aged organic carbon in an urbanized estuary*, *Mar. Chem.*, 124, 14–22, 2011.

HOUGHTON, J. T. *Global Warming: The Complete Briefing*. 2 ed. Cambridge University Press, 1997. 251 pp. Cambridge.

HUTTUNEM, J. T.; MARTIKAINEN P. J. Long-term net methane release from finnish hydro reservoirs. In: SANTOS, M. A.; ROSA, L. P. *Global Warming and Hydroelectric Reservoirs. Proceedings of International Seminar on Greenhouse Fluxes from Hydro Reservoirs & Workshop on Modeling Greenhouse Gas Emissions from Reservoir at Watershed level*. Rio de Janeiro, August, 2005.

IHA (International Hydropower Association). *GHG Measurement Guidelines for Freshwater Reservoirs*. 2010.

IPCC. *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)*. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp. 2007b.

Jackie R. Webb, Damien T. Maher, Isaac R. Santos. *Automated, in situ measurements of dissolved CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and δ<sup>13</sup>C values using cavity enhanced laser absorption spectrometry: Comparing response times of air-water equilibrators*, 2016

JOHNSON, M. S., BILLETT, M. F., DINSMORE, K. J., WALLIN, M., DYSON, K. E., and JASSAL, R. S.: *Direct and continuous measurement of dissolved carbon dioxide in freshwater aquatic systems – method and applications*, *Ecohydrology*, 3, 68–78, 2010.

KAMPBELL, D., WILSON, J. T., and VANDEGRIFT, S.: *Dissolved oxygen and methane in water by a GC headspace equilibration technique*, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 36, 249–257, 1989.

KEELING, C. D., RAKESTRAW, N. W., and WATERMAN, L. S.: *Carbon dioxide in surface waters of the Pacific Ocean: 1. Measurements of the distribution*, *J. Geophys. Res.*, 70, 6087–6097, 1965.

KIEHL, J. T.; TRENBERTH, K. E. *Earth's Annual Global Mean Energy Budget*. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 78, pp. 197-208, 1997.

KOSCHORRECK, M., PRAIRIE, Y.T., KIM, J., MARCÉ, R., 2020. *Technical note: CO<sub>2</sub> is not like CH<sub>4</sub> – limits of and corrections to the headspace method to analyse pCO<sub>2</sub> in water. Biogeosci. Discuss. 2020, 1–12.*

LISS, P. S., SLATER, P.G., 1974, “Flux of Gases across the Air-Sea Interface”, *Nature*, v. 247, pp 181-184.

MANNICH, M.; FERNANDES, C. V. S. Bleninger, T.; GOLDENFUM, J. A.; DZIEDZIC, M.; AZEVEDO, J. C. R.; KAVISKI, E.. *Estimativa de Emissões de gases de Efeito Estufa em Reservatórios e Lagos - Contribuições para o Monitoramento e Modelagem 1D-vertical. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná.*

NOAA, *Global Monitoring Laboratory Earth System Research Laboratories - Disponível em <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>*

PIERROT, D., NEILL, C., SULLIVAN, K., CASTLE, R., WANNINKHOF, R., LUGER, H., JOHANNESSEN, T., OLSEN, A., FEELY, R. A., and COSCA, C. E.: *Recommendations for autonomous underway pCO<sub>2</sub> measuring systems and data-reduction routines, Deep- sea Res. PT II, 56, 512–522, 2009.*

RASERA, M. F. F. L. *Determinação dos fluxos de CO<sub>2</sub> e parâmetros físicos envolvidos neste processo em diferentes ambientes fluviais da Amazônia. 125 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.*

RAYMOND, P. A., HARTMANN, J., LAUERWALD, R., SOBEK, S., MCDONALD, C., HOOVER, M., BUTMAN, D., STRIEGL, R., MAYORGA, E., HUMBORG, C., KORTELAINEN, P., DURR, H., MEYBECK, M., CIAIS, P., and GUTH, P.: *Global carbon dioxide emissions from inland waters, Nature, 503, 355–359, 2013.*

ROCHA, C. H. E. D’ A. *Monitoramento in situ do fluxo de dióxido de carbono em reservatórios hidrelétricos no Brasil: o caso do APM manso. 2009. 242 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.*

RODRÍGUES-MOZAZ, S.; STAEHR, P. A.; SUMBEROVÁ, K.; WAAJEN, G.; WEYHENMEYER, G. A.; WEATHERS, K. C.; ZION, M.; IBELINGS, B. W.; JENNINGS, E. *Automatic High Frequency Monitoring for Improved Lake and Reservoir Management. Environmental Science & Technology 2016 50 (20), 10780-10794. DOI: 10.1021/acs.est.6b01604*

