

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PEDRO GABRIEL GROCHOCKI GABRIEL

DESENVOLVIMENTO DE UM EQUILIBRADOR PARA MEDIÇÃO DE GÁS CO₂
DISSOLVIDO EM ÁGUA

CURITIBA

2023

PEDRO GABRIEL GROCHOCKI GABRIEL

DESENVOLVIMENTO DE UM EQUILBRADOR PARA MEDIÇÃO DE GÁS CO₂
DISSOLVIDO EM ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre

Orientador: Michael Mannich

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Gabriel, Pedro Gabriel Grochocki.

Desenvolvimento de um equilibrador para medição de gás CO₂
dissolvido em água. / Pedro Gabriel Grochocki Gabriel. – Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Michael Mannich.

1. Engenharia ambiental. 2. Gases estufa. 3. Marble. 4. Instrumentos
de medição. I. Mannich, Michael. II. Universidade Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **PEDRO GABRIEL GROCHOCKI GABRIEL** intitulada: **Desenvolvimento de equilibrador para medição de gases dissolvidos em água**, sob orientação do Prof. Dr. MICHAEL MANNICH, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 31 de Janeiro de 2023.

Assinatura Eletrônica

31/01/2023 14:54:18.0

MICHAEL MANNICH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

31/01/2023 15:10:49.0

TOBIAS BERNWARD BLENINGER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/01/2023 22:23:42.0

FERNANDO AUGUSTO SILVEIRA ARMANI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, em especial aos meus pais, pela paciência, dedicação e por sempre acreditarem em mim.

Ao meu orientador, Michael Mannich, pelos ensinamentos, dedicação e amizade, para que este trabalho fosse concluído.

Aos amigos que sempre estiveram presentes quando precisei: Paulo Henrique M. Abrahão, Thales E. Guareschi e Tomás F. Marques.

A Ana Lia Warcheski que me ajudou muito nas medições de campo e laboratório.

Ao professor Roman Carlos Rios, pelo acesso a lagoa usada nesse estudo.

A Victória M. Zanona pelos auxílios com o laboratório.

Ao professor Christopher T. Blum por ceder as instalações do Herbário Escola de Florestas Curitiba (EFC) para fornecimento de energia elétrica para os testes iniciais.

A Banca que aceitou avaliar esse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos muito obrigado.



Curitiba, Janeiro 2023

RESUMO

Este documento discorre sobre o desenvolvimento de um equilibrador do tipo *marble*, para monitoramento de gases dissolvidos em água. A montagem constitui no uso de sensores de temperatura da água e gás carbônico, cujo objetivo é de realizar o monitoramento desses parâmetros em água com alta frequência temporal. Os sensores utilizados foram o K30 para medição da concentração de CO₂ e DS18D20 para temperatura da água. O sistema foi montado utilizando a plataforma Arduino como controlador e outros componentes eletrônicos, sendo realizados testes em ambiente de laboratório e em campo, para identificar as limitações do equipamento, bem como o aperfeiçoamento da montagem e consumo de energia do equipamento. Os resultados das medições foram comparados com a titulação de alcalinidade bem como com a Lei de Henry, obtendo erros abaixo de 5,5% 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-chaves: Gases dissolvidos, desenvolvimento, gases do efeito estufa, equilibrador.

ABSTRACT

This document discusses the development of a marble-type equilibrator for monitoring dissolved gases in water. The assembly uses water and carbon dioxide temperature sensors, whose objective is to monitor these parameters in water with a high temporal frequency. The sensors used were the K30 to measure the CO₂ concentration and the DS18D20 to measure the water temperature. The system was assembled using the Arduino platform as a controller and other electronic components, with tests being carried out in a laboratory environment and in the field to identify the limitations of the equipment as well as the improvement of assembly and energy consumption of the equipment. The results of the measurements were compared with the alkalinity titration as well as with Henry's Law, obtaining errors below 5.5%, suggesting that the adopted strategy can serve as a guide for similar studies in Brazil since many times the costs of this type of monitoring are impeditive.

Key-words: Dissolved gases, development, greenhouse gases, equilibrator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Concentrações de CO ₂ na atmosfera medida no observatório de Mauna Loa, Havaí, EUA no período de março/1958 à outubro/2022. (NOAA, 2022).	21
Figura 2 – Frações das espécies químicas do sistema carbonato com variação do pH.	24
Figura 3 – Ilustração do efeito da temperatura, pressão e salinidade nas concentrações das espécies do sistema carbonato (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001)	25
Figura 4 – Análise <i>headspace</i> 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.	30
Figura 5 – Esquema do funcionamento de um equilibrador <i>spray</i> . A 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.	31
Figura 6 – 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.	32
Figura 7 – Esquema do funcionamento de um equilibrador <i>bubbles</i> . O sistema consiste no bombeamento de água para a câmara, sistema para a secagem do ar coletado, passagem pelo sensor de medição da espécie química, bombeamento do ar e pedra porosa para geração de bolhas na recirculação do gás.	33
Figura 8 – 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, dessecante de ar e as vazões de cada equipamento. (1) Bomba de água, (2) mangueira de entrada de água, (3) tubo fino para equilíbrio de pressão, (4) entrada do sensor de temperatura, (5) equilibrador, (6) mangueiras para circulação de ar e (7) caixa estanque com os componentes eletrônicos.	37
Figura 9 – Componentes usados para o bombeamento da água.	38
Figura 10 – Componentes usados para o circuito.	39

Figura 11	–Transferência do esquema do circuito impresso e furação para a placa de fenolite (11a).	40
Figura 12	–(1) conversor de tensão, (2) módulo RTC, (3) relê do acionamento da bomba de gás, (4) módulo SD, (5) relê do acionamento da bomba de água, (6) Arduino nano, (7) alimentação de 12V, (8) conector do sensor K30, (9) conector do sensor de temperatura da água, (10) conector do medidor de corrente SCT013.	40
Figura 13	–Algoritmo que controla o funcionamento do sistema. O algoritmo realiza o teste da conexão dos componentes e sensores retornando na tela a presença do erro quando o Arduino está conectado em um computador (se não estiver é possível notar pela ausência de um segundo clique que o relê faz quando acionado), no caso de pleno funcionamento é criado o arquivo de salvamento de dados. O Arduino também controla o tempo de funcionamento de cada bomba, sensor e a frequência de aquisição de dados.	41
Figura 14	–Medições da umidade dentro da tubulação de recirculação de gás do equilibrador com <i>Water-trap</i> + filtro hidrofóbico e <i>Water-trap</i> + filtro hidrofóbico e dessecador com sílica gel.	42
Figura 15	–Esquema da montagem do sistema de geração e medição de umidade.	42
Figura 16	–Variação da umidade dentro da tubulação de recirculação de gás do equilibrador com longo período de funcionamento.	43
Figura 17	–Problemas causados devido à variação da tensão de 5,0V para 4,4V no sensor K30.	43
Figura 18	–Caixa usada para acondicionar o sensor K30, facilitando o fluxo de passagem do gás e impedindo a contaminação com gases do entorno.	44
Figura 19	–Esquema do sensor K30 com os conectores para calibração em 0ppmv, 400ppmv e 800ppmv.	45
Figura 20	–Caixa montada com as conexões de engate pneumático, conector 4 pinos para conexão com a placa de circuito impresso e chave para calibração manual (conectada no <i>switch</i> do sensor).	45

Figura 21	–Montagem do circuito em conjunto com o sistema de secagem de gás. As setas indicam o sentido de passagem do gás. A entrada do gás proveniente do equilibrador se dá pela parte inferior. As setas na cor vermelha indicam a passagem do gás úmido, as setas verdes indicam a passagem de gás seco antes da bomba e as setas roxas indicam a passagem de gás seco pós bombeamento e pronto para a passagem pelo sensor, voltando para o equilibrador. Em detalhe: (1) <i>water-trap</i> e os filtros de material particulado (3) e hidrofóbico (4), seguindo pelo filtro com sílica gel (5) e entrando na bomba de gás (6), sendo direcionado para a caixa do sensor K30 (7) e entrando novamente no equilibrador.	46
Figura 22	–Medição de alcalinidade total com auxílio de pHmetro de bancada.	47
Figura 23	–Mapa dos locais em que foram realizadas medições com o equilibrador.	48
Figura 24	–Equilibrador durante a medições.	48
Figura 25	–Oxidação causada na malha de filtragem da bomba 25a e engate rápido para a mangueira de água 25b.	49
Figura 26	–Peças de substituição para solucionar os problemas de oxidação.	49
Figura 27	–Exemplo de resultado de uma série de medições de pCO ₂ com equilibrador. Os pontos pretos são os resultados da medição de concentração de gás CO ₂ dissolvido. Cada conjunto de pontos pretos representa uma medição. O intervalo entre cada ponto é de 15 segundos, sendo o tempo total de funcionamento de 15 minutos e o intervalo típico entre as medições é de 45 minutos.	50
Figura 28	–Exemplo de resultado de uma medição de pCO ₂ com equilibrador. Os dados dentro do retângulo preto são referentes aos dois últimos minutos de medição e a média desses valores é usada como sendo a concentração de equilíbrio e para o cálculo do t ₉₀	50
Figura 29	–Resultados das medições de pCO ₂ medido em água com o equilibrador em relação a temperatura da água (pontos pretos) e o resultado esperado considerando a lei de Henry (reta vermelha).	51
Figura 30	–Resultados das medições de pCO ₂ medido em água com aquecimento e resfriamento brusco. Os pontos pretos são as medições do equilibrador e a reta vermelha os resultados esperados considerando a lei de Henry.	51
Figura 31	–Resultados monitoramento com equilibrador e titulação de alcalinidade.	52
Figura 32	–Vista inferior da placa de circuito impresso.	66
Figura 33	–Vista superior da placa de circuito impresso.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos da montagem de equilibradores do tipo <i>marble</i> com base na literatura. * Tempo para a concentração atingir 90% da concentração real.	32
Tabela 2 – Tabela com os erros entre a titulação e os resultados obtidos com o equilibrador para os três locais de medição.	53
Tabela 3 – Desenho esquemático do circuito.	67
Tabela 4 – Custos envolvidos na construção do equilibrador <i>marble</i> em comparação com o custo de equilibrador comercial.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
GEE	Gases do efeito estufa
pCO ₂	Concentração de gás carbônico dissolvido
CID	Carbono inorgânico dissolvido
COD	Carbono orgânico dissolvido
POC	Carbono orgânico particulado
MO	Matéria orgânica
NDIR	Sensor de gás por infravermelho não dispersivo
SD	Secure Digital
IR	Radiação infravermelha
RTC	Real Time Clock
UR	Umidade Relativa
ml	Mililitro
ppmv	Partes por milhão por volume

LISTA DE SÍMBOLOS

Pg	Petagrama
Tg	Teragrama
ϕ	Diâmetro
H	Altura
Q_{in}	Vazão de entrada
t_{90}	Tempo para a concentração atingir 90% da concentração final
V	Volt
gb	Gigabyte
W	Watts

CONTEÚDO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
1.2	Estrutura do Trabalho	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Efeito Estufa	19
2.2	Os principais gases indutores do efeito estufa	19
2.3	Ciclo do carbono	22
2.3.1	Sistema Carbonato	23
2.3.1.1	Efeitos da Temperatura, Salinidade e Pressão	24
2.4	Lei de Henry	25
2.5	Gases do efeito estufa em reservatórios	26
2.6	Medição de concentração de gases	27
2.6.1	Medições por meio de sensor de gás por infravermelho não dispersivo (NDIR)	28
2.7	Medição de gases dissolvidos	29
2.7.1	Equilíbrio da membrana	29
2.7.2	Análise <i>headspace</i>	30
2.7.2.1	Equilibradores	31
2.8	Sensor K30	33
3	METODOLOGIA	35
3.1	Desenvolvimento do equilibrador <i>marble</i>	35
3.1.1	Montagem	36
3.2	Testes de desenvolvimento/aprimoramento	41
3.2.1	Controle da umidade no sistema	42
3.2.2	Efeitos da variação da tensão de alimentação do sistema	43
3.2.3	Vedação do sistema e efeitos da pressão	44
3.3	Consumo elétrico	46
3.4	Titulação de alcalinidade	46
3.5	Locais de Teste	47
3.5.1	Efeitos das condições de campo no equipamento	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Resultado das medições em laboratório	51
4.2	Resultado das medições	52

5 CONCLUSÃO	54
6 REFERÊNCIAS	55
APÊNDICE A Placa de circuito impresso	65
APÊNDICE B Códigos	68
B.1 Programa para o equilibrador	68
APÊNDICE C Custos	74

1 INTRODUÇÃO

Entre 1990 e 2022, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) divulgou seis relatórios de avaliação, nos quais se resumem os conhecimentos sobre as mudanças climáticas com embasamento na literatura publicada. No quinto relatório o IPCC conclui que há uma clara influência humana no clima. Segundo o IPCC (2022), a principal causa das mudanças climáticas como resultado da ação humana, é o aumento dos gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, sendo os principais, o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4).

Através de suas propriedades físico-químicas, os GEE mantêm o calor na atmosfera, contudo, o aumento da concentração desses gases pode levar a um aumento na temperatura do ar global. De modo a prever o quão grande será esse aumento, além de como o clima se desenvolverá no futuro, é de grande interesse o monitoramento dos principais GEE. Conhecer as fontes e sumidouros naturais e antropogênicos desses gases é de suma importância para um melhor entendimento do ciclo do carbono. O grande número de estudos mostrou que os lagos, mesmo cobrindo menos de 3% da superfície terrestre, podem alterar significativamente a magnitude do sumidouro de carbono terrestre (BORGES; ABRIL, 2011; BUTMAN; RAYMOND, 2011; BATTIN et al., 2009; COLE et al., 2007; DOWNING et al., 2006; YOON et al., 2016).

O fluxo de um gás entre a interface água-ar é controlado pela diferença da concentração do gás na água, e a em equilíbrio com a pressão parcial do gás no ar, calculada com a lei de Henry, além da constante de proporcionalidade. Enquanto as concentrações podem ser obtidas por meio das medições de concentrações do gás no ar e na água de superfície, além dos dados de temperatura e pressão, a constante de proporcionalidade é mais difícil de avaliar (COLE et al., 2010; MCKENNA; MCGILLIS, 2004). Cole et al. (2010) recomendam medidas diretas de k em vez de estimativas derivadas de modelos de velocidade do vento, quando o fluxo de gás for um componente importante no estudo. Felizmente, a determinação do fluxo pode ser feita facilmente através de câmaras flutuantes, entretanto, pouco se fala na literatura sobre medições diretas da concentração de CO_2 (pCO_2) em conjunto da medição de fluxo para a determinação de k .

Ditosamente, métodos com a coleta de amostras e medições diretas vêm sendo utilizados com sucesso para o monitoramento da concentração de pCO_2 . Dentre esses métodos, destaca-se o uso de equilibradores, implantados com sucesso para medições contínuas de pCO_2 em grandes rios e estuários (FRANKIGNOULLE et al., 2001; YOON et al., 2016; GRIFFITH; RAYMOND, 2011; COTOVICZ et al., 2020), entretanto, o seu alto custo financeiro e energético para a implementação e operação, podem ser impeditivos

para esse tipo de monitoramento.

1.1 OBJETIVOS

À luz da discussão anterior, no presente trabalho propõe-se desenvolver um equilibrador para realizar amostragens de gases dissolvidos em água. Para tal, alguns objetivos específicos foram estabelecidos:

- Comparações entre a concentração de gás CO_2 dissolvido em água e medido pelo aparelho, e o medido por método químico;
- Comparação entre os resultados de tempo de resposta do aparelho, seu consumo energético e erros de medição pelo equipamento com os de equilibradores encontrados na literatura.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Na sequência ao capítulo introdutório, apresenta-se o Capítulo 2 com os fundamentos teóricos e a revisão da literatura sobre o tema proposto. O escopo dessa fundamentação e revisão envolveu, inicialmente, uma abordagem acerca do tema "variabilidade climática e efeito estufa", buscando revelar a variação natural do clima e suas origens. Posteriormente, encontra-se, no texto, uma revisão sobre as emissões de GEE por áreas alagadas em diversas regiões do globo e os principais métodos e técnicas de medição e estimativa das emissões de GEE. Por fim, é apresentada as técnicas de medição de concentração de gases, além dos equipamentos usados para medições de gases dissolvidos.

No Capítulo 3 aborda-se a metodologia utilizada para o desenvolvimento do sistema, com validação das medições via titulação em laboratório, permitindo então, responder ao objetivo central desta dissertação de avaliação qualitativa no que tange à medição das concentrações de CO_2 dissolvido em água. Na primeira parte desse capítulo são descritas a montagem do sistema como um todo, desde a sua programação e quais os sensores usados. Com os testes em laboratório, foi possível verificar a necessidade de adaptação de outros equipamentos aos já existentes.

Posteriormente, encontra-se uma descrição das técnicas efetivamente empregadas e os equipamentos utilizados, e como foi realizado o cálculo das concentrações para fins da validação dos resultados medidos com o equipamento. Encontra-se também a caracterização das áreas utilizadas no estudo, bem como as características físicas do local. Buscou-se, com o monitoramento, abranger condições distintas do clima, de modo a testar a robustez do equipamento.

No Capítulo 4 estão descritos os resultados encontrados nos testes realizados. Está descrita, também, a utilização da lei de Henry, que se utiliza de equações, que consideram as características da água, temperatura e concentração do gás na atmosfera, a fim de se calcular o equilíbrio do gás em sua forma dissolvida. Por fim, há um comparativo entre os resultados obtidos e os encontrados na literatura.

No Capítulo 5 apresentam-se as conclusões e propostas para o aprofundamento dos estudos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A atmosfera terrestre é uma camada de gases que envolve o planeta, sendo mantida pela atração gravitacional da Terra (ROCHA, 2009). À Terra pode suportar uma grande variedade de seres vivos devido a seus diversos climas regionais, que variam do frio extremo nos polos a altas temperaturas no Equador. O clima regional é frequentemente descrito como o clima médio em um lugar por mais de 30 anos (CPTEC, 2022).

A manutenção da temperatura é garantida pela capacidade das moléculas de GEE de absorverem boa parte da radiação eletromagnética do tipo infravermelho recebido do Sol e emitida pela superfície terrestre, pela atmosfera e pelas nuvens (ROCHA, 2009). Na absorção da radiação infravermelha, há um processo de excitação vibracional de suas moléculas, que é refletida em sua temperatura (ATKINS, 2004), podendo haver uma emissão dessa energia em todas as direções, inclusive de volta à superfície terrestre, fazendo com que haja um aquecimento natural do planeta (BARRY R;CHORLEY, 2013). Esse mecanismo é chamado de efeito estufa (IPCC, 2022).

O clima global esfriou e aqueceu ao longo da história (EPA, 2022). Hoje, estamos presenciando um aquecimento incomumente rápido, o consenso científico é que os gases de efeito estufa, que estão aumentando por causa das atividades humanas, estão alterando as condições climáticas (IPCC, 2022).

Com o início da era industrial, a atividade humana tem ocasionado em um aumento de GEE para a atmosfera. Jean-Baptiste Fourier (1768-1830), famoso matemático e físico francês do século XIX, foi, em 1827, possivelmente, o primeiro cientista a formalizar uma teoria sobre o efeito dos gases estufa. Fourier fez um balanço entre a quantidade de energia enviada à Terra pelo Sol e quantidade de energia que a mesma irradia para o espaço. A partir desse balanço, a temperatura média da Terra deveria ser muito mais baixa do que é. Ele então especulou que a atmosfera deveria reter calor para manter sua temperatura (FUMIÃ; SILVA, 2022).

No ano de 1859, é descoberto pelo cientista irlandês John Tyndall que a água e o dióxido de carbono absorvem, em uma banda específica, a radiação infravermelha, podendo regular a temperatura da Terra (TYNDALL, 1859). E no ano de 1897, o cientista sueco Svante Arrhenius publicou a teoria de que as emissões de dióxido de carbono levariam a um aquecimento global e supôs que os oceanos funcionariam como um sumidouro de carbono (ARRHENIUS; HOLDEN, 1897). Entretanto, somente na segunda metade do século XX, os cientistas começaram a considerar o dióxido de carbono como um perigo potencial.

2.1 EFEITO ESTUFA

Todo o processo se inicia pelo Sol, a fonte primária, que emite energia ao planeta na forma de radiação. De toda a energia emitida pelo Sol que chega ao planeta Terra, cerca de 31% da radiação é refletida de volta para o espaço pelas nuvens, aerossóis, gelo, neve, areia e pela própria ação da atmosfera e da superfície terrestre (KIEHL; TRENBERTH, 1997). Dos 69% restantes, 20% dessa radiação é absorvida pela atmosfera, e 49% absorvida pela superfície da Terra (VAREJÃO, 2001).

A mistura de gases na atmosfera forma um sistema complexo. Certos gases apresentam a característica de interagir com a radiação infravermelha emitida pela superfície do planeta (ROCHA, 2009). 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, 2006), o que aumenta a energia interna do sistema. Esse aumento resulta em um aumento da temperatura do gás, provocando aquecimento adicional da atmosfera e da superfície.

Embora existam diversos gases, três 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%, o Oxigênio (O_2) 20,946% e Argônio (Ar) 0,934% (WILLIAMS, 2021). 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), hidrocloro fluorcarbonetos (HCFC), hidrofluorcarbonetos (HFC) e ozônio (O_3). Esses têm sido responsáveis pela manutenção da temperatura média da superfície terrestre em torno de $15^\circ C$. Sem esse efeito, a temperatura diminuiria para $-18^\circ C$ (JUNGES et al., 2020).

2.2 OS PRINCIPAIS GASES INDUTORES DO EFEITO ESTUFA

O mais importante gás de efeito estufa é o vapor de água (GUIMARÃES; DORN, 2015). Segundo Pina et al. (2011), nos 100 metros da atmosfera mais próxima da superfície da Terra, a maior contribuição para o efeito estufa é do vapor d'água. Ainda, acrescentam os autores, que se forem considerados apenas o montante da energia que é absorvida pelos gases-estufa, o vapor de água é responsável por algo em torno de 92% dela. Essa contribuição decresce com a altitude, mas se estima que, para o efeito total, ela fique em torno de 75% (PINA et al., 2011). Entretanto, o vapor de água não contribui para o aumento desse efeito. Isso porque, embora suas moléculas tenham um alto poder de absorver as ondas curtas (a causa do efeito estufa), a quantidade desse vapor na atmosfera se mantém aproximadamente constante, controlada por processos naturais (TRENBERTH, 2003).

Mesmo quando a temperatura aumenta, o equilíbrio desses vapores é mantido devido ao controle natural dos processos de condensação e evaporação (ROCHA, 2009). À vista disso, na prática, não há interferência de água no aumento da retenção do calor. Além disso, segundo Rocha (2009), a contribuição antropogênica de vapor de água não seria suficiente para aumentar a sua concentração na atmosfera.

Entretanto, outros gases estão sendo incrementados na atmosfera pelas atividades humanas, os quais contribuem para o aumento do efeito estufa e conseqüentemente para o aquecimento do planeta. Segundo o IPCC (2022), os gases que mais impactam no aumento do efeito estufa são o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O) e os clorofluorcarbonos (CFCs).

No que concerne à influência antropogênica, o CO_2 é considerado o gás de efeito estufa mais importante, já que sua concentração vem crescendo com maior intensidade na atmosfera nos últimos anos (IPCC, 2022). Tal aumento está 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 (ANDEL, 1998).

A concentração global de dióxido de carbono atmosférica aumentou de um valor pré-industrial (~ 1850) de cerca de 280 ppmv para 416 ppmv em 2022, tendo um período de permanência na atmosfera entre 50 a 200 anos (IPCC, 2022).

A quantidade de CO_2 tem aumentado cerca de 25% desde o início da Revolução Industrial (IPCC, 2022), quando sua razão de mistura era da ordem de 280 ppmv. A Figura 1 apresenta a série temporal da variação da concentração do CO_2 atmosférico medido desde 1958 no observatório da montanha de Mauna Loa no Havaí. A taxa de aumento tem sido, em média, 1 ppmv/ano, mas tem aumentado 1,5 ppmv/ano nos anos recentes.

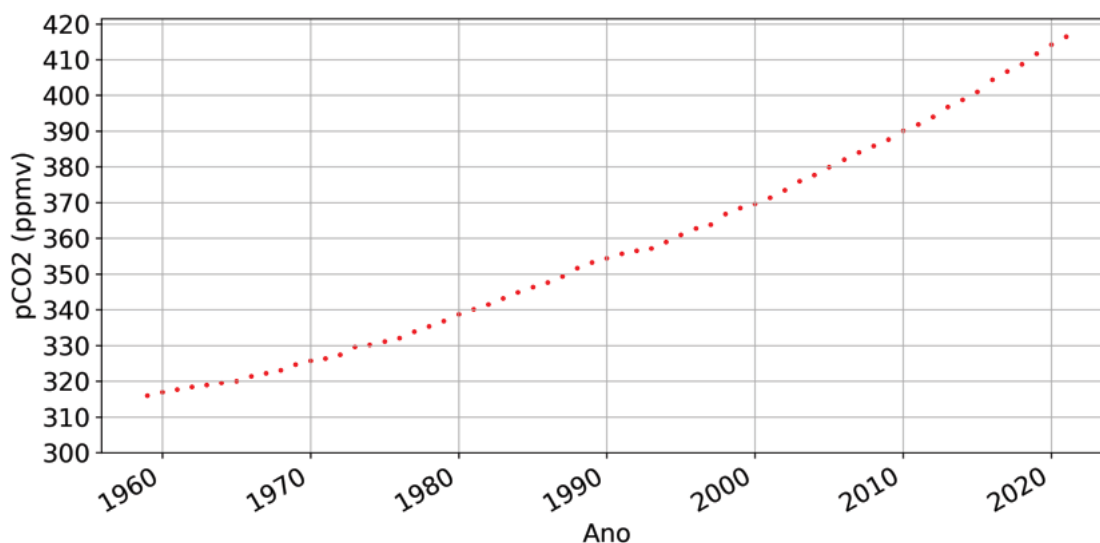


Figura 1 – Concentrações de CO₂ na atmosfera medida no observatório de Mauna Loa, Havaí, EUA no período de março/1958 à outubro/2022. (NOAA, 2022).

As atividades humanas e os sistemas naturais são as principais fontes de GEE (GAO, 2018). A primeira, tem sido foco da atenção governamental em muitos países, e tem sido reconhecida através de compromissos nacionais no Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança Climática (UNFCCC, 1998) e seus inventários de emissões de GEE. O último, segundo GAO (2018), diferentemente do primeiro, tem níveis mais altos de incerteza e deve ser investigado cientificamente. Os sistemas naturais incluem incêndios florestais, oceanos, pântanos, vulcões e terremotos (GAO, 2018). Por exemplo, Crutzen (1980) relatou que incêndios florestais totalizaram 2.200 Tg das emissões do carbono global anual. Angell (1987) identificou a área do mar equatorial como a maior fonte global de CO₂. Bastviken et al. (2011) especularam que o CH₄ global anual liberado de ecossistemas de água doce foi de aproximadamente 100 Tg. Schmincke et al. (1997) descobriu que as erupções vulcânicas emitem grandes quantidades de gases canônicos, incluindo CH₄ e CO₂, que são diretamente transportados para a atmosfera.

Depois do CO₂ e do vapor de água, o metano (CH₄) é o gás indutor do efeito estufa de maior importância (BAIRD et al., 2002). O metano é produzido por bactérias no aparelho digestivo do gado (PIROLA; ANDRIGHETTO, 2022) e, em menores proporções, outros ruminantes e cupins, aterros sanitários, pântanos, plantações inundadas, mineração de carvão e queima de biomassa (LAPA et al., 2004). Além dessas fontes naturais, estão a digestão de biomassa, manejo de resíduos, manipulação de combustíveis fósseis e escapes de gás natural.

Apesar de ter um tempo de permanência na atmosfera de cerca de 10 anos, ele contribui com aproximadamente 15% do efeito estufa e absorve 25 vezes mais calor que o CO₂ (EPA, 2022). A sua concentração desde o período pré-industrial, que era de 715 ppbv, aumentou cerca de 140%. Presume-se que o aumento do nível de CH₄ atmosférico

seja consequência de atividades humanas, devido ao aumento da produção de alimentos, o uso de combustíveis fósseis e o desflorestamento (PETIT et al., 1999).

A expansão de áreas alagadas que ocorrem por inundação para produzir mais energia hidrelétrica soma-se às fontes de emissão antrópicas de metano (WANG et al., 2021). O volume de metano produzido após inundações depende significativamente da idade do reservatório, da profundidade e da área alagada. Reservatórios profundos e relativamente pequenos produzem muito menos que os mais rasos e extensos (ROCHA, 2009).

2.3 CICLO DO CARBONO

As principais formas do carbono na natureza se constituem em compostos orgânicos existentes nas plantas e nos animais, assim como também combinado com elementos inorgânicos nas rochas e minerais. O carbono circula o ambiente através da crosta terrestre, água e do ar e faz parte de um grande ciclo biogeoquímico, se apresentando de dois modos: um rápido ao nível biológico, e um lento, ao nível geológico (FROTA; VASCONCELOS, 2019).

O ciclo rápido se caracteriza principalmente pela produção de CO_2 , através do carbono existente na atmosfera em forma de outros gases, sendo usados pelos organismos vivos compondo suas células, compostos dissolvidos nos oceanos e em minerais carbonatados existentes no fundo dos oceanos (FROTA; VASCONCELOS, 2019).

A existência do CO_2 é essencial à vida no planeta, sendo necessário para a ocorrência da fotossíntese, processo em que, sob a ação da luz solar, as plantas e algumas algas absorvem o CO_2 do ar atmosférico gerando oxigênio e hidratos de carbono em forma de açúcares (LIMA et al., 2017).

Em paralelo, através da respiração realizada pelos animais, O_2 é consumido e CO_2 é gerado, que será novamente utilizado pelas plantas na fotossíntese e que na ausência de luz solar realizam a reação inversa (LIMA et al., 2017).

O mais lento ocorre em uma escala de milhões de anos e integra a própria estrutura do planeta. A maior parte do carbono se encontra na litosfera (oceanos, rios e solo) na forma pura, como grafite ou diamante, ou combinado com outros elementos e compostos, principalmente o carvão, o petróleo e as rochas do tipo carbonatos (FROTA; VASCONCELOS, 2019).

Por meio da erosão, os carbonatos são arrastados para os lagos, rios e oceanos, sendo acumulados ao longo do tempo. Por meio da subdução onde se encontram as placas tectônicas, sendo arrastadas para o manto da terra, ficando sujeitas a grandes pressões e temperaturas, ocorrendo assim a fusão das rochas sedimentares, que reagem com outros minerais produzindo grande quantidade de gás carbônico. O CO_2 , em conjunto de outros

gases, é devolvido à atmosfera através das explosões vulcânicas, completando assim o ciclo (FROTA; VASCONCELOS, 2019).

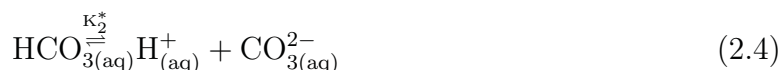
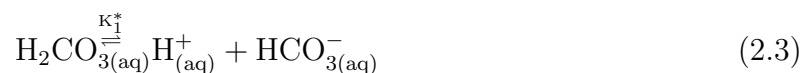
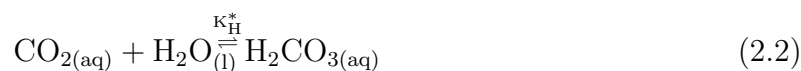
2.3.1 SISTEMA CARBONATO

As águas naturais (oceano e lagos de água doce, lagoas e riachos) atuam como uma importante *interface* entre a camada da Terra que compõe a sua superfície sólida (litosfera) e a atmosfera, e também entre esses compartimentos ambientais e grande parte da biosfera (LOWER, 1999).

Embora seja comum afirmar que a composição das águas naturais é controlada por uma combinação de processos geoquímicos e biológicos, também é verdade que esses processos são, em certa medida, afetados pela composição das águas (SZIKSZAY, 1993). Dentre os parâmetros de composição da água, poucos são mais importantes que o pH, ou seja, da atividade dos íons (H^+) e a alcalinidade. Este último afeta o grau em que as águas são tamponadas contra mudanças no pH. As águas naturais contêm uma variedade de ácidos e bases fracos que incluem os principais elementos presentes nos organismos vivos (LOWER, 1999).

As espécies químicas que compõem o sistema carbonato são CO_2 gasoso ($CO_{2(g)}$); CO_2 dissolvido ($CO_{2(aq)}$); ácido carbônico (H_2CO_3); bicarbonato (HCO_3^-); carbonato (CO_3^{2-}); e sólidos contendo carbonato. Compreendendo um dos principais sistemas ácido-base conjugados em águas naturais (SNOEYINK; JENKINS, 1980).

O equilíbrio do CO_2 com a água pode ser demonstrado pelas Equações 2.1 a 2.4 (WOOSLEY, 2021).



Onde os subscritos g , l e aq referem-se ao estado da espécie (gás, líquido, e soluções aquosas, respectivamente).

Das equações acima, as constantes de dissociação estequiométricas (K_i^*) são:

$$K_0 = \frac{[CO_{2(aq)}]}{[CO_{2(g)}]} \quad (2.5)$$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] [\text{H}(\text{aq})^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad (2.6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] [\text{H}(\text{aq})^+]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} \quad (2.7)$$

Onde os colchetes indicam as concentrações totais da substância. A equação K_0 foi determinada por Weiss (1974) em uma ampla faixa de temperaturas e salinidades e se tornou a única formulação comumente usada.

A Figura 2 apresenta as frações das espécies químicas do sistema carbonato com variação do pH.

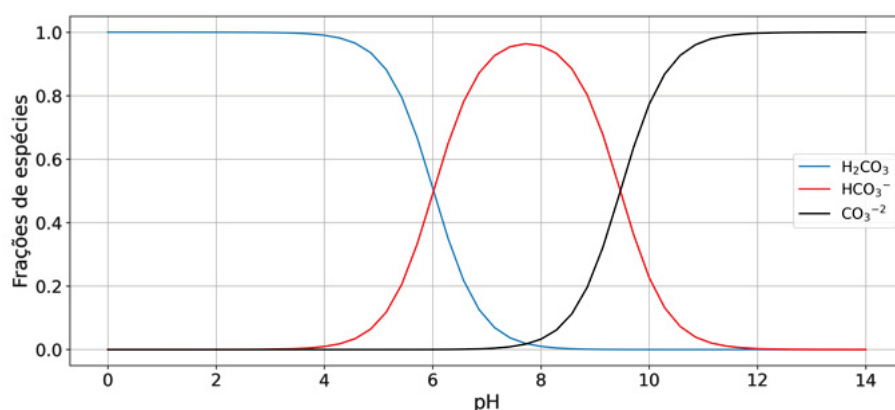


Figura 2 – Frações das espécies químicas do sistema carbonato com variação do pH.

Essas reações são dependentes do pH, portanto, se são conhecidos o pH e a concentração do carbono inorgânico dissolvido (CID), é possível calcular a concentração de cada espécie do sistema de carbonatos através das constantes de equilíbrio de cada reação usando a equação 2.8 (MILLERO, 2005).

$$\text{CO}_2(\text{mg/L}) = 44,000 \left\{ \frac{\text{Alk}(\text{mg/L, como, CaCO}_3)}{50,000} - 10^{(\text{pH}+\text{pKw})} - 10^{(-\text{pH})} \right\} \quad (2.8)$$

$$\times \left\{ \frac{1}{10^{(\text{pH}-(K_0K_1))} + 2 \times 10^{(2 \times \text{pH}-(2K_0K_1)-K_2)}} \right\}$$

onde pKw é a constante usada para representar o equilíbrio gerado pela autoionização da água e Alk a alcalinidade (concentração de CaCO_3).

2.3.1.1 EFEITOS DA TEMPERATURA, SALINIDADE E PRESSÃO

A temperatura, salinidade e pressão influenciam os valores das constantes de dissociação. Podendo ser derivados da termodinâmica que a constante de equilíbrio está

relacionada com a energia livre, padrão da reação. A variação da temperatura ou da pressão do sistema resulta em uma mudança desta energia e, da constante de equilíbrio termodinâmico (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001). A Figura 3 apresenta os efeitos das variações de temperatura, salinidade e pressão nas constantes de dissociação.

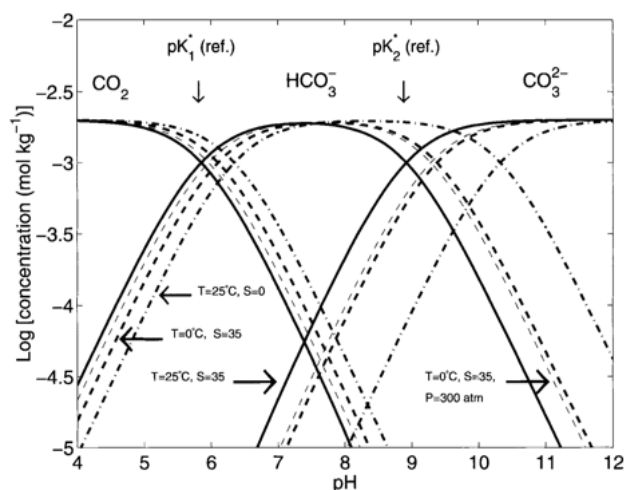


Figura 3 – Ilustração do efeito da temperatura, pressão e salinidade nas concentrações das espécies do sistema carbonato (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001)

Em resumo, diminuir a temperatura, salinidade ou pressão resulta no aumento das constantes de dissociação.

2.4 LEI DE HENRY

A Lei de Henry, proposta em 1802 por William Henry, afirma que a solubilidade de um gás pouco solúvel em um líquido, em temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido (SANDER et al., 2021).

Em 1802, Henry realizou experimentos nos quais colocava sempre um mesmo volume de água em contato com diferentes gases puros e então analisava o volume de cada gás que a água absorvia ao chegar no equilíbrio em diferentes temperaturas e pressões (HENRY, 1803). Henry (1803) observou que, para cada gás, a uma dada temperatura constante e alterando a pressão do gás, a água absorve sempre o mesmo volume do gás. Assim, sendo mantida fixa a temperatura e a quantidade de gás, o volume absorvido era diretamente proporcional à sua pressão (ESCÓRCIO, 2018).

Essa proporção muda para cada gás e varia com a temperatura e pode ser descrita de duas formas fundamentais, as quais empregam um tipo constante de proporcionalidade diferente: A constante de solubilidade e a constante de volatilidade da Lei de Henry (SILVA et al., 2017).

A dependência da constante de solubilidade de Henry com a temperatura, segue a mesma regra geral de constantes de equilíbrio descrita pela Equação de Van't Hoff (PILLA, 2006):

$$k_{H,cp} = k_{H,cp}^{\ominus} \exp \left[-C_{CO_2} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\ominus}} \right) \right] \quad (2.9)$$

Onde $k_{H,cp}^{\ominus}$ é coeficiente de Henry ($\frac{L.atm}{mol}$), C_{CO_2} é a entalpia de dissolução do composto dividido pela constante universal dos gases reais (R), sendo o valor tabelado de $2400K^{-1}$ 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 (298,15K).