ROSA, L. P.; SANTOS, M. A.; MATVIENKO, B.; SANTOS, E. O.; SIKAR, E. *Greenhouse Gas Emissions from Hydroelectric Reservoirs in Tropical Regions. Climatic Change, v.66, pp.9–21, 2004.*

SHERMAN, B.; FORD, P.; HUNT, D.; DRURY, C. *Reservoir Methane Monitoring and Mitigation – Little Nerang and Hinze Dam Case Study*. Urban Water Security Research Alliance. Technical Report No.96. pp.67.,2012

C. Silva and A. Lobato and R. M. Lago and Z. D. L. Cardeal and A. L. Quadros. *Ensinando a Química do Efeito Estufa no Ensino Médio: Possibilidades e Limites*, 2009

SIMPSON, D., GUENTHER, A., HEWITT, C.N. et al., 1995, “Biogenic emissions in Europe 1: estimates and uncertainties”, *Journal of Geophysical Research*, v. 100, (D11), pp 22.875–22.890.

SOLOMONS, T.W.G. *Química organica*, v. 1. 6 ed. Trad. W. Oh Lin. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. *Chemistry of the Environment*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.

TAKAHASHI, T.: *Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water*, *J. Geophys. Res.*, 66, 477–494, 1961. Teodoru, C., Prairie, Y., and del Giorgio, P.: *Spatial heterogeneity of surface CO<sub>2</sub> fluxes in a newly created Eastmain-1 reservoir in northern Quebec, Canada*, *Ecosystems*, 14, 28–46, 2011.

UNESCO/IHA, 2009, *The UNESCO/IHA Measurement specification guidance for evaluating the GHG status of man-made freshwater reservoirs*. UNESCO/IHA greenhouse gas (GHG) research project.

UTSUMI, M.; NOJIRI, Y.; NAKAMURA, T.; NOZAWA, T.; OTSUKI, A.; SEKI, H. *Oxidation of dissolved methane in a eutrophic, shallow lake: Lake Kasumigaura, Japan*. *Limnology and Oceanography*, v.43, n.3, pp.471-480. 1998.

WANNINKHOF, R.H., LEDWEL, J., CRUSIUS, J., 1991a, “Air-water mass transfer”, *American Society of Civil Engineering*, pp 413-431.

XAVIER, M. E., KERR, A. S. *A análise do efeito estufa em textos para-didáticos e periódicos jornalísticos*. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 21, n. 3: p. 325-349, 2004.

YOON, T. K., JIN, H., Oh, N.-H., and PARK, J.-H.: *Technical note: Assessing gas equilibration systems for continuous pCO<sub>2</sub> measurements in inland waters*, *Biogeosciences*, 13, 3915–3930, <https://doi.org/10.5194/bg-13-3915-2016>, 2016.

# Anexos

## ANEXO A – Códigos usados

## A.1 Programa Controle RTC, DHT, K30 e Relê

*Listagem 1: RTCDHTK30chave.c:*

```
#include "SoftwareSerial.h"
#include <DS1307.h>
#include <SPI.h>
#include <SD.h>
#include <OneWire.h>
#include <DallasTemperature.h>

#define dados 2
#define FILE_BASE_NAME "Data"
/*****/
//portas RTC
DS1307 rtc(A4, A5);
/*****/
//portas k30
SoftwareSerial K_30_Serial(7,8); //Porta virtual
//Usando pino 7 para Rx e 8 para Tx
/*****/
// portas rel
int porta_rele1 = 6;
int porta_rele2 = 5;
/*****/
//porta sensor temperatura da agua
const int chipSelect = 4;
/*****/
byte readCO2[] = {0xFE, 0X44, 0X00, 0X08, 0X02, 0X9F, 0X25};
byte response[] = {0,0,0,0,0,0,0};
OneWire oneWire(dados); /*Protocolo OneWire*/
/*****/
DallasTemperature sensors(&oneWire);
/*****/
int valMultiplier = 1;
File file;

const uint8_t BASE_NAME_SIZE = sizeof(FILE_BASE_NAME) - 1;
```

```

char fileName[] = FILE_BASE_NAME "00.txt";

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  sensors.begin();
  /**/
  K_30_Serial.begin(9600);
  /**/
  //Define pinos para o rele como saida
  pinMode(porta_rele1, OUTPUT);
  pinMode(porta_rele2, OUTPUT);
  //Estado inicial dos reles - desligados
  digitalWrite(porta_rele1, LOW);
  Serial.println("Desligando bomba de agua");
  digitalWrite(porta_rele2, LOW);
  Serial.println("Desligando bomba de ar");
  /**/
  //Aciona o relógio
  rtc.halt(false);
  //As linhas abaixo setam a data e hora do modulo
  //e podem ser comentada apos a primeira utilizacao
  //rtc.setDOW(WEDNESDAY); //Define o dia da semana
  //rtc.setTime(11, 07, 0); //Define o horario
  //rtc.setDate(17, 11, 2021); //Define o dia, mes e ano
  //Definicoes do pino SQW/Out
  rtc.setSQWRate(SQW_RATE_1);
  rtc.enableSQW(true);
  /**/
  //cria arquivo novo cart o sd
  if (!SD.begin(chipSelect)) {
    Serial.println(F("Inicio falhou!"));
    return;
  }
  while (SD.exists(fileName)) {
    if (fileName[BASE_NAME_SIZE + 1] != '9') {
      fileName[BASE_NAME_SIZE + 1]++;
    } else if (fileName[BASE_NAME_SIZE] != '9') {
      fileName[BASE_NAME_SIZE + 1] = '0';
    }
  }
}

```

```

    fileName [BASE_NAME_SIZE]++;
} else {
    Serial.println(F("N o      poss vel criar arquivo."));
    return;
}
}
file = SD.open(fileName, FILE_WRITE);
if (!file) {
    Serial.println(F("Abertura falhou."));
    return;
}
Serial.print(F("opened: "));
file.println("Data Hora,pCO2,Temp(Water)");
//Serial.println(fileName);
file.close();
/*****/
}

void sendRequest(byte packet[])
{
    while (!K_30_Serial.available())
    {
        K_30_Serial.write(readCO2, 7);
        delay(50);
    }

    int timeout=0;
    while (K_30_Serial.available() < 7 )
    {
        timeout++;
        if(timeout > 10)
        {
            while (K_30_Serial.available())
                K_30_Serial.read();

            break;
        }
        delay(50);
    }
}

```

```

}

for (int i=0; i < 7; i++)
{
    response[i] = K_30_Serial.read();
}
}

unsigned long getValue(byte packet[])
{
    int high = packet[3];
    int low = packet[4];

    unsigned long val = high*256 + low;
    return val* valMultiplier;
}

void loop()
{
    /*****
    Serial.println("Ligando bomba de agua");
    digitalWrite(porta_rele2,HIGH); //Liga rele 2
    Serial.println("Ligando bomba de ar");
    digitalWrite(porta_rele1 , HIGH); //Liga rele 1
    *****/
    int i = 0;
    while(i < 75){// realiza 75 medidas ( aprox. 20 minutos)
        sendRequest(readCO2);
        unsigned long valCO2 = getValue(response);
        Serial.print("Co2 ppm = " + String(valCO2)  +", Temp water = " + St
        delay(100);
        Serial.print("\n");
        sensors.requestTemperatures();
        file = SD.open(fileName , FILE_WRITE);
        file.print(rtc.getDateStr());
        file.print(" ");
        file.print(rtc.getTimeStr());
    }
}

```

```

    file.print(",");
    file.print(valCO2);
    file.print(",");
    file.println(sensors.getTempCByIndex(0));
    file.close();
    delay (15000);
    i = i + 1;
}

/*****
digitalWrite(porta_rele2, LOW); //desLiga rele 2
digitalWrite(porta_rele1, LOW); //desLiga rele 1
delay (2700000); // espera 45 minutos
}

#Libraries
import Adafruit_DHT
import RPi.GPIO as GPIO
import time
from datetime import datetime
import smbus
import os
import serial
import array

os.system('sudo_rmmmod_rtc_ds1307')

bus = smbus.SMBus(1)
address = 0x68
CONV = 32

ser = serial.Serial("/dev/ttyUSB0")
print "Serial_Connected!"
ser.flushInput()
time.sleep(1)

def convTemp(address):
    byte_control = bus.read_byte_data(address, 0x0E)
    if byte_control&CONV ==0:
        bus.write_byte_data(address, 0x0E, byte_control|CONV)
    byte_control = bus.read_byte_data(address,0x0E)

```

```

while byte_control & CONV != 0:
    time.sleep(1)
    byte_control = bus.read_byte_data(address, 0x0E)
return True

```

```
sensor = Adafruit_DHT.DHT22
```

```

pino_sensor = 25
GPIO.setmode(GPIO.BOARD)
GPIO.setup(18, GPIO.OUT)

```

```

file = open('RTC_temp_umid_k30.txt', 'w')
file.write('Data_Hora, Temperatura(oC), Umidade(%), co2(ppm) ')
file.write('\n')

```

```

print('***Lendo os valores de temperatura, umidade e co2... ');
#print('Data Hora, Temperatura, Umidade, co2')