A expressão só é válida para um intervalo de temperaturas pequena, cerca de 20 Kelvin em torno da temperatura de referência, sendo assumido que a entalpia de dissolução independe da temperatura (PILLA, 2006).

2.5 GASES DO EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS

Os primeiros estudos de fluxos de gases de efeito estufa de reservatórios focaram na geração hidrelétrica (RUDD et al., 1993; KELLY et al., 1994; DUCHEMIN et al., 1995) porque era, e em alguns casos ainda são, vistos como uma fonte de energia livre de carbono (LOUIS et al., 2000; RODRÍGUEZ; PEÑUELA, 2022; ZAPALAC, 2022). A origem dessa visão vem da falta de dados sobre as emissões de CO_2 e CH_4 em reservatórios antes de 1994. A primeira discussão sobre as emissões de gases de efeito estufa de reservatórios (RUDD, 1993) apontou que a produção de GEE por unidade de energia gerada não é zero e deve depender da quantidade de carbono orgânico inundado. Por exemplo, reservatórios que inundam grandes áreas para produzir poucos kWh, como aqueles construídos em áreas com baixo-relevo topográfico, produziram mais GEE estufa por kWh do que reservatórios construídos em cânions onde pouca área é inundada e grandes quantidades de eletricidade são produzidas (LOUIS et al., 2000).

Na questão dos reservatórios, o CO_2 é produzido pela decomposição aeróbia dos carbonos orgânicos dissolvido (COD) e particulado (COP) e o CH_4 é proveniente das camadas mais baixas. A matéria orgânica (MO) presente no sedimento anóxico, sofre decomposição através da metanogênese, resultando em CH_4 e CO_2 (SANTOS et al., 2002).

Em resumo o gás emitido pelo reservatório é produzido através da decomposição de material de três fontes: (i) a biomassa inundada; (ii) a biomassa gerada durante a fotossíntese na água do reservatório; (iii) e a matéria orgânica que vem da bacia.

O reservatório recebe da bacia hidrográfica MO, águas provenientes das chuvas na superfície e da matéria orgânica de fertilizantes da agricultura. Durante os processos de

degradação, os gases são emitidos de maneira gradual para a atmosfera, principalmente por difusão na superfície e por ebulição (MANNICH, 2013). As taxas de gases emitidos podem ser divididas em duas partes: uma que diminui com o tempo de enchimento do reservatório e a outra constante (SANTOS et al., 2002).

Segundo Fearnside (2009), mesmo sendo reconhecido que represas hidrelétricas emitem GEE, ainda existem muitas discordâncias a cerca de quanto e quando é emitido, além de quais fontes são derivados os gases e quanto desta emissão é uma contribuição líquida ao efeito estufa. Disso, é necessário garantir a ampla compreensão e que busque entender os fenômenos e acontecimentos de uma forma global, levando-se em conta escala espaciais e temporais.

De modo simplificado, é preciso considerar diferentes variáveis e realizar medições em momentos próximos para minimizar interferências que levem a uma caracterização temporal incorreta de um sistema aquático como os lagos. A consistência dos dados depende do número de repetições de amostragens em cada abordagem de estudo (ROCHA, 2009). A complexidade dos sistemas aquáticos torna relativa à validade de qualquer estudo, seja momentâneo ou pontual, seja de longa duração, com base anual. Muitas vezes, porém, é difícil alcançar a qualidade científica ideal, em função dos limitados recursos financeiros e da estrutura de apoio logístico ausente ou inadequada.

2.6 MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE GASES

As primeiras medições de CO₂ dissolvido foram desenvolvidas para aplicações médicas na década de 1950. Estes foram baseados na determinação do pH por química úmida atrás de uma membrana de Teflon (STOW; RANDALL, 1954; SEVERINGHAUS; BRADLEY, 1958). Hoje, as técnicas de medição óptica de CO₂ estão prevalecendo. Um método é detectar e quantificar moléculas de CO₂ dentro de um fluxo de gás equilibrado através de absorção direta na região do infravermelho (IR) do espectro eletromagnético. Outra técnica é uma medição indireta que faz uso da propriedade de afetar o pH do CO₂ pela aplicação de espectrofotometria dentro de uma solução equilibrada de corante sensível ao pH de características conhecidas (DEGRANDPRE et al., 1995) para espécies do sistema de carbonato. O uso de instrumentos de fluxo contínuo para medir pCO₂ tanto na camada superficial oceânica quanto na atmosfera remonta à década de 1960 (TAKAHASHI, 1961a). Enquanto no início a aplicação desses sistemas era restrita a navios de pesquisa, os sistemas atuais e aprimorados são adequados também para aplicação em plataformas (SCHUSTER et al., 2009; BAKKER et al., 2016). A otimização contínua da configuração e dos componentes usados levam a alguns projetos padronizados que hoje em dia também estão disponíveis comercialmente. Os principais componentes desse instrumento de fluxo contínuo são o bombeamento de água e o analisador de gás IR.

2.6.1 MEDIÇÕES POR MEIO DE SENSOR DE GÁS POR INFRAVERMELHO NÃO DISPERSIVO (NDIR)

A espectrometria NDIR, em geral, é uma técnica de medição direta para frações molares de gases absorvidos no IR (FIETZEK et al., 2014). Os detectores NDIR são compostos por três componentes principais: fonte de luz, caminho de absorção/feixe e detector. Cada um deles tem influências diferentes no sinal final do sensor e depende de forma diferente das variáveis ambientais, por exemplo, temperatura, umidade e pressão (GUANTER et al., 2012). Isso pode levar a propriedades globais complexas do sensor. A ideia básica é obter energia de luz suficiente no comprimento de onda desejado para o detector e tornar o caminho de absorção suficientemente longo para que as mudanças na intensidade da luz absorvida possam ser claramente resolvidas pelo detector e pela eletrônica de amplificação (ROGALSKI; CHRZANOWSKI, 2002).

Na realidade, há uma pequena não linearidade entre a absorbância medida pelo detector NDIR e a concentração da molécula porque a lei de Beer-Lambert é definida apenas para um único comprimento de onda de largura infinitesimal, enquanto em aplicações ocorrem dependências espectrais (WIEGLEB, 2022).

A unidade NDIR utilizada possui um radiador de corpo negro como fonte de luz IR de banda larga e um detector IR piroelétrico que requer operação pulsada do emissor IR (JHA, 2021). Os filtros de interferência na frente dos detectores selecionam a medição desejada e o comprimento de onda de referência e, juntamente com a eletrônica para controle e avaliação, completam o detector NDIR de comprimento de onda duplo de feixe único (WONG; ANDERSON, 2012).

Dentro de um detector NDIR, existem várias influências de temperatura que requerem compensação, calibração ou estabilização. As propriedades espectrais dos filtros dependem da temperatura: o comprimento de onda do filtro central pode mudar e a largura de transmissão pode variar (FIETZEK et al., 2014). Uma influência da temperatura no sensor pode ocorrer na forma de ruído térmico, um sinal térmico de fundo e alterações na sensibilidade. As propriedades de emissão e intensidades emitidas da fonte de luz também mostram uma influência da temperatura. A expansão térmica da cubeta ou outras deformações mecânicas do caminho de absorção podem ter um efeito adicional nas medições. Finalmente, as dependências de temperatura dos componentes elétricos analógicos diretamente atrás do detector precisam ser consideradas. O efeito geral causado pelas mudanças de temperatura é, portanto, variável em magnitude e sinal para canais de medição de dois produtos semelhantes, bem como para um canal de medição e referência dentro do mesmo instrumento com filtros, detectores e eletrônicos separados. Por esta razão e para melhorar a qualidade da medição, todo o detector NDIR é estabilizado em temperatura dentro do sensor. Além disso, uma estabilização de temperatura ativa ajuda

a reduzir o tempo de aquecimento necessário presente em qualquer detector NDIR devido aos efeitos de autoaquecimento (FIETZEK et al., 2014).

O sensor de gás NDIR potencialmente precisa de compensação de temperatura e calibração de compensação nos procedimentos finais de controle de qualidade porque as propriedades da fonte de IR e do detector dependem da temperatura ambiente (KIM; YI, 2017).

2.7 MEDIÇÃO DE GASES DISSOLVIDOS

Os principais métodos de medição de gases dissolvidos são o equilíbrio da membrana e análise *headspace*, que partem do princípio de equilíbrio entre a contração de gás dissolvido na água e de um *headspace*. Os métodos diferem, tendo a troca gasosa acontecendo de forma passiva (por meio de uma membrana) ou de forma forçada com agitação manual, ou automática.

2.7.1 EQUILÍBRIO DA MEMBRANA

O modelo solução-difusão pode ser usado para descrever o transporte de gás através de uma membrana densa e semipermeável (FIETZEK et al., 2014). Assumindo um gradiente de pressão parcial entre a fase aquosa e a corrente gasosa interna, o primeiro passo no processo de transporte é a adsorção da molécula na superfície da membrana. O processo de dissolução é seguido pelo transporte baseado em difusão das moléculas dentro da membrana ao longo do gradiente de concentração. A liberação de gases no espaço livre segue a lei de Henry. Este processo continua dentro da membrana do sensor até que o equilíbrio de pressão parcial em relação a cada componente do gás seja alcançado. Assim, membranas semipermeáveis podem ser usadas como equilibradores para medições de gases dissolvidos (BYRNE et al., 2010). Eles permitem a aplicação de técnicas de medição baseadas em fase gasosa em um meio aquático. A etapa de limitação de tempo e tempo de resposta global que domina todo o processo de transporte é a difusão dentro do material da membrana, bem como dentro de uma camada limite na frente da membrana (FIETZEK et al., 2014). Segundo Fietzek et al. (2014), a permeabilidade de um material é um parâmetro que integra tanto a solubilidade de um gás dentro da substância da membrana quanto sua constante de difusão dentro da membrana de acordo com a lei de Fick, assim como a solubilidade e o coeficiente de difusão, a permeabilidade também é dependente da temperatura e da pressão, bem como independente da concentração. As permeabilidades de gases diferentes para um determinado material de membrana diferem (MERKEL et al., 2000), portanto, determinam a constante de tempo para o equilíbrio de pressão par-

cial correspondente. A direção do processo de transporte é definida pela orientação do gradiente de pressão parcial.

Além de todos os gases dissolvidos, o vapor de água também permeia através da membrana. Sua quantidade dentro da corrente de gás está relacionada à pressão de vapor de água impulsionada pela temperatura e salinidade. O risco de condensação dentro do *headspace* e especialmente dentro do caminho de absorção NDIR. Além disso, a permeabilidade do vapor de água é mais que uma magnitude maior do que a do CO₂ (MERKEL et al., 2000).

Normalmente são utilizadas espessuras de camada de silicone de cerca de 10 mm. A espessura é determinada durante a produção da membrana por medições de permeabilidade. A limpeza das membranas geralmente é feita ácido sulfúrico ou oxálico diluído para evitar danos físicos da fina camada de silicone, a limpeza mecânica da superfície da membrana deve ser evitada. Os dados do intervalo de lavagem também podem ser usados para identificar o crescimento orgânico, uma vez que a incrustação pesada retarda o processo de permeação da membrana ou a taxa de volume de água bombeada, ambos levando a um tempo de resposta reduzido do sensor (FIETZEK et al., 2014).

2.7.2 ANÁLISE HEADSPACE

A análise do *headspace* (Figura 4) é um método padrão para analisar a concentração de gases dissolvidos em líquidos (KOSCHORRECK et al., 2021). 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 4. A pressão parcial do gás no *headspace* é analisada, geralmente por cromatografia gasosa ou espectroscopia de infravermelho (KOSCHORRECK et al., 2021). 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.

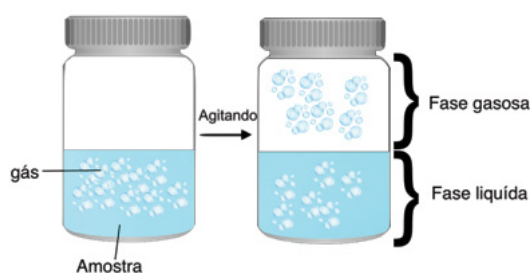


Figura 4 – Análise *headspace* com agitação manual. O primeiro frasco contém a amostra a ser equilibrada, após uma agitação tem-se o segundo frasco com a atmosfera interna em equilíbrio com a água.

2.7.2.1 EQUILIBRADORES

O equilibrador automatiza a agitação manual usada no método de equilíbrio do *headspace*, sendo os principais o tipo *spray* e *marble*. Usando um *spray*, bocal ou chuveiro e esferas que aumentam a interface água-ar para a troca gasosa (YOON et al., 2016). No equilibrador do tipo *spray* (Figura 5), 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, 1961b). 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, 1961b; YOON et al., 2016; KEELING et al., 1965; STOKOWSKI et al., 2021; DICKSON et al., 2007). Yoon et al. (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.

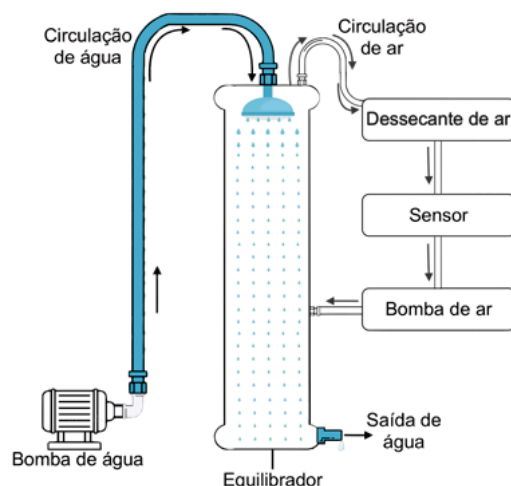


Figura 5 – Esquema do funcionamento de um equilibrador *spray*. A água entra pela parte superior e passa por um borrifador que permite criar minúsculas gotículas, tais gotículas possuem uma grande área superficial para facilitar as trocas gasosas.

O equilibrador *marble* (Figura 6) consiste em um tubo vertical que é preenchido com esferas para aumentar a troca de superfície e reduzir o volume de 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 $p\text{CO}_2$ e temperatura. O fluxo de água relativamente alto através do sistema tem duas consequências: (i) Não há água estagnada no equilibrador, o que levaria a um tempo de equilíbrio mais lento; (ii) O equilíbrio térmico do sistema é rápido. Uma vantagem da configuração de circuito fechado versus circuito

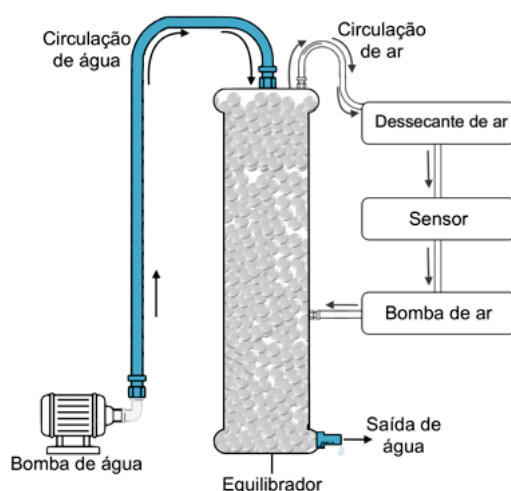


Figura 6 – Esquema do funcionamento de um equilibrador *marble*, consistindo de um sistema de bombeamento de água para a câmara, sistema para a secagem do ar coletado, passagem pelo sensor de medição da espécie química e bombeamento do ar.

aberto é que o mesmo gás de arraste circula continuamente e pode rastrear mudanças nas condições de equilíbrio rapidamente (MILLER et al., 2019).

Webb et al. (2016) realizou testes para avaliar o efeito da vazão no tempo de resposta de equilíbrio, em seu artigo foi constatado que o benefício de aumentar a vazão com o objetivo de diminuir o tempo de equilíbrio, diminui substancialmente após cerca de 4 L min^{-1} para o sistema de equilibrador *marble* supõe-se que será necessária uma bomba que garanta essa vazão na entrada de água no equilibrador.

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 – Exemplos da montagem de equilibradores do tipo *marble* com base na literatura. * Tempo para a concentração atingir 90% da concentração real.

Autor	Ambiente	ϕ (mm)	H (m)	ϕ Esferas (mm)	Quant. Esferas	Área de Troca (m^2)	Q_{in} (L/min)	t_{90}^* (s)
Frankignoulle et al. (2001)	Estuário	100	0,8	-	600	1,3	3	91
Yoon et al. (2016)	Reservatório	40	0,3	10	-	-	1,5	125
Cotovicz et al. (2016)	Estuário	80	1	-	-	1,4	2	384-282
		100	0,5	-	-	-	3,8	-
		-	-	254	2	0,405	1	-
		254	-	254	-	-	-	-
		203	-	203	-	-	-	-
Miller et al. (2019)	Laboratório	152	-	152	-	-	-	-
		94	-	94	-	-	-	-
		254	-	254	-	-	6,3	-
		254	-	254	-	-	-	-
		203	-	203	-	-	-	-
		152	-	152	-	-	-	-
		94	-	94	-	-	-	378

O equilibrador *bubble* (Figura 7) consiste em um tubo vertical com um sistema de recirculação de gás e geração de bolhas.

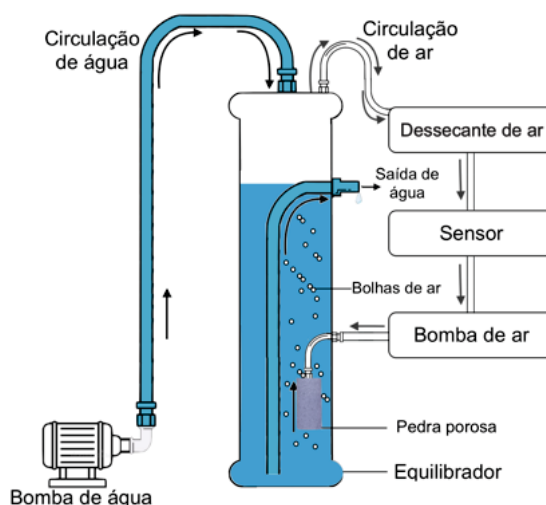


Figura 7 – Esquema do funcionamento de um equilibrador *bubbles*. O sistema consiste no bombeamento de água para a câmara, sistema para a secagem do ar coletado, passagem pelo sensor de medição da espécie química, bombeamento do ar e pedra porosa para geração de bolhas na recirculação do gás.

No equilibrador do tipo *bubble*, a água é bombeada e entra no equilibrador pela parte superior. O ar bombeado do equilibrador passa por um sensor e é recirculado no sistema com passagem por uma pedra porosa para geração de pequenas bolhas de ar quem têm como objetivo realizar as trocas gasosas com a água (SCHNEIDER et al., 1992).

Segundo Webb et al. (2016), os fatores que mais importam no dimensionamento de um equilibrador são: (i) 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; (ii) 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.

2.8 SENSOR K30

Pela busca na literatura foi possível checar os resultados experimentais comparativos entre esse sensor e outros modelos (GMM222C: Vaisala, S100: ELT Co., Korea, AN100: Korea Digital Co. LTD., T6615: GE Sensing & Inspection Technologies, Los Gatos Research: Ultraportable Carbon Dioxide Analyzer (UCDA)) garantindo que, uma vez calibrado, o sensor apresenta bom funcionamento e alto nível de confiabilidade (MUCCIARONE; DUNBAR, 2020; KAUR et al., 2015; MARTIN et al., 2017; HUNT et al., 2017; BROWN et al., 2020; YASUDA et al., 2012; HONEYCUTT et al., 2019). Sua faixa de medição é de 0–10.000 ppmv com acurácia de ± 30 ppmv ou $\pm 3\%$ da leitura. As dimensões externas e o peso do sensor são inferiores a 82×50 mm e 30g.

Martin et al. (2017) afirmam que se esses sensores forem calibrados individualmente, selecionados para estabilidade e corrigidos para sensibilidade à temperatura, pressão e umidade relativa, o erro prático desses sensores é abaixo de 5 ppmv, ou aproximadamente 1% do valor observado.

3 METODOLOGIA

O Equilibrador é utilizado para determinação da concentração de gases dissolvidos na água, por meio da medição da concentração do gás enquanto a água realiza trocas gasosas com a atmosfera interna do equilibrador. O equilibrador escolhido para desenvolvimento foi o tipo *marble*, devido a menor necessidade de manutenção e possibilidades de melhoria. Dentro do equilibrador há um leito recheado responsável por facilitar as trocas gasosas, aumentando a superfície de contato da água e o ar interno. Com o passar do tempo a concentração da atmosfera interna do equilibrador se estabiliza.

Com os recentes avanços no campo de desenvolvimento de microcomputadores programáveis, tornou-se possível a montagem de sistemas de comandos que são recebidos pelos programas inseridos no equipamento. Disso, foi possível desenvolver o circuito para controlar o funcionamento dos equipamentos envolvidos no funcionamento do equilibrador, realizando as medições por meio de sensores, e armazenando os dados coletados.

Na sessão 3.1 estão discriminados os testes realizados para o desenvolvimento/aprimoramento do sistema de medição. Em cada teste foram feitas mudanças no sistema buscando o aperfeiçoamento do equipamento.

As sessões 3.3 e 3.4 relatam os métodos utilizados para a determinação: (i) do consumo de energia e (ii) da concentração do gás dissolvido usado para a validação dos resultados de $p\text{CO}_2$.

A sessão 3.5 descreve os locais em que foram realizados os testes de campo, em que se foi medida a concentração do CO_2 dissolvido, além de testar os efeitos da exposição ao tempo no equipamento.

3.1 DESENVOLVIMENTO DO EQUILIBRADOR *MARBLE*

Para abordar de forma mais completa os desafios de fazer medições de $p\text{CO}_2$, onde o $p\text{CO}_2$ pode variar de sub atmosférico a, dezenas de milhares de ppmv (YOON et al., 2016; SANTOS et al., 2012; BORGES; ABRIL, 2011; SIGNORINI et al., 2013; GASPAR et al., 2018), foi projetado um equilibrador de filme descendente com esferas de vidro que servem como superfície de reação. O gás é movido na direção de contracorrente para concentrar o gás na parte superior (MILLER et al., 2019).

No equilibrador *marble* há centenas de pequenas esferas de vidro em uma câmara cilíndrica vertical. A passagem da água pelas esferas forma uma cobertura esférica descendente e as esferas promovem a troca gasosa na superfície, a função dos dois é subs-

tancialmente diferente. As esferas maximizam a área de superfície sobre a qual a água pode fluir e onde ocorrem as trocas gasosas. A água introduzida na parte superior das bolas de gude escorre através da matriz de superfícies esféricas (núcleo formado pelas esferas de vidro) e interage com o ar que se move para cima na direção oposta. O fluxo de água através da matriz é caótico e as camadas de água geradas são pouco uniformes (MILLER et al., 2019). Além disso, a porosidade da matriz de bolas de gude, gerada pelos vazios entre as esferas, depende principalmente do diâmetro das mesmas, mas muda à medida que sólidos suspensos e detritos ficam presos na matriz, que então alteram as características e a taxa de fluxo. O filme descendente foi projetado propositalmente sem interstícios complexos, de modo que a passagem de sedimentos e detritos ocorra livremente sobre as esferas e sejam drenados por gravidade para a saída do equilibrador.

Quando a água é distribuída sobre um superfície esférica ou substancialmente esférica, ela produz um filme descendente estável para troca gasosa. Nesse projeto, a água flui sobre as esferas, que estão alojadas em uma câmara que fornece uma saída para que a água escoe no fundo. Um circuito fechado move o ar em contracorrente ao fluxo de água, com uma saída de ar na parte superior da câmara do equilibrador. O ar úmido é desumidificado antes de passar por um sensor e é bombeado de volta para o fundo da câmara do equilibrador. O fluxo estável controlado de líquido sobre as esferas também permite que o equilibrador (e o ângulo de ataque da água) seja inclinado substancialmente para fora do eixo vertical e ainda mantenha a área de superfície molhada máxima. Este é um benefício distinto se o equilibrador for usado em campo ou localizado em uma plataforma flutuante, boia ou pequena embarcação autônoma (MILLER et al., 2019).

Como se trata de uma metodologia relativamente recente, foram necessários alguns testes que serviram para adapta-lo, permitindo assimilar as dificuldades surgidas na confecção e desenvolvimento. Foram implementadas algumas adaptações e mudanças para o seu aperfeiçoamento durante o desenvolvimento desta proposta.

3.1.1 MONTAGEM

O protótipo consiste em um tubo de PVC, com altura de 60 cm e diâmetro de 10 cm preenchido com bolas de gude com diâmetro entre 16 e 18 mm (Figuras 8a e 8b).

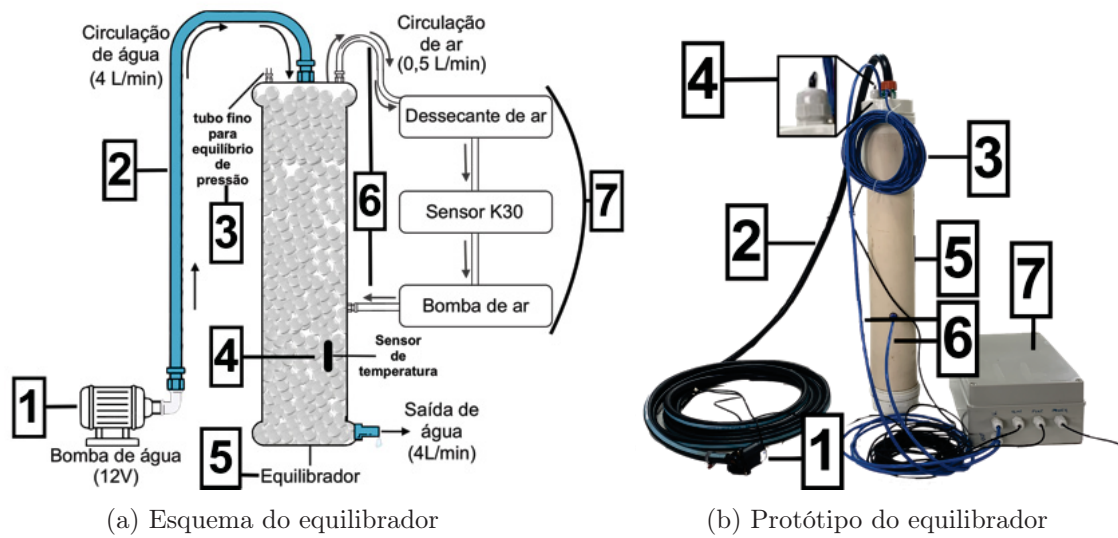


Figura 8 – Esquema dos componentes do equilibrador *marble*, as setas indicam o sentido dos fluxos, sendo as pretas para o fluxo de água e as cinzas para o fluxo de ar. Também estão indicados os componentes para o funcionamento do sistema, como a bomba de água, bomba de ar, sensor, dessecante de ar e as vazões de cada equipamento. (1) Bomba de água, (2) mangueira de entrada de água, (3) tubo fino para equilíbrio de pressão, (4) entrada do sensor de temperatura, (5) equilibrador, (6) mangueiras para circulação de ar e (7) caixa estanque com os componentes eletrônicos.

A água chega ao equilibrador com vazão de 4 L min^{-1} , entrando pela parte superior e com orifício de saída na parte inferior, tendo diâmetro que garante o não acúmulo de água dentro da câmara. A vazão é garantida por uma bomba de 12V (Figura 9a). O ar que fica acumulado na parte superior é bombeado por uma micro-bomba de amostras com fluxo de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ (Figura 9b). Foi utilizado dois relês (Figura 9c) para controlar o acionamento das bombas. A pressão barométrica no equilibrador é mantida igual à atmosférica usando um tubo plástico fino de 10m de comprimento e 3 mm de diâmetro aberto para a atmosfera. A superfície de troca para o equilíbrio inclui o tubo vertical e 1100 bolas de gude, sendo estimada em 1 m^2 enquanto o volume do *headspace* é estimado em 3L. O ar coletado passa pelo sistema de remoção de umidade sendo então direcionado para os sensores.



(a) Bomba de água.



(b) Micro-bomba de vácuo.



(c) Relê



(d) Sistema dessecante do ar.

Figura 9 – Componentes usados para o bombeamento da água.

Para a construção do equilibrador deste trabalho, foi utilizado o sensor de pCO_2 modelo K30 (Figura 10a), que opera na faixa de 0 a 10.000 ppmv, possuindo uma precisão de 30ppmv ou $\pm 3\%$ da medição. A temperatura da água é monitorada através de uma sonda DS18D20 (Figura 10b), que opera na faixa de -10°C a 85°C com precisão de $0,5^\circ\text{C}$ e resolução menor que $0,1^\circ\text{C}$. A temperatura do ar em conjunto com a umidade relativa (quantidade de vapor água na atmosfera em relação ao total máximo que poderia existir na temperatura observada) é medida com o sensor AM2302 DHT22 (Figura 10c), que realiza leituras de temperaturas entre -40 a $+80^\circ\text{C}$ com precisão de $0,5^\circ\text{C}$ e umidade relativa entre 0-100% com precisão de 2-5%. O monitoramento do consumo é feito através do sensor corrente SCT013 (Figura 10g) com medições entre 0 e 100A.

Para a coleta de dados e controle dos componentes é utilizado um Arduino Nano (Figura 10d), sua função é controlar a operação da bomba de água, bomba de ar e o funcionamento dos sensores de CO_2 , temperatura do ar e da água. A leitura do horário de cada amostragem é feita pelo módulo RTC DS3231 (Figura 10e). Como o sistema de bombeamento da água necessita de uma tensão de 12V e a bomba de ar 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 10f) para alimentar a bomba de ar. Os dados coletados são salvos em um cartão micro SD de 1gb. 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 um arquivo novo é gerado para evitar perda de dados e mesmo ocorrendo queda de energia, a presença do RTC garante que o horário não seja desconfigurado.

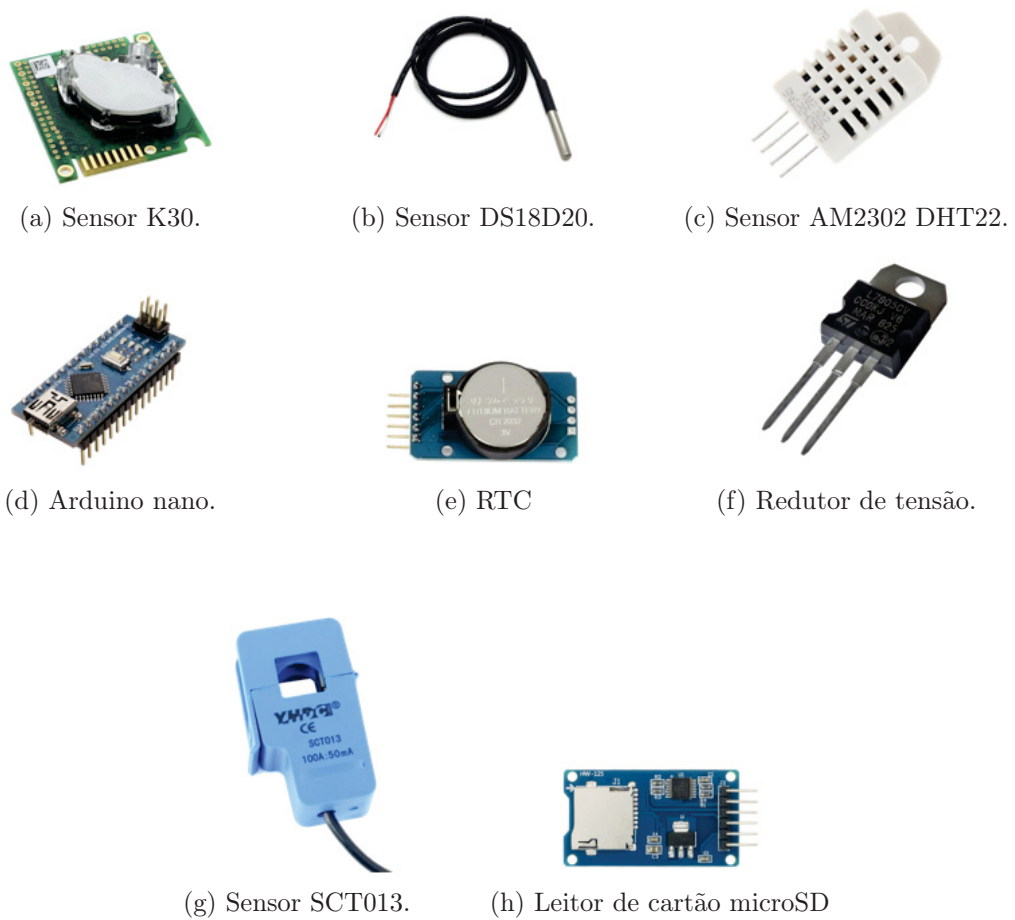


Figura 10 – Componentes usados para o circuito.

A Figura 11 mostra o desenvolvimento da placa de circuito impresso usada para testar o funcionamento dos componentes. Sua confecção foi feita através do *software* Easyeda para dimensionamento das faixas de cobre e posição dos componentes. Foi utilizada uma placa de fenolite, cuja corrosão foi feita usando percloreto de ferro. Os detalhes do circuito e dimensões da placa encontram-se no Apêndice A.



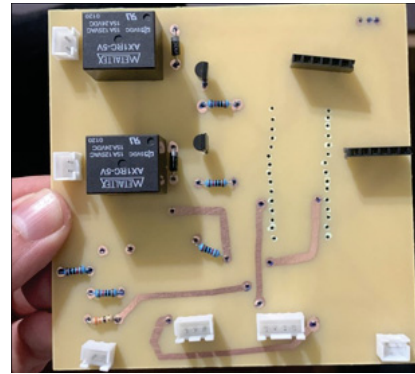
(a) Antes da corrosão.



(b) Durante a corrosão.

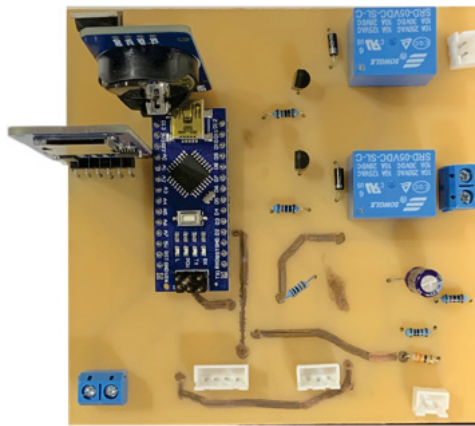


(c) Após a corrosão.

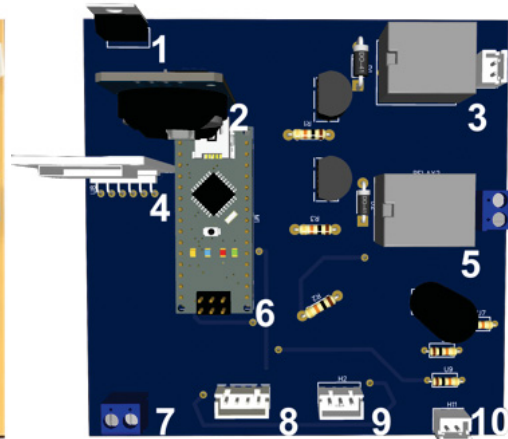


(d) Após a soldagem dos componentes.

Figura 11 – Transferência do esquema do circuito impresso e furação para a placa de fenolite (11a).



(a) Placa real.



(b) Modelo 3D gerado pelo Easyseda

Figura 12 – (1) conversor de tensão, (2) módulo RTC, (3) relê do acionamento da bomba de gás, (4) módulo SD, (5) relê do acionamento da bomba de água, (6) Arduino nano, (7) alimentação de 12V, (8) conector do sensor K30, (9) conector do sensor de temperatura da água, (10) conector do medidor de corrente SCT013.

A Figura 13 apresenta o algoritmo usado para controle da placa, o código completo encontra-se no Apêndice B.

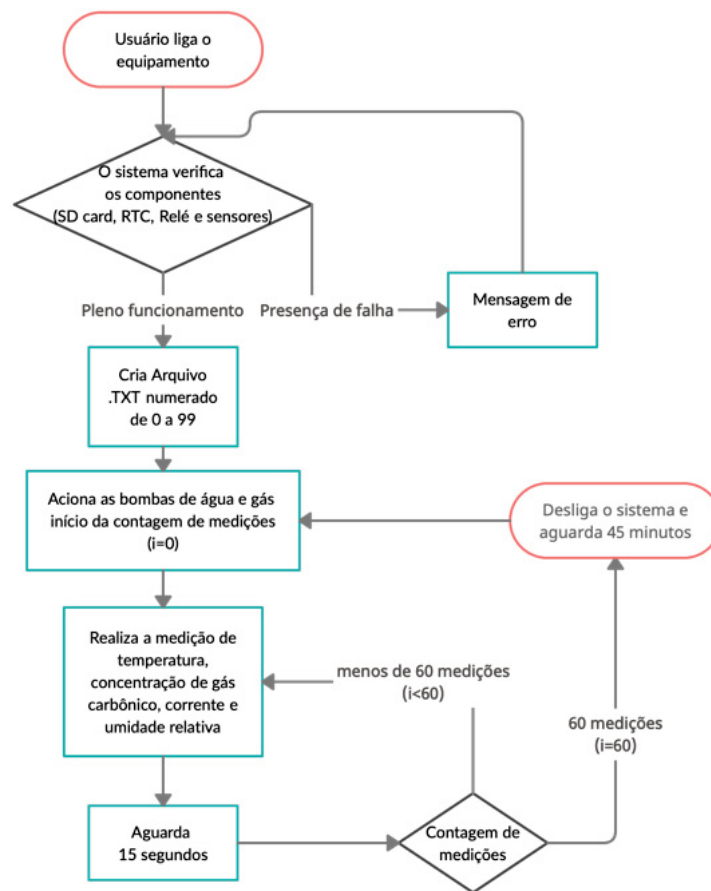


Figura 13 – Algoritmo que controla o funcionamento do sistema. O algoritmo realiza o teste da conexão dos componentes e sensores retornando na tela a presença do erro quando o Arduino está conectado em um computador (se não estiver é possível notar pela ausência de um segundo clique que o relé faz quando acionado), no caso de pleno funcionamento é criado o arquivo de salvamento de dados. O Arduino também controla o tempo de funcionamento de cada bomba, sensor e a frequência de aquisição de dados.

3.2 TESTES DE DESENVOLVIMENTO/APRIMORAMENTO

Foi realizado uma série de testes em laboratório para identificar problemas decorrentes do funcionamento do equipamento e um teste de campo para verificar os efeitos diversos que um ambiente sem controle da temperatura, umidade, pressão, chuva e radiação solar poderia causar.

Os resultados em laboratório apontaram os problemas decorrentes da umidade relativa excessiva que se acumulava dentro do sensor, perda de pressão decorrente da má vedação do conjunto de adaptadores fornecidos pelo fabricante do sensor de CO₂, isso promovia uma mistura do ar atmosférico no entorno do equipamento com o gás que estava no equilibrador, aumentando ou diluindo a concentração medida pelo ar ambiente. Além disso, constatou-se problemas no fornecimento de energia, cuja variação da tensão que o sensor recebia causava erros na leitura.