```

```

while (1):
    GPIO.output(18, 0)
    umid, temp = Adafruit_DHT.read_retry(sensor, pino_sensor);
    ser.write(bytearray([0xFE, 0x44, 0x00, 0x08, 0x02, 0x9F, 0x25]))
    time.sleep(.01)
    resp = ser.read(7)
    high = ord(resp[3])
    low = ord(resp[4])
    co2 = (high*256) + low
    #time.sleep(7)
    file = open('RTC_temp_umid_k30.txt', 'a')
    if(umid is not None and temp is not None and co2 is not None):

        now = datetime.now()

        datahora= now.strftime('%d/%m/%Y %H:%M:%S')
        file.write(datahora)
        file.write(', {0:0.1f}, {1:0.1f}, '.format(temp, umid))
        file.write(str(co2))

```

```

file.write('\n')
print('Lido!')

#print('Aguardar 7 segundos para nova leitura...n');
time.sleep(7)
GPIO.output(18,1)
time.sleep(7)

else:
    print('Falha ao ler os dados.')
file.close()

```

## A.2 Programa para gerar gráficos

### A.2.1 Efeitos da bomba nas medições

*Listagem 1: efeitosbomba.py:*

```

#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

# In[33]:

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib
import datetime as dp
import matplotlib.dates as md
import matplotlib.dates as mdates
from datetime import datetime, date, timedelta
from matplotlib import rc, rcParams, dates, cm
import numpy as np
from math import exp

DADOS = [
    "com_bomba_1.txt",
    "com_bomba_2.txt",
    "com_bomba_3.txt",

```

```

    "sem_bomba_1.txt",
    "sem_bomba_2.txt",
    "sem_bomba_3.txt"

]

ref_kh = 12
C_ref = 2400
lista_geral_co2 = []
lista_geral_temp = []
lista_equilibrio = []
lista_temp_equilibrio = []
conc_equilibrio_calculada = []

for i in range(len(DADOS)):
    nome = DADOS[i]

    print(nome)
    df = pd.read_csv(DADOS[i], sep=',')
    #df = df.set_index('Data Hora')
    #-----
    # Filtragem de dados
    lista_filtrada_co2 = []
    lista_filtrada_data = []
    lista_filtrada_temp = []
    A = df["pCO2"].values
    B = df["Data_Hora"].values
    C = df["Temp(Water)"].values

    for n in range(len(df)):
        a = A[n]
        b = B[n]
        c = C[n]

        if (0 < a < 10000):
            lista_filtrada_co2.append(a)
            lista_filtrada_data.append(b)
            lista_filtrada_temp.append(c)
        else:

```

```

pass
dataframe = pd.DataFrame()
dataframe["Data_Hora"] = lista_filtrada_data
dataframe["Temp(Water)"] = lista_filtrada_temp
dataframe["pCO2"] = lista_filtrada_co2

dataframe = dataframe.set_index('Data_Hora')
dataframe.index = pd.to_datetime(dataframe.index,
                                  format = '%d.%m.%Y_%H:%M:%S',
                                  dayfirst=True)
dataframe = dataframe.resample('min').mean()

lista_equilibrio.append(dataframe["pCO2"][ -2:].mean())

matplotlib.rc('xtick', labelsiz e=20)
matplotlib.rc('ytick', labelsiz e=20)

fig, ax = plt.subplots(1, figsize=(20,5))

ax.plot(dataframe["pCO2"],
        color='black',
        linestyle='-',
        label = 'Medi o')

#ax.set_ylim(300,1100)

ax.set(ylabel=r'$Conc. CO_{2}$ (ppm)$')

ax.yaxis.label.set_size(18)

ax.xaxis.set_major_formatter(dates.DateFormatter('%d/%m/%Y_%H:%M:%S'))
ax.legend(prop={'size':16})
#ax.legend.set_size(18)
plt.grid()
ax.grid(linestyle='-', color='black')
ax.set_yticks(np.arange(400, 1100,50))

fig.savefig("graficos/Controle_"+nome[: -4]+".png",
            bbox_inches="tight", dpi = 300)

```

## A.2.2 Tempo de Equilíbrio em Ambiente Saturado e Insaturado

*Listagem 2: satinsat.py:*

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

# In [19]:

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib
import datetime as dp
import matplotlib.dates as md
import matplotlib.dates as mdates
import datetime
from datetime import datetime, date, timedelta
from matplotlib import rc, rcParams, dates, cm
import numpy as np
from math import exp
from matplotlib.patches import Ellipse