3.2.1 CONTROLE DA UMIDADE NO SISTEMA

A umidade do ar causa interferência espectral, afetando a precisão e a sensibilidade da medição de CO_2 , além de condensar na tubulação. Através de testes em laboratório, foi constatado que a configuração do sistema de filtragem de umidade recomendado pelo fabricante que consistia em *water-trap* e filtro hidrofóbico, não eram suficientes para garantir o funcionamento ideal do sensor K30. Com isso foi elaborado um sistema dessecador de 20cm recheado com sílica, para ser instalado em série com o fornecido pelo revendedor do sensor, de modo a estabilizar a umidade que o sistema ficaria exposto. Os resultados das medições encontram-se na Figura 14.

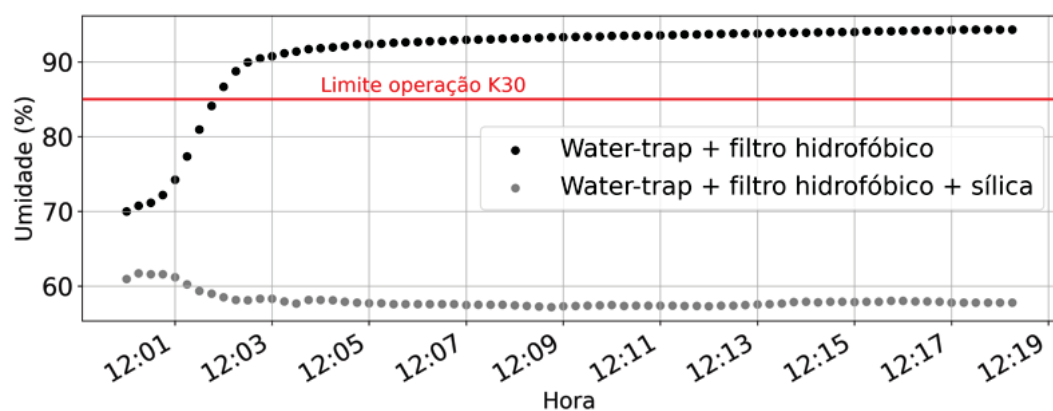


Figura 14 – Medições da umidade dentro da tubulação de recirculação de gás do equilibrador com *Water-trap* + filtro hidrofóbico e *Water-trap* + filtro hidrofóbico e dessecador com sílica gel.

De modo a realizar testes em condições mais extremas e garantir o funcionamento do sistema de controle de umidade, foi acoplado um nebulizador ultrassônico como gerador de umidade, sendo capaz de injetar no sistema cerca de 30ml de água a cada 30 minutos. A configuração da montagem encontra-se na Figura 15.

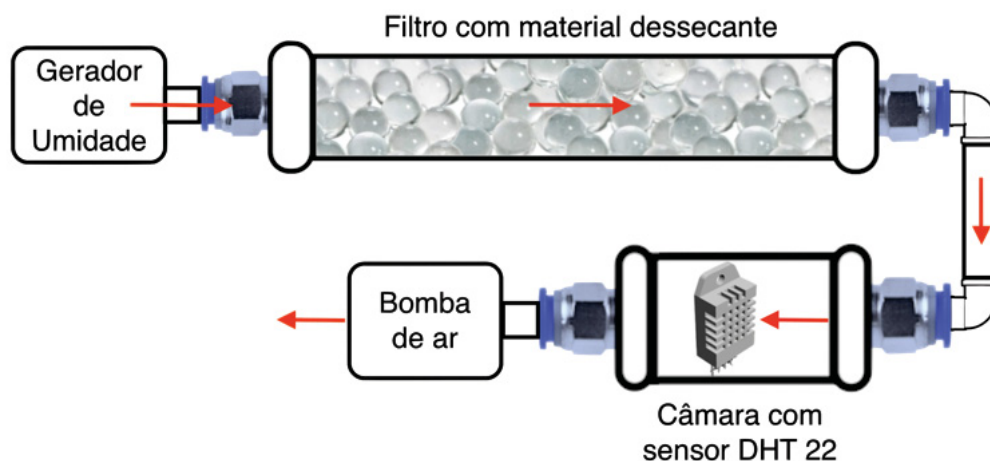


Figura 15 – Esquema da montagem do sistema de geração e medição de umidade.

A umidade dentro do sistema foi monitorada por cerca de 1h30min, permanecendo abaixo de 75% assim que as medidas se estabilizaram (Figura 16).

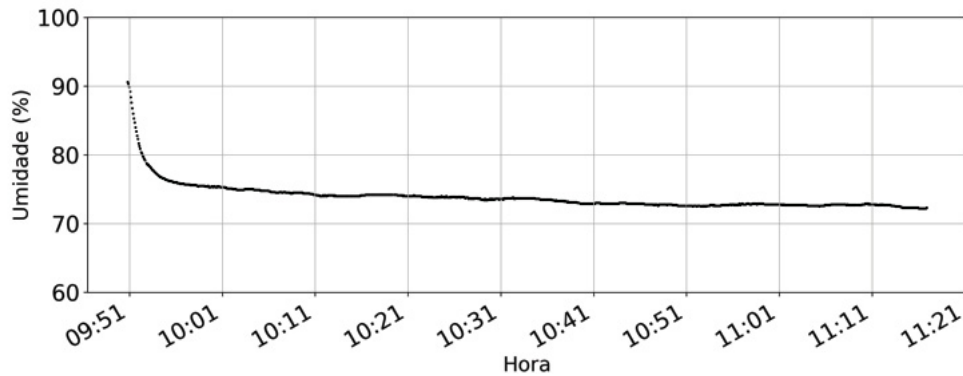


Figura 16 – Variação da umidade dentro da tubulação de recirculação de gás do equilibrador com longo período de funcionamento.

A fim de se ter um melhor controle em operações de campo, além de facilitar o monitoramento do estado da sílica, foi adquirida sílica que em sua composição contem sais de cobalto. A sílica seca apresenta coloração azul e a úmida rosa, gerando um bom controle visual das condições do dessecador.

3.2.2 EFEITOS DA VARIAÇÃO DA TENSÃO DE ALIMENTAÇÃO DO SISTEMA

Foi constatado uma oscilação nas leituras do sensor devido a efeitos da variação da tensão do sistema durante a alimentação do sensor K30. Tal variação ocorria devido a instabilidade do fornecimento de energia do próprio Arduino. Apesar da placa ter saída de 5V e o sensor exigir uma tensão entre 4,5V e 14V, em alguns momentos ocorria a queda de tensão para 4,4V, o que gerava erros na leitura.

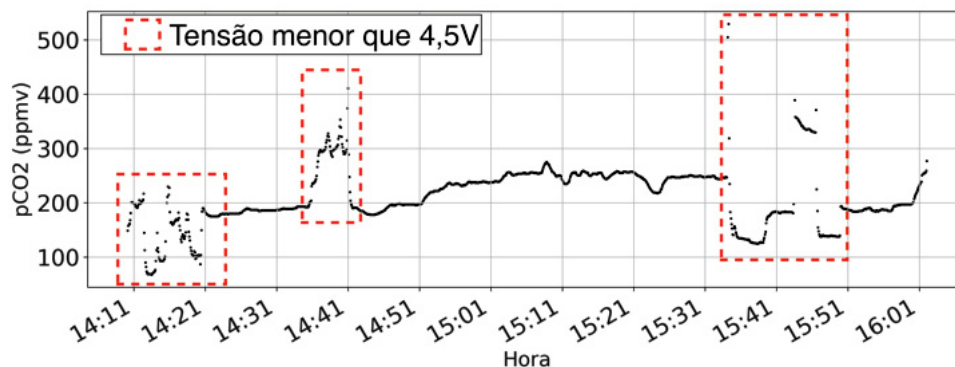


Figura 17 – Problemas causados devido à variação da tensão de 5,0V para 4,4V no sensor K30.

Para contornar esse fator foi necessário alterar a configuração do sistema, tendo o fornecimento de energia do sensor a mesma que alimentava o Arduino, com uma tensão fixa de 12V e sendo necessário o aterramento de todos os componentes do sistema, de modo a manter tudo em um mesmo potencial.

3.2.3 VEDAÇÃO DO SISTEMA E EFEITOS DA PRESSÃO

Devido à forma de encaixe do adaptador para o fluxo de gás que é indicado pelo fabricante, o sistema não fica totalmente vedado, uma vez que a peça é apenas posicionada e parafusada na cabeça do sensor. Para resolver o problema, o sensor foi acondicionado em uma caixa hermética e vedada (Figura 18), tendo apenas uma entrada e uma saída para a tubulação.



Figura 18 – Caixa usada para acondicionar o sensor K30, facilitando o fluxo de passagem do gás e impedindo a contaminação com gases do entorno.

Com a vedação da caixa, a contaminação externa e a perda de pressão no sistema foram resolvidos. No entanto, a pressão pode influenciar as medidas do sensor e, de modo a verificar essa variação, foram feitos testes de checagem da influência da bomba na medição. Para isso, o sensor K30 foi deixado ao lado de um ventilador e em ambiente ventilado para fazer a medição da concentração do CO₂ atmosférico, deixando o equipamento funcionando por 15 minutos para garantir a estabilização. Foram realizadas 3 medições com frequência de 15 segundos em que só era considerado o resultado dos últimos 2 minutos de medição para a média.

O resultado encontrado foi de 677,5ppmv. Segundo os dados da NOAA (2022), o esperado seria na ordem de 400ppmv. Na sequência o sensor foi acoplado a bomba e repetida a medição, dessa vez o valor estabilizado foi de 924,3ppmv.

A solução para corrigir esses efeitos foi considerar a calibração interna do sensor, que possui ajustes para 0ppmv, 400ppmv e 800ppmv (Figura 19), tal processo consiste

em causar um curto-circuito no *switch* do equipamento, fazendo a conexão entre os dois terminais no momento da leitura.

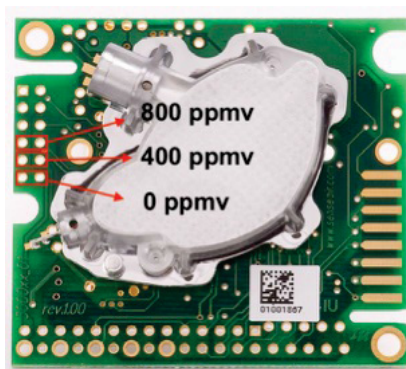


Figura 19 – Esquema do sensor K30 com os conectores para calibração em 0ppmv, 400ppmv e 800ppmv.

O procedimento de calibração ocorreu com a realização de leituras com o sistema de bombeamento ligado e aberto para atmosfera (mangueira de recirculação de gás desacoplada ao corpo do equilibrador) em ambiente externo, enquanto foi conectada os terminais da direita e esquerda para 400ppmv.

A montagem final da caixa para o sensor K30 com passagem de gás em conjunto com a chave para calibração do sensor encontram-se na Figura 20.

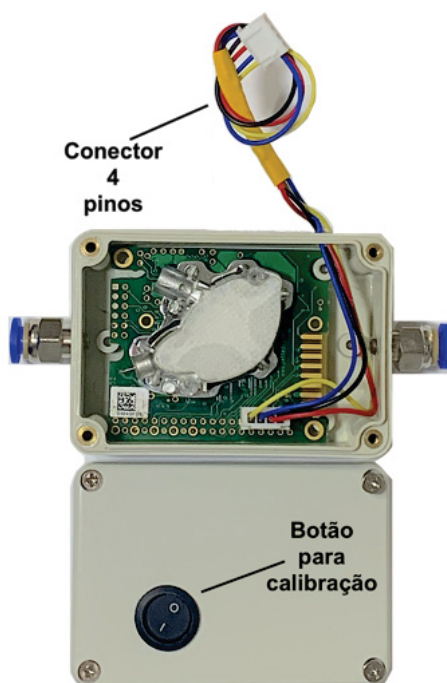


Figura 20 – Caixa montada com as conexões de engate pneumático, conector 4 pinos para conexão com a placa de circuito impresso e chave para calibração manual (conectada no *switch* do sensor).

A Figura 21 apresenta todo o conjunto de leitura e de secagem de gases que vai dentro de caixa estanque (Figura 8b (7)).

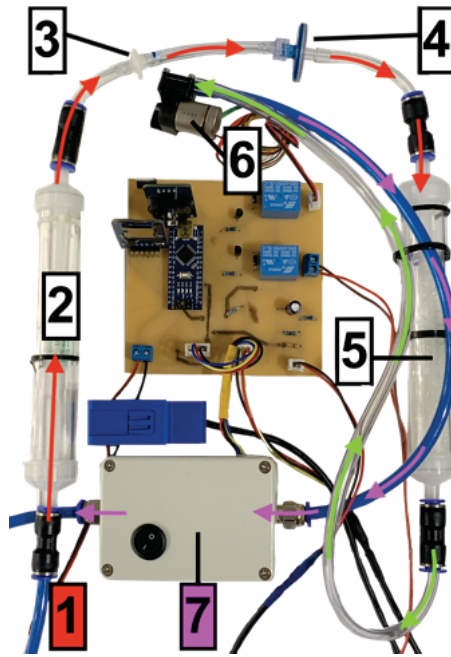


Figura 21 – Montagem do circuito em conjunto com o sistema de secagem de gás. As setas indicam o sentido de passagem do gás. A entrada do gás proveniente do equilibrador se dá pela parte inferior. As setas na cor vermelha indicam a passagem do gás úmido, as setas verdes indicam a passagem de gás seco antes da bomba e as setas roxas indicam a passagem de gás seco pós bombeamento e pronto para a passagem pelo sensor, voltando para o equilibrador. Em detalhe: (1) *water-trap* e os filtros de material particulado (3) e hidrofóbico (4), seguindo pelo filtro com sílica gel (5) e entrando na bomba de gás (6), sendo direcionado para a caixa do sensor K30 (7) e entrando novamente no equilibrador.

3.3 CONSUMO ELÉTRICO

Como existe a necessidade do funcionamento em campo, e geralmente há dificuldade para se ter um fornecimento de energia via cabo, o dimensionamento do sistema para futura alimentação considerará os gastos de cada componente usado. O cálculo de base utilizado é representado pela Equação 3.1.

$$\text{Consumo}(W) = \text{Tensão} \times \text{Corrente} \quad (3.1)$$

onde a Tensão é dada em volts (V) e a corrente em ampere (A).

3.4 TITULAÇÃO DE ALCALINIDADE

Para validação dos resultados das medições, foi escolhido determinar as concentrações no líquido por um método químico. Para isso, mediu-se temperatura da água, seu pH e a titulação da alcalinidade (Figura 22). O procedimento foi realizado segundo Miner (2006), por meio da redução do pH sendo feita com adição de Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

0,02 N até a amostra atingir pH 4. O equipamento utilizado foi o pHmetro de bancada QX 1500.

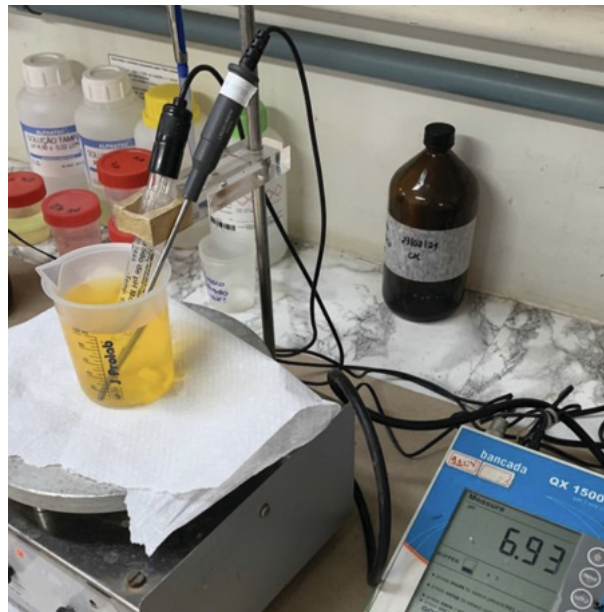


Figura 22 – Medição de alcalinidade total com auxílio de pHmetro de bancada.

Através do volume de ácido adicionado para a amostra chegar em pH 4, é possível encontrar a alcalinidade e posteriormente a concentração de $p\text{CO}_2$ por meio da equação 2.8.

3.5 LOCAIS DE TESTE

Os locais de teste em campo foram: (1) uma lagoa de drenagem que encontra-se dentro do campus UFPR Botânico (Figura 23a) próximo ao Centro de Ciências Florestais e da Madeira - CIFLOMA, o ponto foi escolhido devido ao fácil acesso, uma vez que há necessidade de se fazer as titulações de alcalinidade, sendo necessário fazer uso de uma estrutura de laboratório, além de necessitar de uma rede elétrica para os testes iniciais; (2) próximo à captação do reservatório do Passaúna (Figura 23b).

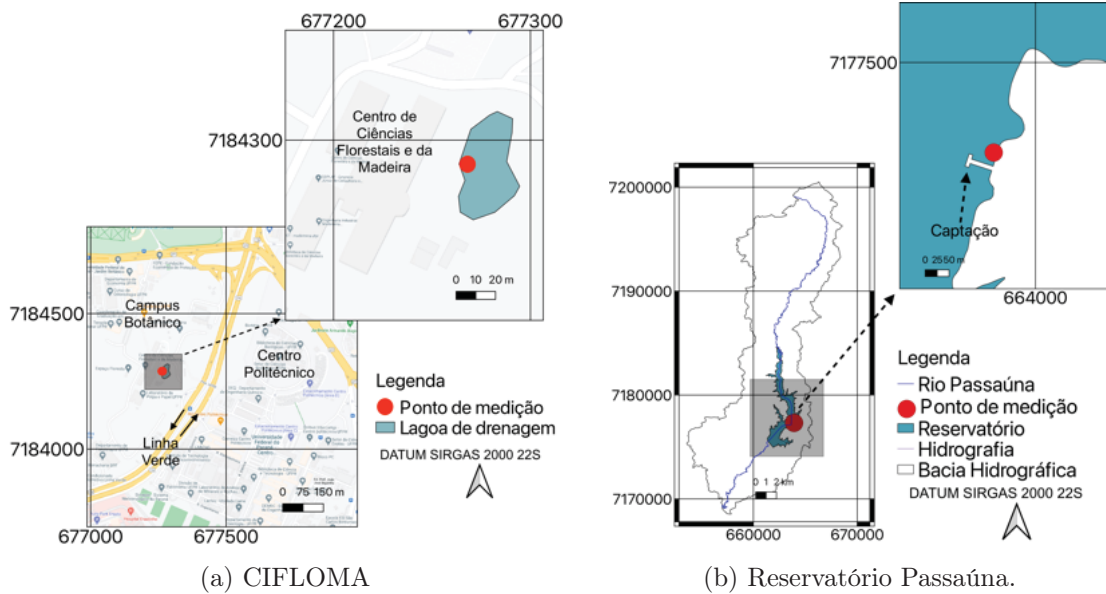


Figura 23 – Mapa dos locais em que foram realizadas medições com o equilibrador.

As medidas em laboratório (Figura 24a) foram feitas ao longo de um dia com três medições feitas com o equilibrador, cada uma com coleta de amostra água para ser analisada. Para as medições na lagoa de drenagem foi escolhido um dia de chuva para ter renovação da água da lagoa com o objetivo de ter mudanças nas concentrações de pCO_2 , sendo feitas três medições com o equilibrador e três medições de alcalinidade com triplicata. Por fim, para o reservatório do Passaúna (Figura 24b) foi feita uma medição com o equilibrador e uma medição de alcalinidade com triplicata.



(a) Medição em laboratório.



(b) Medição em campo.

Figura 24 – Equilibrador durante a medições.

3.5.1 EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE CAMPO NO EQUIPAMENTO

Com o objetivo de encontrar as limitações do equipamento em campo, verificando quais peças poderiam não ser as adequadas, o sistema ficou exposto em ambiente externo ao longo de duas semanas, pegando períodos de sol intenso e chuvas. Constatou-se

oxidação do sistema de filtragem e do engate rápido para a mangueira de água (Figura 25).

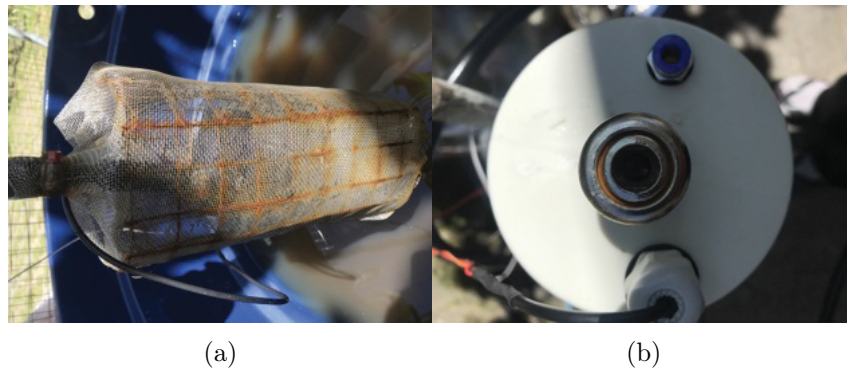


Figura 25 – Oxidação causada na malha de filtragem da bomba 25a e engate rápido para a mangueira de água 25b.

A oxidação da malha ocorreu devido ao aço usado como sustentação da malha ser de baixa concentração de cromo, que por consequência levou a sua oxidação. Na questão do engate rápido, a oxidação da mola interna dificultava a soltura da mangueira, algo que dificultaria a desmontagem após o uso. Como solução, foi feita a troca das peças pelas apresentadas na Figura 26.



(a) Filtro de malha.

(b) Engate rápido para mangueira.

Figura 26 – Peças de substituição para solucionar os problemas de oxidação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentadas as análises das medições com o equilibrador. Os resultados das medições foram usados para: (i) comparar com os resultados esperados pela Lei de Henry para diferentes temperaturas da água, (ii) medir o tempo de equilíbrio (t_{90}) e (iii) estimar o consumo de energia do equipamento. Os resultados obtidos foram comparados com os encontrados na literatura. O resultado da série de acionamento do equipamento é demonstrado na Figura 27. A série de medições é referente ao período em que o equipamento ficou operando.

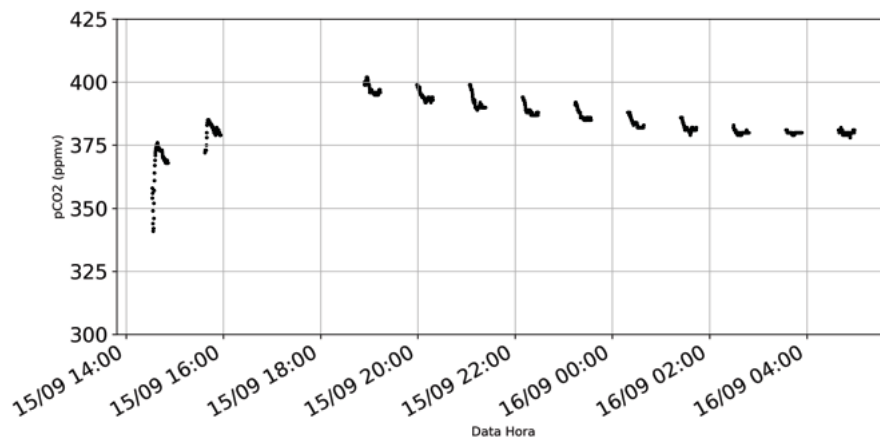


Figura 27 – Exemplo de resultado de uma série de medições de pCO₂ com equilibrador. Os pontos pretos são os resultados da medição de concentração de gás CO₂ dissolvido. Cada conjunto de pontos pretos representa uma medição. O intervalo entre cada ponto é de 15 segundos, sendo o tempo total de funcionamento de 15 minutos e o intervalo típico entre as medições é de 45 minutos.

Durante cada acionamento do equipamento uma curva como a representada na Figura 28 é gerada para os resultados de pCO₂. Através dos dados dessa curva são calculados o t_{90} e o resultado de pCO₂ usado para os gráficos apresentados nesse capítulo.

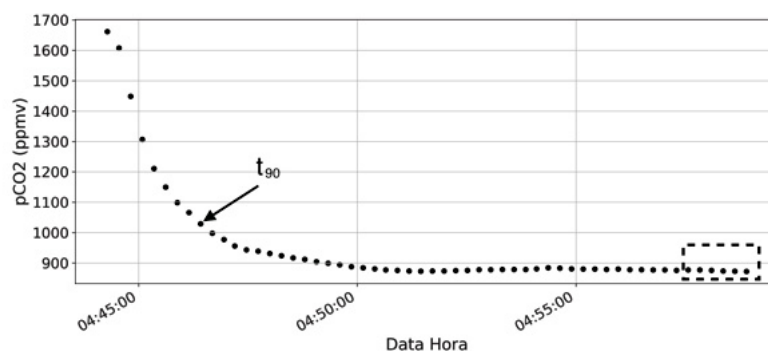


Figura 28 – Exemplo de resultado de uma medição de pCO₂ com equilibrador. Os dados dentro do retângulo preto são referentes aos dois últimos minutos de medição e a média desses valores é usada como sendo a concentração de equilíbrio e para o cálculo do t_{90} .

4.1 RESULTADO DAS MEDIÇÕES EM LABORATÓRIO

Nesta seção estão apresentados os experimentos de laboratório com objetivo de verificar o funcionamento do equipamento em condições controladas. Foram feitas 27 medições ao longo de dois dias. Os resultados foram comparados com a Lei de Henry (Equação 2.9) e apresentados na Figura 29.

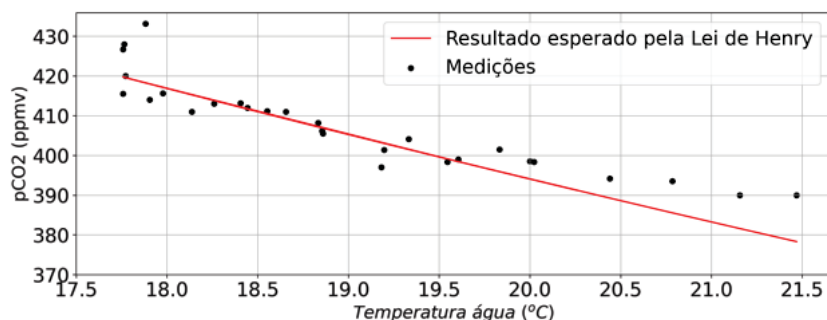


Figura 29 – Resultados das medições de $p\text{CO}_2$ medido em água com o equilibrador em relação a temperatura da água (pontos pretos) e o resultado esperado considerando a lei de Henry (reta vermelha).

Também foi realizado teste com adição de gelo e com o aquecimento da água para situações mais extremas (entre 10 e 30°C), os resultados encontram-se na Figura 30.

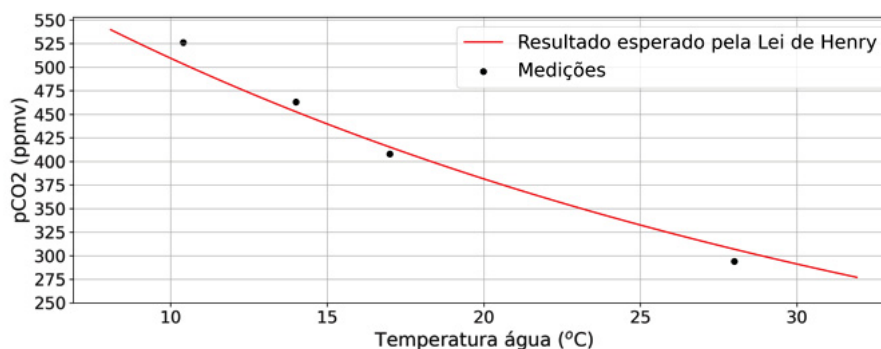


Figura 30 – Resultados das medições de $p\text{CO}_2$ medido em água com aquecimento e resfriamento brusco. Os pontos pretos são as medições do equilibrador e a reta vermelha os resultados esperados considerando a lei de Henry.

As medidas mostram que o equipamento é capaz identificar as variações de concentração em diferentes temperaturas, apresentando resultado condizente com o calculado pela Lei de Henry. As maiores diferenças foram na faixa de 10ppmv e ocorreram nos extremos de temperatura para o monitoramento em condições controladas, enquanto para as condições de aquecimento e resfriamento brusco da água o maior erro foi de 20ppmv. Para o cálculo desses resultados foi utilizada a concentração de CO_2 atmosférico como constante devido à falta de um segundo sensor de CO_2 .

O monitoramento do consumo foi feito em conjunto com os dados de temperatura da água, $p\text{CO}_2$, tensão e corrente. A potência média do equipamento ficou em 58W com picos de 66W, o que representa uma diminuição de no mínimo 91,7% do consumo quando se comparado ao sistema desenvolvido por Yoon et al. (2016).

Foi calculado o tempo necessário para se atingir 90% (t_{90}) da faixa de variação da $p\text{CO}_2$, para fins de comparação com os modelos de equilibradores *marble* encontrados na literatura. O resultado médio foi de 60 segundos, o que representa uma diminuição do tempo de equilíbrio de 30% quando comparado com os resultados de Frankignoulle et al. (2001) e 50% com o estudo de Yoon et al. (2016). Quando comparado com sensores do tipo membrana, o ganho de tempo é ainda mais expressivo, pois os mesmos necessitam de cerca de 900 segundos (YOON et al., 2016). O tempo médio relativamente baixo para o equilíbrio se deu por conta da concentração de $p\text{CO}_2$ medida ser muito próxima da concentração de CO_2 dentro do equilibrador. Em situações extremas, quando a concentração do CO_2 na câmara do equilibrador estava muito distante da condição de equilíbrio, o tempo chegou a 190 segundos.

4.2 RESULTADO DAS MEDIÇÕES

Em conjunto com as medições do equilibrador, foram feitas as titulações de alcalinidade. Os resultados são apresentados na Figura 31 e Tabela 2.

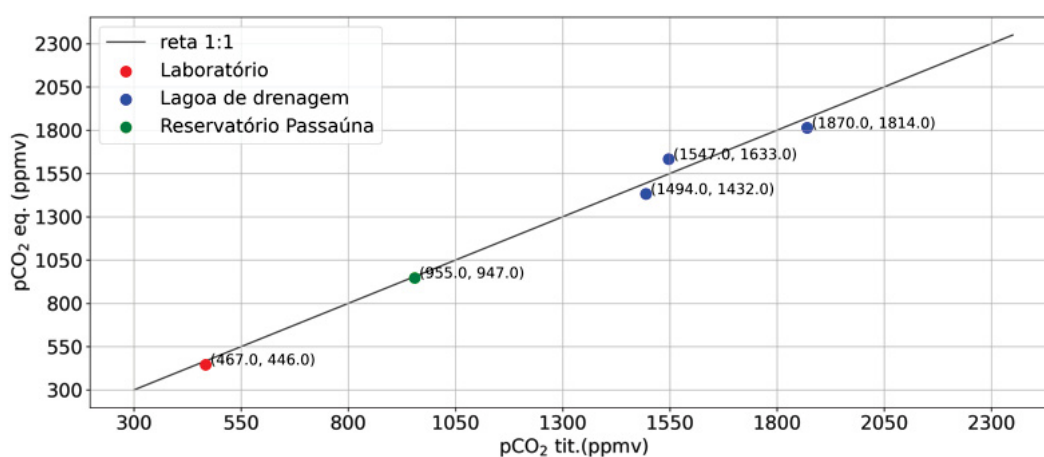


Figura 31 – Resultados monitoramento com equilibrador e titulação de alcalinidade.

Tabela 2 – Tabela com os erros entre a titulação e os resultados obtidos com o equilibrador para os três locais de medição.

Local de medição	Erro (%)
Laboratório	4,5
Reservatório Passaúna	<1,0
	4,2
Lagoa de drenagem	5,5
	3,0

Os maiores erros foram abaixo de 6%, tais erros estão associados a precisão do sensor além dos erros do método químico. [Yoon et al. \(2016\)](#) encontraram erros na faixa de 6,2% a 3% em seu equilibrador *marble* usando um sensor LI-820 que possui um erro abaixo de <3% da medição, o que indica que os resultados do equilibrador desenvolvido estão dentro do esperado. Os resultados foram bem positivos quando se comparados com [Cotovicz et al. \(2016\)](#), que relataram erros de 10% nas faixas até 2000ppmv devido as estimativas levarem em conta apenas a influência do pH na determinação de pCO₂, desconsiderando a determinação da concentração de CaCO₃.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um equilibrador *marble* para medição de CO₂ dissolvido em água, capaz de quantificar concentrações de gás carbônico (em ppmv) com certa confiabilidade. O sistema foi projetado para ser controlado pela plataforma Arduino e com o monitoramento dos dados de temperatura da água, corrente consumida e medição da concentração de CO₂ em equilíbrio.

O desenvolvimento usou como base dados da literatura como referência para os parâmetros que mais influenciam no funcionamento do equilibrador. Além de constantes ajustes do sistema devido a problemas relacionados a umidade, pressão e exposição em ambiente externo, a correção desses erros possibilitaram a diminuição do erro do sensor em até 77%.

As medições do equipamento em comparação com o método químico apresentaram erros abaixo de 5,5%, enquanto as medições em comparação com a teoria apresentaram erros abaixo de 4% algo que era esperado devido ao próprio erro do sensor e de acordo com os resultados encontrados na literatura.

O tempo de equilíbrio em laboratório ficou estável e abaixo de 60 segundos (t_{90}), representando uma melhora de 30% no tempo de resposta do equipamento quando comparado com os dados da literatura. O dimensionamento adequado do sistema de bombeamento também garantiu um baixo consumo energético de 57,5W o que comparativamente com os dados encontrados na literatura representa uma redução de 91,7% no consumo. O baixo custo de todo o conjunto (Apêndice C) possibilitou uma redução de 79,05% do custo do equilibrador desenvolvido comparado com um equilibrador comercial, e ainda ficando mais barato que os equipamentos de uso manual e sem aplicação para medições contínuas.

Contudo, ainda existem melhorias que podem ser feitas. Utilizando da mistura entre os projetos de outros modelos de equilibrador para diminuir o tempo de equilíbrio, resultou-se na diminuição do consumo energético e melhoria na portabilidade do equipamento. A utilização de um segundo sensor para o monitoramento da concentração do CO₂ atmosférico auxiliaria na validação dos resultados, além da realização de uma calibração do sensor por meio de inter comparação com um sensor de referência e correções com dados de temperatura e umidade relativa. Também é aconselhável a troca do sensor SCT013 para medição da corrente pois o mesmo pode estar superestimando o consumo do equipamento devido a ampla faixa de funcionamento do sensor.

6 REFERÊNCIAS

ANDEL, T. H. van. Houghton, J. 1997. global warming. the complete briefing, 2nd ed. xv 251 pp. cambridge, new york, port chester, melbourne, sydney: Cambridge university press. price £35.00 (hard covers), £12.95 (paperback). isbn 0 521 62089 9; 0 521 62932 2 (pb). *Geological Magazine*, Cambridge University Press, v. 135, n. 6, p. 819–842, 1998.

ANGELL, W. P. E. e J. K. On the relation between atmospheric CO₂ and equatorial sea-surface temperature. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, Stockholm University Press, v. 39, n. 1-2, p. 171–183, jan. 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.3402/tellusb.v39i1-2.15335>><https://doi.org/10.3402/tellusb.v39i1-2.15335>.

ARRHENIUS, S.; HOLDEN, E. S. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the earth. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, [University of Chicago Press, Astronomical Society of the Pacific], v. 9, n. 54, p. 14–24, 1897. ISSN 00046280, 15383873. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/40670917>><http://www.jstor.org/stable/40670917>.

ATKINS, P. *Físico-Química*. [S.l.]: LTC, 2004.

BAIRD, C.; LOBO, R. M. A.; MARQUES, C. L. C. *Química Ambiental*. [S.l.]: Bookman, 2002.

BAKKER, D. C.; PFEIL, B.; LANDA, C. S.; METZL, N.; O'BRIEN, K. M.; OLSEN, A.; SMITH, K.; COSCA, C.; HARASAWA, S.; JONES, S. D. et al. A multi-decade record of high-quality CO₂ data in version 3 of the surface ocean CO₂ atlas (socat). *Earth System Science Data*, Copernicus GmbH, v. 8, n. 2, p. 383–413, 2016.

BARRY R.; CHORLEY, R. *Atmosfera, tempo e clima*. [S.l.]: Bookman, 2013.

BASTVIKEN, D.; TRANVIK, L. J.; DOWNING, J. A.; CRILL, P. M.; ENRICH-PRAST, A. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 331, n. 6013, p. 50–50, jan. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1196808>><https://doi.org/10.1126/science.1196808>.

BATTIN, T. J.; LUYSSAERT, S.; KAPLAN, L. A.; AUFDENKAMPE, A. K.; RICHTER, A.; TRANVIK, L. J. The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 9, p. 598–600, set. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ngeo618>><https://doi.org/10.1038/ngeo618>.

BORGES, A.; ABRIL, G. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. In: *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Elsevier, 2011. p. 119–161. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374711-2.00504-0>><https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374711-2.00504-0>.

BROWN, S.; GOULSBRA, C.; EVANS, M.; HEATH, T.; SHUTTLEWORTH, E. Low cost CO₂ sensing: A simple microcontroller approach with calibration and field use. *HardwareX*, Elsevier BV, v. 8, p. e00136, out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ohx.2020.e00136>><https://doi.org/10.1016/j.ohx.2020.e00136>.

- BUTMAN, D.; RAYMOND, P. A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the united states. *Nature Geoscience*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 12, p. 839–842, out. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ngeo1294>><https://doi.org/10.1038/ngeo1294>.
- BYRNE, R. H.; DEGRANDPRE, M. D.; SHORT, R. T.; MARTZ, T. R.; MERLIVAT, L.; MCNEIL, C.; SAYLES, F. L.; BELL, R.; FIETZEK, P. Sensors and systems for in situ observations of marine carbon dioxide system variables. In: *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society, Venice, Italy, 21-25 September 2009*. [S.l.]: OceanObs'09, 2010. v. 2, p. 8.
- COLE, J. J.; BADE, D. L.; BASTVIKEN, D.; PACE, M. L.; BOGERT, M. V. de. Multiple approaches to estimating air-water gas exchange in small lakes. *Limnology and Oceanography: Methods*, Wiley, v. 8, n. 6, p. 285–293, jun 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.4319%2Fflom.2010.8.285>><https://doi.org/10.4319%2Fflom.2010.8.285>.
- COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T.; CARACO, N. F.; MCDOWELL, W. H.; TRANVIK, L. J.; STRIEGL, R. G.; DUARTE, C. M.; KORTELAJAINEN, P.; DOWNING, J. A.; MIDDELBURG, J. J.; AL. et. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, v. 10, n. 1, p. 172–185, 2007.
- COTOVICZ, L. C.; LIBARDONI, B.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B.; ABRIL, G. Comparações entre medições em tempo real da pCO₂ aquática com estimativas indiretas em dois estuários tropicais contrastantes: o estuário eutrofizado da baía de Guanabara (RJ) e o estuário oligotrófico do rio São Francisco (AL). *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), ago. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160145>><https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160145>.
- COTOVICZ, L. C.; VIDAL, L. O.; REZENDE, C. E. de; BERNARDES, M. C.; KNOPPERS, B. A.; SOBRINHO, R. L.; CARDOSO, R. P.; MUNIZ, M.; ANJOS, R. M. dos; BIEHLER, A.; ABRIL, G. Carbon dioxide sources and sinks in the delta of the Paraíba do Sul river (southeastern Brazil) modulated by carbonate thermodynamics, gas exchange and ecosystem metabolism during estuarine mixing. *Marine Chemistry*, Elsevier BV, v. 226, p. 103869, out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103869>><https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103869>.
- CPTEC. CPTEC, 2022. Disponível em: <<https://www.cptec.inpe.br/glossario.shtml>><https://www.cptec.inpe.br/glossario.shtml>.
- CRUTZEN, W. S. e P. J. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climatic Change*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 3, p. 207–247, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf00137988>><https://doi.org/10.1007/bf00137988>.
- DEGRANDPRE, M.; HAMMAR, T.; SMITH, S.; SAYLES, F. In situ measurements of seawater pCO₂. *Limnology and oceanography*, Wiley Online Library, v. 40, n. 5, p. 969–975, 1995.
- DICKSON, A. G.; SABINE, C. L.; CHRISTIAN, J. R. *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*. [S.l.]: North Pacific Marine Science Organization, 2007.