DADOS = [
    "DATA78.txt",
    "DATA79.txt"
]

t90 = []
lista_geral_co2 = []
lista_geral_temp = []
lista_equilibrio = []
lista_temp_equilibrio = []

df_geral = pd.DataFrame()
for i in range(len(DADOS)):
    df = pd.read_csv(DADOS[i], sep=',')
    lista_filtrada_co2 = []
    lista_filtrada_data = []
    lista_filtrada_temp = []
```

```

A = df["pCO2"].values
B = df["Data_Hora"].values
C = df["Temp(Water)"].values

for n in range(len(df)):
    a = A[n]
    b = B[n]
    c = C[n]

    if(0<a<10000):
        lista_filtrada_co2.append(a)
        lista_filtrada_data.append(b)
        lista_filtrada_temp.append(c)
    else:
        pass

dataframe = pd.DataFrame()
dataframe["Data_Hora"] = lista_filtrada_data
dataframe["Temp(Water)"] = lista_filtrada_temp
dataframe["pCO2"] = lista_filtrada_co2
matplotlib.rc('xtick', labelsiz=20)
matplotlib.rc('ytick', labelsiz=20)

dataframe = dataframe.set_index('Data_Hora')
dataframe.index = pd.to_datetime(dataframe.index,
                                format = '%d.%m.%Y%H:%M:%S',
                                dayfirst=True)

datahora_1 = dataframe.index[0]
datahora_2 = dataframe.index[len(dataframe)-5]
print(datahora_1, datahora_2)
dataframe = dataframe.resample('min').mean()
matplotlib.rc('xtick', labelsiz=20)
matplotlib.rc('ytick', labelsiz=20)
fig, ax = plt.subplots(1, figsize=(20,7))

ax.plot(dataframe["pCO2"], color='black',
        label = 'Medi o')

ax.set(ylabel=r'$Conc. CO_{2}$ (ppm)$')
ax.set(xlabel=r'$Tempo$')

```

```

ax.yaxis.label.set_size(18)
ax.xaxis.label.set_size(18)
ax.xaxis.set_major_formatter(dates.DateFormatter('%H%M'))
ax.legend(prop={'size':16})
plt.grid()
ax.grid(linestyle='-', color='black')
ax.set_yticks(np.arange(1100, 2000,50))
ax.set_xlim([datahora_1, datahora_2])

ax.axhline(y=1450, xmin=0, xmax=1, color='r', linewidth=1,
           linestyle='-')
ax.xaxis.set_major_locator(mdates.MinuteLocator(interval=3))

z0 = dataframe["pCO2"].values
t0 = dataframe.index
Z = 1450

for n in range(len(dataframe)):
    Z0 = z0[7+n]
    Z1 = z0[7+(4*n)]
    t = abs(Z1-Z0)
    if (t <= (0.90*1450)):
        t1 = dataframe[dataframe["pCO2"]==Z1].index.strftime('%H%M')
        t90.append(str(t1))
        break
    else:
        pass
el = Ellipse((2, -1), 0.5, 0.5)
ax.add_patch(el)
ax.annotate('t$_{90}$', (mdates.date2num(t0[7]), z0[7]),
            xytext=(15, 20),
            textcoords='offsetpoints',
            arrowprops=dict(arrowstyle="fancy",
                            fc="0.1",
                            ec="none",
                            patchB=el,
                            connectionstyle="angle3, "+
                            "angleA=0, "+

```

```
                                "angleB=-90"),  
                                fontsize=30)  
fig.autofmt_xdate()  
fig.savefig("graficos/monitoramento_"+str(i)+".png",  
            bbox_inches="tight",  
            dpi = 300)
```

### A.2.3 Comparativo entre Lei de Henry e medições

*Listagem 3: leidehenryxmedicoes.py:*

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib
import datetime as dp
import matplotlib.dates as md
import matplotlib.dates as mdates
from datetime import datetime, date, timedelta
from matplotlib import rc, rcParams, dates, cm
import numpy as np
from math import exp

#-----
DADOS = [
    "DATA82.txt "
]

for i in range(len(DADOS)):

    df = pd.read_csv(DADOS[i], sep=',')
    anterior = 0
    aux = 59
    pasta = []
    for i in range(int(len(df)/60)):
        pasta.append(str(i)+".txt")
        AUX = df.loc[anterior:int(aux)]
        anterior = int(aux)+1
        aux = aux + 60
        AUX.to_csv("tratados/"+str(i)+".txt",
                    index = False)

referencia = 0
t90 = []
lista_geral_co2 = []
lista_geral_temp = []
lista_equilibrio = []
lista_temp_equilibrio = []
```

```

lista_data_inicial = []
temp = []
df_geral = pd.DataFrame()
#-----
for i in range(len(pasta)):
    nome = pasta[i]
    df = pd.read_csv("tratados/"+pasta[i], sep=',')
    hora_inicial = df["Data_Hora"][0]
    hora_inicial = hora_inicial[11:]
    lista_data_inicial.append(hora_inicial)
#-----
# Filtragem de dados
lista_filtrada_co2 = []
lista_filtrada_data = []
lista_filtrada_temp = []
A = df["pCO2"].values
B = df["Data_Hora"].values
C = df["Temp(Water)"].values

for n in range(len(df)):
    a = A[n]
    b = B[n]
    c = C[n]

    if(0<a<10000):
        lista_filtrada_co2.append((a-referencia))
        lista_filtrada_data.append(b)
        lista_filtrada_temp.append(c)
    else:
        pass

dataframe = pd.DataFrame()
dataframe["Data_Hora"] = lista_filtrada_data
dataframe["Temp(Water)"] = lista_filtrada_temp
dataframe["pCO2"] = lista_filtrada_co2

dataframe = dataframe.set_index('Data_Hora')
dataframe.index = pd.to_datetime(dataframe.index,
                                format = '%d.%m.%Y%H:%M:%S',
                                dayfirst=True)