- DOWNING, J. A.; PRAIRIE, Y. T.; COLE, J. J.; DUARTE, C. M.; TRANVIK, L. J.; STRIEGL, R. G.; MCDOWELL, W. H.; KORTELAINE, P.; CARACO, N. F.; MELACK, J. M.; MIDDELBURG, J. J. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnology and Oceanography*, v. 51, n. 5, p. 2388–2397, 2006. Disponível em: <<https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.4319/lo.2006.51.5-.2388>><https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.4319/lo.2006.51.5.2388>.
- DUCHEMIN, E.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; CHAMBERLAND, A. Production of the greenhouse gases ch₄ and co₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochemical Cycles*, Wiley Online Library, v. 9, n. 4, p. 529–540, 1995.
- EPA. Environmental Protection Agency, 2022. Disponível em: <<https://www.epa.gov/climate-change>><https://www.epa.gov/climate-change>.
- ESCÓRCIO, C. R. Utilização do software phet simulation como ferramenta de incremento no ensino do tema propriedade dos gases. UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2018.
- FEARNSIDE, P. M. As hidrelétricas de belo monte e altamira (babaquara) como fontes de gases de efeito estufa. *Novos Cadernos NAEA*, Universidade Federal do Para, v. 12, n. 2, dez. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.5801/ncn.v12i2-.315>><https://doi.org/10.5801/ncn.v12i2.315>.
- FIETZEK, P.; FIEDLER, B.; STEINHOFF, T.; KÖRTZINGER, A. In situ quality assessment of a novel underwater pco₂ sensor based on membrane equilibration and ndir spectrometry. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, American Meteorological Society, v. 31, n. 1, p. 181–196, 2014.
- FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A.; BIONDO, R. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments. *Water Research*, Elsevier BV, v. 35, n. 5, p. 1344–1347, abr. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00369-9](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00369-9)>[https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00369-9](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00369-9).
- FROTA, E. B.; VASCONCELOS, N. M. S. d. Química ambiental. *Fortaleza-CE: edUECE*, 2019.
- FUMIÃ, H. F.; SILVA, S. L. L. da. Fourier revisitado: um modelo simplificado para o efeito estufa. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, FapUNIFESP (SciELO), v. 44, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2021-0103>><https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2021-0103>.
- GAO, X.-L. Y. e Q.-X. Contributions of natural systems and human activity to greenhouse gas emissions. *Advances in Climate Change Research*, Elsevier BV, v. 9, n. 4, p. 243–252, dez. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.accre.2018.12-.003>><https://doi.org/10.1016/j.accre.2018.12.003>.
- GASPAR, F. L.; PINHEIRO, B. R.; NORIEGA, C. E. D.; ARAUJO, M.; LEFÈVRE, N.; MONTES, M. de J. F. Alkalinity, inorganic carbon and CO₂ flux variability during extreme rainfall years (2010-2011) in two polluted tropical estuaries NE brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, FapUNIFESP (SciELO), v. 66, n. 1, p. 115–130, mar. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1679-87592018149406601>><https://doi.org/10.1590/s1679-87592018149406601>.

- GRIFFITH, D. R.; RAYMOND, P. A. Multiple-source heterotrophy fueled by aged organic carbon in an urbanized estuary. *Marine Chemistry*, Elsevier BV, v. 124, n. 1-4, p. 14–22, mar. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.11.003>><https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.11.003>.
- GUANTER, L.; FRANKENBERG, C.; DUDHIA, A.; LEWIS, P. E.; GÓMEZ-DANS, J.; KUZE, A.; SUTO, H.; GRAINGER, R. G. Retrieval and global assessment of terrestrial chlorophyll fluorescence from gosat space measurements. *Remote Sensing of Environment*, Elsevier, v. 121, p. 236–251, 2012.
- GUIMARÃES, C. C.; DORN, R. C. Efeito estufa usando material alternativo. *Química Nova na Escola*, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), v. 37, n. 2, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0104-8899.20150033>><https://doi.org/10.5935/0104-8899.20150033>.
- HENRY, W. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, The Royal Society, v. 93, p. 29–274, dez. 1803. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>><https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>.
- HONEYCUTT, W. T.; LEY, M. T.; MATERER, N. F. Precision and limits of detection for selected commercially available, low-cost carbon dioxide and methane gas sensors. *Sensors*, MDPI AG, v. 19, n. 14, p. 3157, jul. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/s19143157>><https://doi.org/10.3390/s19143157>.
- HUNT, C. W.; SNYDER, L.; SALISBURY, J. E.; VANDEMARK, D.; MCDOWELL, W. H. SIPCO2: A simple, inexpensive surface water pCO₂/subsensar. *Limnology and Oceanography: Methods*, Wiley, v. 15, n. 3, p. 291–301, jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/lom3.10157>><https://doi.org/10.1002/lom3.10157>.
- IPCC. *Climate Change: The IPCC Scientific Basis*. WMO/UNEP, Cambridge University Press, Cambridge, U. K. 2022.
- JHA, R. K. Non-dispersive infrared gas sensing technology: A review. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, 2021.
- JUNGES, A. L.; BÜHLER, A. J.; MASSONI, N. T.; SIEBENEICHLER, Á. F. S. O “efeito estufa” na sala de aula: um experimento de baixo custo para demonstrar a absorção de radiação infravermelha por gases estufa como o dióxido de carbono. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), v. 37, n. 2, p. 849–864, ago. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5007/2175-7941-2020v37n2p849>><https://doi.org/10.5007/2175-7941-2020v37n2p849>.
- KAUR, J.; ADAMCHUK, V.; WHALEN, J.; ISMAIL, A. Development of an NDIR CO₂ sensor-based system for assessing soil toxicity using substrate-induced respiration. *Sensors*, MDPI AG, v. 15, n. 3, p. 4734–4748, fev. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/s150304734>><https://doi.org/10.3390/s150304734>.
- KEELING, C. D.; RAKESTRAW, N. W.; WATERMAN, L. S. Carbon dioxide in surface waters of the pacific ocean: 1. measurements of the distribution. *Journal of Geophysical Research*, American Geophysical Union (AGU), v. 70, n. 24, p. 6087–6097, dez. 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1029/jz070i024p06087>><https://doi.org/10.1029/jz070i024p06087>.

- KELLY, C. A.; RUDD, J. W.; LOUIS, V. L. S.; MOORE, T. Turning attention to reservoir surfaces, a neglected area in greenhouse studies. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, Wiley Online Library, v. 75, n. 29, p. 332–333, 1994.
- KIEHL, J. T.; TRENBERTH, K. E. Earth's annual global mean energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, American Meteorological Society, v. 78, n. 2, p. 197–208, fev. 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1997\)078<0197:eagmeb>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1997)078<0197:eagmeb>2.0.co;2)>[https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1997\)078<0197:eagmeb>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1997)078<0197:eagmeb>2.0.co;2).
- KIM, J.; YI, S. Effects of temperature and humidity on ndir co 2 gas sensor. *Journal of Sensor Science and Technology*, The Korean Sensors Society, v. 26, n. 3, p. 179–185, 2017.
- KOSCHORRECK, M.; PRAIRIE, Y. T.; KIM, J.; MARCÉ, R. Technical note: CO₂ is not like CH₄ – limits of and corrections to the headspace method to analyse CO₂ in fresh water. *Biogeosciences*, Copernicus GmbH, v. 18, n. 5, p. 1619–1627, mar. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/bg-18-1619-2021>><https://doi.org/10.5194/bg-18-1619-2021>.
- LAPA, K. R.; CONTRERA, R. C.; GARBOSSA, L. H. P.; BÓRIA, J.; SCHALCH, V.; SOUZA, M. P. de. Impactos ambientais relacionados com a geração de gás metano por fontes antropogênicas-destaque para aterros sanitários. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL*. [S.l.: s.n.], 2004. v. 1, p. 3–4.
- LIMA, M. de F.; ELOY, N. B.; SIQUEIRA, J. A. B. de; INZÉ, D.; HEMERLY, A. S.; FERREIRA, P. C. G. Molecular mechanisms of biomass increase in plants. *Biotechnology Research and Innovation*, Editora Cubo, v. 1, n. 1, p. 14–25, jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biori.2017.08-001>><https://doi.org/10.1016/j.biori.2017.08-001>.
- LOUIS, V. L. S.; KELLY, C. A.; DUCHEMIN, É.; RUDD, J. W. M.; ROSENBERG, D. M. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate. *BioScience*, Oxford University Press (OUP), v. 50, n. 9, p. 766, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2000\)050\[0766:rsasog\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2000)050[0766:rsasog]2.0.co;2)>[https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2000\)050\[0766:rsasog\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2000)050[0766:rsasog]2.0.co;2).
- LOWER, S. K. Carbonate equilibria in natural waters. *Simon Fraser University*, v. 544, 1999.
- MANNICH, M. Estimativa de emissões de gases de efeito estufa em reservatórios e lagos. 2013.
- MARTIN, C. R.; ZENG, N.; KARION, A.; DICKERSON, R. R.; REN, X.; TURPIE, B. N.; WEBER, K. J. Evaluation and environmental correction of ambient CO₂ measurements from a low-cost NDIR sensor. *Atmospheric Measurement Techniques*, Copernicus GmbH, v. 10, n. 7, p. 2383–2395, jul. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/amt-10-2383-2017>><https://doi.org/10.5194/amt-10-2383-2017>.

- MCKENNA, S.; MCGILLIS, W. The role of free-surface turbulence and surfactants in air–water gas transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier BV, v. 47, n. 3, p. 539–553, jan. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.06.001>><https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.06.001>.
- MERKEL, T.; BONDAR, V.; NAGAI, K.; FREEMAN, B.; PINNAU, I. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley Online Library, v. 38, n. 3, p. 415–434, 2000.
- MILLER, A. W.; REYNOLDS, A. C.; MINTON, M. S. A spherical falling film gas-liquid equilibrator for rapid and continuous measurements of CO₂ and other trace gases. *PLOS ONE*, Public Library of Science (PLOS), v. 14, n. 9, p. e0222303, set. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0222303>><https://doi.org/10.1371/journal.pone.0222303>.
- MILLERO, F. J. *Chemical oceanography*. [S.l.]: CRC press, 2005. v. 30.
- MINER, G. Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Water Works Association. Journal*, American Water Works Association, v. 98, n. 1, p. 130, 2006.
- MUCCIARONE, D. A.; DUNBAR, R. B. Automated multiport flow-through water pumping and sampling system. *HardwareX*, Elsevier BV, v. 8, p. e00147, out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ohx.2020.e00147>><https://doi.org/10.1016/j.ohx.2020.e00147>.
- NOAA. *Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases*. 2022. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/data.html>><https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/data.html>.
- PETIT, J. R.; JOUZEL, J.; RAYNAUD, D.; BARKOV, N. I.; BARNOLA, J.-M.; BASILE, I.; BENDER, M.; CHAPPELLAZ, J.; DAVIS, M.; DELAYGUE, G.; DELMOTTE, M.; KOTLYAKOV, V. M.; LEGRAND, M.; LIPENKOV, V. Y.; LORUIS, C.; PÉPIN, L.; RITZ, C.; SALTZMAN, E.; STIEVENARD, M. Climate and atmospheric history of the past 420, 000 years from the vostok ice core, antarctica. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 399, n. 6735, p. 429–436, jun. 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/20859>><https://doi.org/10.1038/20859>.
- PILLA, L. *Físico-química I: termodinâmica química e equilíbrio químico*. [S.l.]: Editora da UFRGS, 2006.
- PINA, A. P.; SILVA, L. F.; JÚNIOR, Z. T. O. Mudanças climáticas: reflexões para subsidiar esta discussão em aulas de física doi: 10.5007/2175-7941.2010v27n3p449. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), v. 27, n. 3, mar. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.5007/2175-7941.2010v27n3p449>><https://doi.org/10.5007/2175-7941.2010v27n3p449>.
- PIROLA, J. V. F.; ANDRIGHETTO, C. Técnicas e tecnologias de mitigação de gases na produção animal. *Caderno de Ciências Agrárias*, v. 14, p. 1–8, out. 2022. Disponível em: <<https://periodicos.ufmg.br/index.php/ccaufmg/article/view/40748>><https://periodicos.ufmg.br/index.php/ccaufmg/article/view/40748>.

- ROCHA, C. H. E. D. *MONITORAMENTO IN SITU DO FLUXO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM RESERVATÓRIOS HIDRELÉTRICOS NO BRASIL: O CASO DO APM MANSO*. (Doctoral dissertation) — UFRJ, 2009.
- RODRÍGUEZ, D. C.; PEÑUELA, G. A. Estimation of greenhouse gas emissions of a tropical reservoir in colombia. *Journal of Water and Climate Change*, IWA Publishing, v. 13, n. 2, p. 872–888, jan. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.2166/wcc.2022-.330>><https://doi.org/10.2166/wcc.2022.330>.
- ROGALSKI, A.; CHRZANOWSKI, K. Infrared devices and techniques. *Optoelectronics Review*, SIGMA NOT LTD, v. 10, n. 2, p. 111–136, 2002.
- RUDD, J. Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? *Ambio*, 1993.
- RUDD, J. W.; HECKY, R.; HARRIS, R.; KELLY, C. Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases. *Ambio*, v. 22, n. 4, p. 246–248, 1993.
- SANDER, R.; ACREE, W. E.; VISSCHER, A. D.; SCHWARTZ, S. E.; WALLINGTON, T. J. Henry's law constants (IUPAC recommendations 2021). *Pure and Applied Chemistry*, Walter de Gruyter GmbH, v. 94, n. 1, p. 71–85, dez. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2020-0302>><https://doi.org/10.1515/pac-2020-0302>.
- SANTOS, E. O. dos; ROSA, L. P.; SANTOS, M. A. dos. Técnicas de medida e análise de gases de efeito estufa em reservatórios hidrelétricos brasileiros. 2002.
- SANTOS, I. R.; MAHER, D. T.; EYRE, B. D. Coupling automated radon and carbon dioxide measurements in coastal waters. *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society (ACS), v. 46, n. 14, p. 7685–7691, jun. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es301961b>><https://doi.org/10.1021/es301961b>.
- SCHMINCKE, H.-U.; BEHNCKE, B.; GRASSO, M.; RAFFI, S. Evolution of the northwestern iblean mountains, sicily: uplift, plicocene/pleistocene sea-level changes, paleoenvironment, and volcanism. *Geologische Rundschau*, Springer Science and Business Media LLC, v. 86, n. 3, p. 637–669, out. 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s005310050169>><https://doi.org/10.1007/s005310050169>.
- SCHNEIDER, B.; KREMLING, K.; DUINKER, J. Co₂ partial pressure in northeast atlantic and adjacent shelf waters: Processes and seasonal variability. *Journal of Marine Systems*, v. 3, n. 6, p. 453–463, 1992. ISSN 0924-7963. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924796392900162>><https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924796392900162>.
- SCHUSTER, U.; HANNIDES, A.; MINTROP, L.; KÖRTZINGER, A. Sensors and instruments for oceanic dissolved carbon measurements. *Ocean Science*, Copernicus GmbH, v. 5, n. 4, p. 547–558, 2009.
- SEVERINGHAUS, J. W.; BRADLEY, A. F. Electrodes for blood po₂ and pco₂ determination. *Journal of applied physiology*, v. 13, n. 3, p. 515–520, 1958.

- SIGNORINI, S. R.; MANNINO, A.; NAJJAR, R. G.; FRIEDRICH, M. A. M.; CAI, W.-J.; SALISBURY, J.; WANG, Z. A.; THOMAS, H.; SHADWICK, E. Surface ocean ip/i CO₂/sub seasonality and sea-air CO₂/sub flux estimates for the north american east coast. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, American Geophysical Union (AGU), v. 118, n. 10, p. 5439–5460, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jgrc.20369>><https://doi.org/10.1002/jgrc.20369>.
- SILVA, L. A.; CARVALHO, L. S.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. d. P.; ANDRADE, J. B. d. Solubilidade e reatividade de gases. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 40, p. 824–832, 2017.
- SNOEYINK, V.; JENKINS, D. *Water Chemistry*. Wiley, 1980. (Spe Monographs). ISBN 9780471051961. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=mS5RAAAAMAAJ>><https://books.google.com.br/books?id=mS5RAAAAMAAJ>.
- SOLOMONS, T. W. G. In: _____. *Química Orgânica 2*. [S.l.]: LTC, 2006. p. 556.
- STOKOWSKI, M.; MAKUCH, P.; RUTKOWSKI, K.; WICHOROWSKI, M.; KULIŃSKI, K. A system for the determination of surface water pCO₂ in a highly variable environment, exemplified in the southern baltic sea. *Oceanologia*, Elsevier BV, v. 63, n. 2, p. 276–282, abr. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.oceano.2021.01.001>><https://doi.org/10.1016/j.oceano.2021.01.001>.
- STOW, R.; RANDALL, B. Electrical measurement of the pco₂ of blood. In: AMER PHYSIOLOGICAL SOC 9650 ROCKVILLE PIKE, BETHESDA, MD 20814. *American Journal of Physiology*. [S.l.], 1954. v. 179, n. 3, p. 678–678.
- SZIKSZAY, M. Geoquímica das águas. *Boletim IG-USP. Série Didática*, n. 5, p. 1–166, 1993.
- TAKAHASHI, T. Carbon dioxide in the atmosphere and in atlantic ocean water. *Journal of Geophysical Research*, Wiley Online Library, v. 66, n. 2, p. 477–494, 1961.
- TAKAHASHI, T. Carbon dioxide in the atmosphere and in atlantic ocean water. *Journal of Geophysical Research*, American Geophysical Union (AGU), v. 66, n. 2, p. 477, 1961. Disponível em: <<https://doi.org/10.1029/jz066i002p00477>><https://doi.org/10.1029/jz066i002p00477>.
- TRENBERTH, T. R. K. e K. E. Modern global climate change. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 302, n. 5651, p. 1719–1723, dez. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1090228>><https://doi.org/10.1126/science.1090228>.
- TYNDALL, J. Note on the transmission of radiant heat through gaseous bodies. *Proceedings of the Royal Society of London*, Royal Society, v. 10, p. 37–39, 1859. ISSN 03701662. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/111604>><http://www.jstor.org/stable/111604>.
- UNFCCC. *The Kyoto Protocol - Status of Ratification*. 1998. Disponível em: <<http://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol/status-of-ratification>><http://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol/status-of-ratification>.

- VAREJÃO, S. M. A. *Meteorologia e Climatologia*. [S.l.]: IINMET, 2001.
- WANG, G.; XIA, X.; LIU, S.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; WANG, J.; XI, N.; ZHANG, Q. Intense methane ebullition from urban inland waters and its significant contribution to greenhouse gas emissions. *Water Research*, Elsevier BV, v. 189, p. 116654, fev. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116654>><https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116654>.
- WEBB, J. R.; MAHER, D. T.; SANTOS, I. R. Automated, in situ measurements of dissolved CO₂, CH₄, and ¹³C values using cavity enhanced laser absorption spectrometry : Comparing response times of fair – water equilibrators. *Limnology and Oceanography: Methods*, Wiley, v. 14, n. 5, p.323 – 337, mar.2016. Disponível em : <<https://doi.org/10.1002/lom3.10092>><https://doi.org/10.1002/lom3.10092>.
- WEISS, R. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, Elsevier BV, v. 2, n. 3, p. 203–215, nov. 1974. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)>[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2).
- WIEGLEB, G. Life science. In: *Gasmestechnik in Theorie und Praxis*. [S.l.]: Springer, 2022. p. 1085–1172.
- WILLIAMS, D. R. *Earth Fact Sheet*. 2021. Disponível em: <<https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>><https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>.
- WONG, J. Y.; ANDERSON, R. L. *Non-dispersive Infrared gas measurement*. [S.l.]: Lulu.com, 2012.
- WOOSLEY, R. J. Evaluation of the temperature dependence of dissociation constants for the marine carbon system using pH and certified reference materials. *Marine Chemistry*, Elsevier BV, v. 229, p. 103914, fev. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103914>><https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103914>.
- YASUDA, T.; YONEMURA, S.; TANI, A. Comparison of the characteristics of small commercial NDIR CO₂ sensor models and development of a portable CO₂ measurement device. *Sensors*, MDPI AG, v. 12, n. 3, p. 3641–3655, mar. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/s120303641>><https://doi.org/10.3390/s120303641>.
- YOON, T. K.; JIN, H.; OH, N.-H.; PARK, J.-H. Technical note: Applying equilibration systems to continuous measurements of CO₂ in inland waters. Copernicus GmbH, fev. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/bg-2016-54>><https://doi.org/10.5194/bg-2016-54>.
- ZAPALAC, G. Simulation of a convectively-cooled unventilated greenhouse. *Computers and Electronics in Agriculture*, Elsevier BV, v. 193, p. 106563, fev. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compag.2021.106563>><https://doi.org/10.1016/j.compag.2021.106563>.

ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2001.

APÊNDICE A – PLACA DE CIR- CUITO IMPRESSO

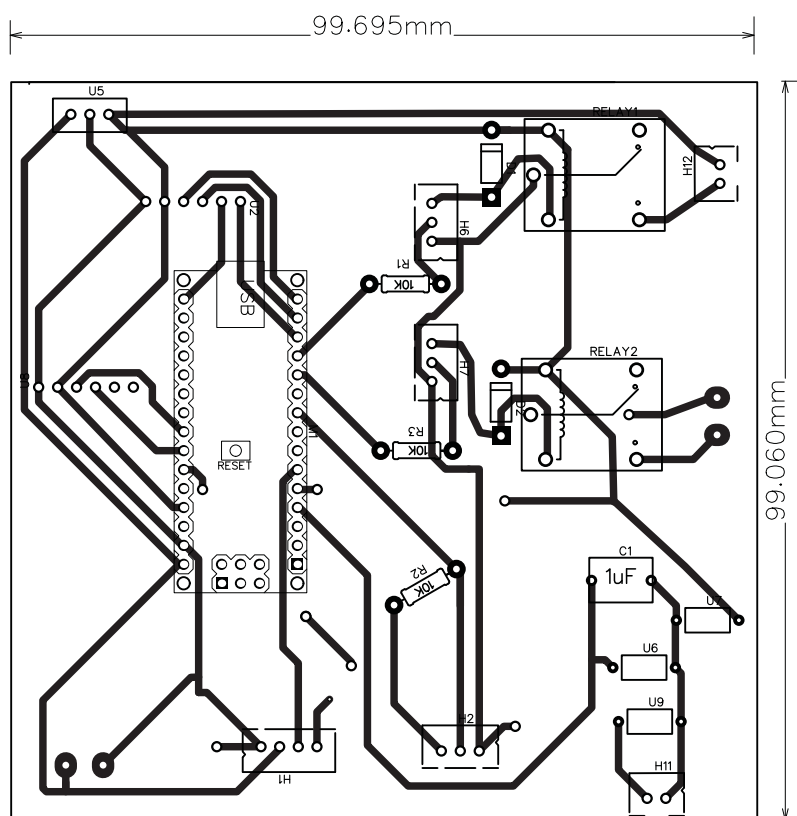


Figura 32 – Vista inferior da placa de circuito impresso.

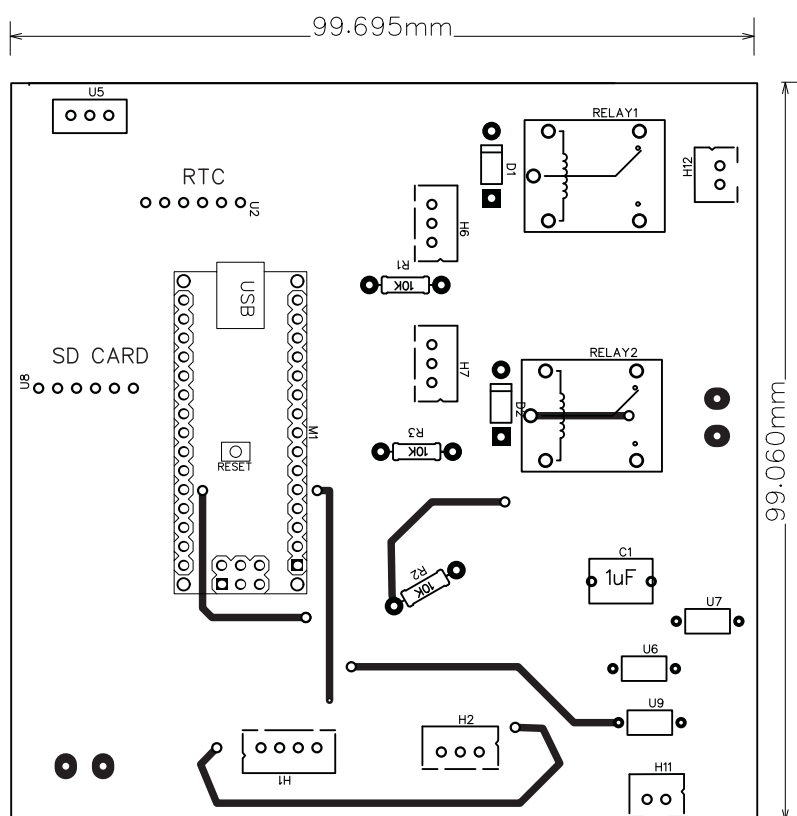
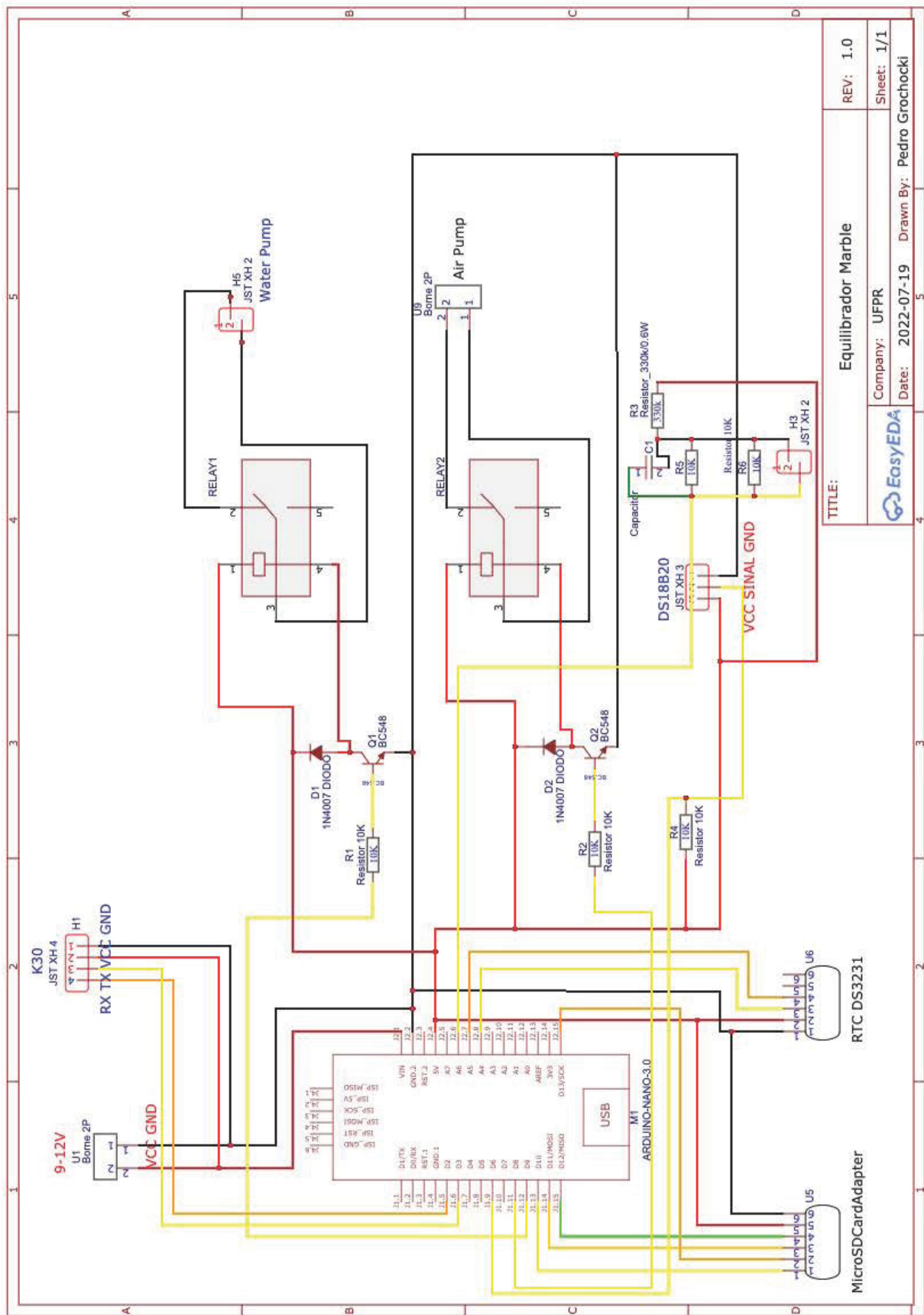


Figura 33 – Vista superior da placa de circuito impresso.



TITLE: Equilibrador Marble		REV: 1.0
Company: UFPR		Sheet: 1/1
Date: 2022-07-19		Drawn By: Pedro Grochocki

Tabela 3 – Desenho esquemático do circuito.

APÊNDICE B – CÓDIGOS

B.1 PROGRAMA PARA O EQUILIBRADOR

Listagem 1: Equilibrador.ino:

```
#include <SD.h> //Biblioteca para cartao SD
#include <DallasTemperature.h> //Biblioteca para sensor de temperatura da
#include <SoftwareSerial.h> //Biblioteca para monitor serial
#include <Wire.h> //Biblioteca para protocolo I2C
#include <DS3231.h> //Biblioteca para DS3231
#include "EmonLib.h" //Biblioteca para sensor de corrente
/*****/
//RTCDateTime datahora; //Criacao do objeto do tipo RTCDateTime
EnergyMonitor SCT013; //Criacao do objeto do tipo SCT013
/*****/
#define dados 2
#define FILE_BASE_NAME "Data"
DS3231 rtc;
RTCDateTime datahora;
#include "SoftwareSerial.h" //Pinos RX e TX
#define ONE_WIRE_BUS 7 //Sensor de temperatura na porta D6
const int RelePin1 = 9; //Modulo rele na porta D9
const int RelePin2 = 8; //Modulo rele na porta D8
int pinSCT = A0; //Pino analogico conectado ao SCT-013
/*****/
OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS);
DallasTemperature sensors(&oneWire); //Leitura dos dados de temperatura
SoftwareSerial K_30_Serial(12, 13); //Seta up a porta serial virtual
byte readCO2 [] = {0xFE, 0X44, 0X00, 0X08, 0X02, 0X9F, 0X25}; //Leitura de
byte response [] = {0,0,0,0,0,0,0}; //Resposta
int valMultiplier = 1; //Valor muda se for o sensor K33
int tensao = 12; //Tensao de alimentacao do sistema
float potencia; //Variavel flutuante para a potencia
```

```

/*****/
File file;
const uint8_t BASE_NAME_SIZE = sizeof(FILE_BASE_NAME) - 1;
char fileName[] = FILE_BASE_NAME "00.txt"; //Cria arquivo Data00.txt
const int chipSelect = 53; //Pino ligado ao CS do cartao SD
/*****/
void setup() {
  delay (2000);
  Serial.begin(9600);
  /*****/
  SCT013.current(pinSCT, 61.9195); //Inicializacao do SCT013
  rtc.begin();
  //rtc.setDateTime(__DATE__, __TIME__);
  //DateTime now = rtc.now();
  //DateTime now = rtc.now(); //CHAMADA DE FUNCAO
  /*****/
  sensors.begin(); //Inicializacao do Sensor de Temperatura da agua
  /*****/
  K_30_Serial.begin(9600);
  /*****/
  pinMode(RelePin1, OUTPUT); //Seta o pino como saida
  pinMode(RelePin2, OUTPUT); //Seta o pino como saida
  //digitalWrite(RelePin1, LOW); //Seta o pino com nivel logico baixo
  //digitalWrite(RelePin2, LOW); //Seta o pino com nivel logico baixo
  digitalWrite(RelePin1, HIGH); //Seta o pino com nivel logico cima
  digitalWrite(RelePin2, HIGH); //Seta o pino com nivel logico cima
  delay(5000); //Espera 5s para acionar
  /*****/
  //Cria arquivo novo cart o sd
  //Se existir arquivo, sera criado um novo com o nome do anterior + 1
  if (!SD.begin(chipSelect)) {
    Serial.println(F("begin failed"));
    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("Nao e possivel criar arquivo, foram criados mais
        return;
    }
}
}
/*****/
file = SD.open(fileName, FILE_WRITE);
if (!file) {
    Serial.println(F("Abertura Falhou"));
    return;
}
/*****/
// com o arquivo criado, teremos a escrita da primeira linha
Serial.print(F("Arquivo Criado: "));
file.println("Data Hora,pCO2(ppm),Temp Water(oC),Corrente (A),Potencia
Serial.println(fileName);
file.close();
/*****/
}

void loop()
{
/*****/
Serial.println("Começou...");
//O rele depende da forma de conexao, abaixo as possibilidades de setar
digitalWrite(RelePin1, LOW);        //Liga rele 1
//digitalWrite(RelePin1, HIGH);    //Liga rele 1
//digitalWrite(RelePin2, HIGH);    //Liga rele 2
digitalWrite(RelePin2, LOW);        //Liga rele 2
delay(5000); //Espera 30 segundos para comecar a leitura
/*****/
int contador = 0;
/*****/
while(contador < 150)
{
/*****/
dataehora = rtc.getDateTime();

```

```
String Data_hora;
Data_hora = String(dataehora.day)+"/" +
String(dataehora.month) +
"/"+String(dataehora.year) +
" " + String(dataehora.hour) +
":" + String(dataehora.minute)+
":" + String(dataehora.second);
Serial.print(Data_hora);
double Irms = SCT013.calcIrms(1480); //Calcula o valor da Corrente
potencia = Irms * tensao; //Calcula o valor da Potencia
//Serial.print("lendo...");
sendRequest(readCO2);
unsigned long valCO2 = getValue(response);
/*****/
Serial.print(" Co2 ppm = ");
Serial.print(valCO2);
Serial.print(" Temp Water = ");
Serial.print(sensors.getTempCByIndex(0));
Serial.print(" ");
Serial.print(" Corrente A = ");
Serial.print(Irms);
Serial.print(" ");
Serial.print(" Potencia W = ");
Serial.print(potencia);
Serial.print("\n");
/*****/
sensors.requestTemperatures();
file = SD.open(fileName, FILE_WRITE);
file.print(Data_hora);
file.print(",");
file.print(valCO2);
file.print(",");
file.print(sensors.getTempCByIndex(0));
file.print(",");
file.print(Irms);
file.print(",");
file.print(potencia);
file.println("");
file.close();
```

```

/*****/
delay (15000);
contador = contador + 1;
/*****/
}
digitalWrite (RelePin1 , HIGH); //Desliga rele 1
//digitalWrite (RelePin1 , LOW); //Desliga rele 1
//digitalWrite (RelePin2 , LOW); //Desliga rele 1
digitalWrite (RelePin2 , HIGH); //Desliga rele 2
Serial.println ("Terminou");
//delay (5000);
delay (2700000); //Espera 45 minutos para acionar
/*****/
}

void sendRequest(byte packet [])
{
//Fica enviando pedido ate ter uma resposta
while (!K_30_Serial.available ())
{
K_30_Serial.write (readCO2,7);
delay (50);
}
int timeout=0; //Setar contador de tempo
while (K_30_Serial.available () < 7 ) //Espera ate receber 7 bytes
{
timeout++;
if (timeout > 10) //Se demorar muito tem algum erro
{
//Disponibilizar o dado disponivel
while (K_30_Serial.available ())
K_30_Serial.read ();
break; // Sair e tentar de novo
}
delay (50);
}
for (int i=0; i < 7; i++)
{
response [i] = K_30_Serial.read ();
}
}

```

```
}  
}  
unsigned long getValue(byte packet[])  
{  
    //O alto valor para o byte e a 4a posicao no pacote  
    int high = packet[3];  
    //O baixo valor para o byte e a 5a posicao no pacote  
    int low = packet[4];  
    //Formula para converter para o valor de ppmv  
    unsigned long val = high*256 + low;  
    return val* valMultiplier;  
}
```

APÊNDICE C – CUSTOS

Existem no mercado sistemas de medição contínua e automática da concentração de gases dissolvidos em água. Contudo esses dispositivos ainda apresentam um alto custo (na ordem de \$50 mil), podendo ser um impeditivo para esse tipo de monitoramento.

A Tabela 4 mostra os custos envolvidos na montagem do equilibrador *marble*, considerando o custo de material em conjunto do valor das horas de trabalho.

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

Nome	Custo(\$)
K30 (sensor pCO ₂)	99,00
DS18B20 (sensor temperatura da água) ⁽¹⁾	3,55
Filtro de umidade ⁽¹⁾	10,00
PMP-0013 (micro bomba de gás) + Tubulação	304,00
Arduino Nano ⁽¹⁾	15,00
RTC (módulo relógio) ⁽¹⁾	5,90
Relê ⁽¹⁾	2,00
Bomba submersa 12V 8 L/min ⁽¹⁾	10,00
Bolas de Gude (1200 unidades) ⁽¹⁾	24,00
PVC (100mm x 1m) ⁽¹⁾	2,00
Caixa Hermética 300 X 220 X 120MM ⁽¹⁾	15,77
Materiais diversos ⁽¹⁾	88,00
Horas trabalhadas ⁽²⁾	10.421,28
Custo Total da Montagem	11.000,00
C-Sense CO2 Logger (Sonda manual)	12.138,00
Equilibrador Spray ⁽³⁾	49.748,00

⁽¹⁾ A conversão de Real para Dólar foi feita considerando a cotação de 1 Dólar a R\$ 5,05 por conversão direta.

⁽²⁾ Considerando a bolsa de R\$1500,00 em 24 meses.

⁽³⁾ Dados retirados de <https://www.generaloceanics.com/8060-pco2-measuring-system.html>.

Através da montagem com materiais mais acessíveis, foi possível desenvolver um equilibrador capaz de realizar medições contínuas de CO₂ dissolvido em água, podendo ser utilizado para medir a concentrações de outros gases trocando o sensor utilizado. A abordagem mostra-se promissora e pode ser de interesse de empresas que administram reservatórios de abastecimento público como Itaipu Binacional, Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) e Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN), além de instituições de ensino e pesquisa como as universidades públicas.