```

```

dataframe = dataframe.resample('min').mean()

pCO2 = dataframe["pCO2"][-2:].mean()
lista_equilibrio.append(pCO2)
temperatura = dataframe["Temp(Water)"][-2:].mean()
lista_temp_equilibrio.append(temperatura)

z0 = dataframe["pCO2"].values
t0 = dataframe.index
Z = lista_equilibrio[i]
temp.append(dataframe["Temp(Water)"][-2:].mean())
for n in range(len(dataframe)):
    Z0 = z0[7+n]
    Z1 = z0[7+(4*n)]
    t = abs(Z1-Z0)
    if (t <= (0.90*1450)):
        t1 = dataframe[dataframe["pCO2"]==Z1].index
        t1 = str(t1)
        t1 = t1[27:35]
        t90.append(str(t1))
        break
    else:
        pass

df_geral['Temp(Water)'] = lista_temp_equilibrio
df_geral['pCO2'] = lista_equilibrio
df_geral = df_geral.sort_values(by=['Temp(Water)'])
frame = pd.DataFrame()
frame['Inicio'] = lista_data_inicial
frame["t90"] = t90
frame["temp_water"] = temp

matplotlib.rc('xtick', labelsize=20)
matplotlib.rc('ytick', labelsize=20)
fig, ax = plt.subplots(1, figsize=(20,7))

ax.scatter(df_geral["Temp(Water)"], df_geral["pCO2"],
           color='black', label = 'Medi o')

```

```

ax.set(ylabel=r'$Conc. \_CO_{2}$ (ppm)$')
ax.set(xlabel=r'$Temperatura$ gua$ (^oC)$')

ax.yaxis.label.set_size(18)
ax.xaxis.label.set_size(18)
ax.legend(prop={'size':16})
plt.grid()
ax.grid(linestyle='-', color='black')
ax.set_xticks(np.arange(20, 27, 0.5))

fig.savefig("graficos/monitoramento_diario-referencia.png",
            bbox_inches="tight", dpi = 300)

#-----
ref_kh = 29.41 # L.atm/mol
C_ref = 2400 # K
lista_temp = []
lista_temp_k = []
lista_kh = []
conc_ppm = []
conc_co2_ref = 413 #ppm
conc_co2_ref_atm = conc_co2_ref*10**(-6)
temp = df_geral["Temp(Water)"].values
for n in range(len(df_geral)):
    temperatura = temp[n]
    kh = ref_kh*exp(-C_ref*((1/(temperatura+273.15)) - (1/298.15))) #L.atm
    a = conc_co2_ref_atm*44010*500/(kh*0.9)
    conc_ppm.append(a)# mg/L

df_geral["Conc_ppm_calculada"] = conc_ppm

matplotlib.rcParams['xtick', labelsizes=20)
matplotlib.rcParams['ytick', labelsizes=20)
fig, ax = plt.subplots(2, figsize=(20,14))

ax[0].scatter(df_geral["Temp(Water)"],
              df_geral["pCO2"],
              color='black', label = 'Medição')

```

```

ax[0].set(ylabel=r'$Conc.\_CO_{2}\_\$(ppm)\$')
ax[1].set(xlabel=r'$Temperatura\_\$ \_gua\_\$(^oC)\$')

ax[1].set(ylabel=r'$Conc.\_CO_{2}\_\$(ppm)\$')
ax[1].scatter(df_geral["Temp(Water)"],
              df_geral["Conc_ppm_calculada"],
              color='red', label = "Lei\_de\_Henry")
ax[0].yaxis.label.set_size(18)
ax[0].xaxis.label.set_size(18)

ax[1].yaxis.label.set_size(18)
ax[1].xaxis.label.set_size(18)

ax[0].legend(prop={'size':16})
ax[1].legend(prop={'size':16})

ax[0].grid(linestyle='-', color='black')
ax[1].grid(linestyle='-', color='black')

ax[0].set_yticks(np.arange(1400, 2050,50))
ax[1].set_yticks(np.arange(300, 425,25))

ax[0].set_xticks(np.arange(20, 27,1))
ax[1].set_xticks(np.arange(20, 27,1))

ax[0].axvline(x=23.8, color='blue')
plt.legend(prop={'size':16})

fig.savefig("graficos/monitoramento_diario_referencia.png",
           bbox_inches="tight", dpi = 300)

```

### A.3 Programa para enviar dados para planilha

*Listagem 1: envidadostemperaturaemidadedrive.ino:*

```
#include <ESP8266WiFi.h>
```

```

#include "DHT.h"          // Including the library of DHT11
#define DHTTYPE DHT11
#define dht_dpin D2      // Define Pin 0 (D3)

DHT dht(dht_dpin, DHTTYPE);

//Define contador igual a zero
int count = 0;

WiFiClientSecure client;
String textFix1 = "GET /forms/d/e/
1FAIpQLScyIY9dIse-R_nwbJH6WM7_69jXeBagWqQdM591_k9LHrMZiw/
formResponse?ifq&entry.1546252161=";
String textFix2 = "GET /forms/d/e/
1FAIpQLSfZYwD5PgxE8hQJ9HPFSRJILBXMcjMORWGc6banpMNpqhaukQ/
formResponse?ifq&entry.309032823=";

const char* ssid        = "Gabriel ";
const char* password    = "JeWk9E8#";

void setup() {
  dht.begin();
  Serial.begin(115200);
  delay(10);
  Serial.println('\n');

  WiFi.begin(ssid, password);
  Serial.print("Connecting to ");
  Serial.print(ssid); Serial.println(" ...");

  int i = 0;
  while (WiFi.status() != WL_CONNECTED) {
    delay(1000);
    Serial.print(++i); Serial.print(' ');
  }

  Serial.println('\n');
  Serial.println("Connection established!");

```

```

Serial.print("IP address:\t");
Serial.println(WiFi.localIP());
}

void loop()
{
  client.setInsecure();
  float h = dht.readHumidity();
  float t = dht.readTemperature();
  // Testa se retorno valido, caso contrario algo est errado.
  if (client.connect("docs.google.com", 443) == 1)
  {
    String toSend1 = textFix1;
    //String toSend2 = textFix2;
    toSend1 += t;
    //toSend2 += ;
    toSend1 += "&submit=Submit HTTP/1.1";
    toSend2 += "&submit=Submit HTTP/1.1";
    client.println(toSend1); //Enviamos o GET ao servidor-
    client.println("Host: docs.google.com");
    client.stop();
    Serial.println("Dados T enviados.");
  }
  if (client.connect("docs.google.com", 443) == 1) {
    //String toSend1 = textFix1;
    String toSend2 = textFix2;
    //toSend1 += 1;
    toSend2 += h;
    //toSend1 += "&submit=Submit HTTP/1.1";
    toSend2 += "&submit=Submit HTTP/1.1";
    //client.println(toSend1); //Enviamos o GET ao servidor-
    //client.println("Host: docs.google.com"); // -
    //client.println(); // -
    client.println(toSend2); //Enviamos o GET ao servidor-
    client.println("Host: docs.google.com");
    client.println();
    client.stop();
    Serial.println("Dados U enviados.");
  }
}

```

```

else
{
    Serial.println("Erro ao se conectar");
}

if(WiFi.status() != WL_CONNECTED)
{

count = 0;
WiFi.begin(ssid, password);

while (WiFi.status() != WL_CONNECTED && count <= 130)
{
    delay(100);
    Serial.print(".");
    count = count + 1;
}
if ((WiFi.status() == WL_CONNECTED))
{
    Serial.println("");
    Serial.print("Conectado em: ");
    Serial.println(ssid);
    Serial.print("Endere o IP: ");
    Serial.println(WiFi.localIP());

if (ssid=="LoginPrincipal") //coloque aqui
// o nome da rede principal que se deseja conectar
{
    Serial.println("Rede principal conectada");
    delay(100);

}

if (ssid=="LoginAuxiliar") //coloque aqui o nome
// da rede auxiliar que se deseja conectar
{
    Serial.println("Rede auxiliar conectada");
    delay(100);
}
}

```

```

    }
    }
    else {
        delay(10000);
    }
}

```

## A.4 Programa para enviar dados por email

*Listagem 1: enviadadostemperaturaemidadeemail.ino:*

```

#include "Arduino.h"
#include <EMailSender.h>
#include <ESP8266WiFi.h>
const char* ssid = "WIFI USUARIO";
const char* password = "WIFI SENHA";
uint8_t connection_state = 0;
uint16_t reconnect_interval = 10000;
EMailSender emailSend("EMAIL", "EMAIL SENHA");

uint8_t WiFiConnect(const char* nSSID = nullptr, const char*
    nPassword = nullptr)
{
    static uint16_t attempt = 0;
    Serial.print("Connecting to ");
    if(nSSID) {
        WiFi.begin(nSSID, nPassword);
        Serial.println(nSSID);
    }

    uint8_t i = 0;
    while(WiFi.status() != WL_CONNECTED && i++ < 50)
    {
        delay(200);
        Serial.print(".");
    }
    ++attempt;
    Serial.println("");
    if(i == 51) {
        Serial.print("Connection: TIMEOUT on attempt: ");

```

```

    Serial.println(attempt);
    if(attempt % 2 == 0)
        Serial.println("Check if access point available
            or SSID and Password\r\n");
    return false;
}
Serial.println("Connection: ESTABLISHED");
Serial.print("Got IP address: ");
Serial.println(WiFi.localIP());
return true;
}

void Awaits()
{
    uint32_t ts = millis();
    while(!connection_state)
    {
        delay(50);
        if(millis() > (ts + reconnect_interval) && !connection_state){
            connection_state = WiFiConnect();
            ts = millis();
        }
    }
}

void setup()
{
    Serial.begin(115200);

    if(!SPIFFS.begin()){
        Serial.println("An Error has occurred while mounting SPIFFS");
        return;
    }

    Serial.println("ReadDir");
    Dir dir = SPIFFS.openDir("/");
    while (dir.next()) {
        Serial.print(dir.fileName());
        if(dir.fileSize()) {

```

```

        File f = dir.openFile("r");
        Serial.println(f.size());
    }
}

connection_state = WiFiConnect(ssid, password);
if(!connection_state) // if not connected to WIFI
    Awaits();          // constantly trying to connect

EMailSender::EMailMessage message;
message.subject = "Soggetto ";
message.message = "MENSAGEM!";

EMailSender::FileDescriptor fileDescriptor [1];
fileDescriptor [0].filename = F("test.txt");
fileDescriptor [0].url = F("/test.txt");
fileDescriptor [0].storageType =
EMailSender::EMAIL_STORAGE_TYPE_SPIFFS;

//fileDescriptor [0].filename = F("logo.jpg");
//fileDescriptor [0].url = F("/logo.jpg");
//fileDescriptor [0].mime = "image/jpeg";
//fileDescriptor [0].encode64 = true;
//fileDescriptor [0].storageType =
EMailSender::EMAIL_STORAGE_TYPE_SPIFFS;

EMailSender::Attachments attachs = {1, fileDescriptor};

EMailSender::Response resp =
emailSend.send("gostodetorta@gmail.com", message, attachs);

Serial.println("Sending status: ");
Serial.println(resp.status);
Serial.println(resp.code);
Serial.println(resp.desc);
}

void loop()
{

```

```
}
```

## A.5 Programa para baixar os dados que foram enviados por email

*Listagem 1: downloaddadoemail.py:*

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

import email
import getpass, imaplib
import sys
import os
from imbox import Imbox # pip3 install imbox
import traceback

host = "imap.gmail.com"
username = "*****@gmail.com"
password = '*****'
download_folder = "/Users/peterkid/UFPR/UFPR_2021/"

if not os.path.isdir(download_folder):
    os.makedirs(download_folder, exist_ok=True)

mail = Imbox(host, username=username, password=password,
ssl=True, ssl_context=None, starttls=False)
messages = mail.messages()
i = 0
for (uid, message) in messages:
    mail.mark_seen(uid)

    for idx, attachment in enumerate(message.attachments):
        try:
            att_fn = attachment.get('filename')
            number_as_string = str(i)
            download_path = f"{download_folder}/{att_fn[:-4]}"
            +number_as_string + ".csv"
            #download_path = f"{download_folder}/{att_fn}"
```

```
print(download_path)
with open(download_path, "wb") as fp:
    fp.write(attachment.get('content').read())
i=i+1
number_as_string = str(i)
except:
    print(traceback.print_exc())
```

```
mail.logout()
```